

ISSN 0044-4537

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

ТОМ

65

ВЫПУСК

6



«НАУКА»

1991

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ

ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 65

Июнь 1991

Вып. 6

Москва

«Наука»

**МАТЕРИАЛЫ V ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ
«РАДИАЦИОННЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ» ***

ФОТОРАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 535.36 : 541.15

© 1991 г.

Пацера С. В., Плаченев Б. Т.

**ПЕРВИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ
ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА**

Проведено комплексное исследование спектров наведенного поглощения и люминесценции монокристаллов AgCl и AgBr , возбужденных импульсом электронов с мощностью $0,3\text{--}15 \text{ МВт/см}^2$. На основании анализа результатов сделан вывод о том, что в образцах AgCl генерируются френкелевские дефекты за счет автолокализованных экситонов, а в AgBr — за счет экситонов как локализованных в поле примесных ионов, так и находящихся в квазистабильном автолокализованном состоянии. Рассмотрено влияние одно- и двузарядных легирующих добавок на эффективность генерации первичных продуктов радиолиза.

В настоящее время существует несколько альтернативных моделей протекания процесса радиолиза и фотолиза в галогенидах серебра [1–3]. Общим для них является идея миграции и агрегации ионов и атомов серебра. В работе [4] было показано, что атомы серебра, входящие в состав кол-

* г. Кемерово, май, 1990 г.

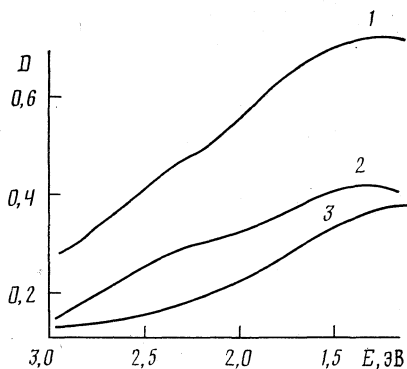


Рис. 1

Рис. 1. Спектры наведенного поглощения при 77 (1, 2) и 300 К (3) монокристаллов AgCl, измеренные через 70 нс после начала электронного импульса при плотностях возбуждения 15 (1, 3) и 1,0 МВт/см² (2)

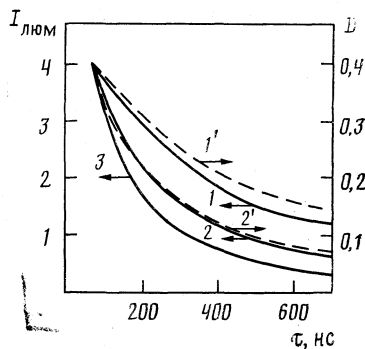


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости затухания нормированных при $\tau=70$ нс интенсивностей сигнала люминесценции при 2,5 эВ (1-3) и амплитуды наведенного поглощения при 1,7 эВ (1', 2') кристаллов AgCl при 77 К и различных значениях мощности возбуждения: 1, 1' - 0,28, 2, 2' - 0,023, 3 - 0,0062 Дж/см²

лоидов, должны образовываться не только за счет продуктов термической генерации френкелевских дефектов, но и создаваться в фото- и радиационно-стимулированных процессах. Известно [5], что одним из эффективных механизмов генерации атомов серебра является распад экситонов на френкелевскую пару дефектов. Условие такого распада — наличие процесса автолокализации и локализации экситонов на дефектах кристаллической решетки.

Данная работа посвящена исследованию первичных продуктов радиолиза в монокристаллах галогенидов серебра при различных плотностях возбуждения электронным пучком в широком интервале температур.

Спектрально-кинетические исследования проводились на импульсной установке кафедры светотехники Томского политехнического института. При возбуждении образцов применялся импульс электронов со следующими параметрами: длительность импульса $\tau=20$ нс, средняя энергия $E=300$ кэВ, мощность возбуждения на образце $P_D=0,3-15$ МВт/см². Спектры поглощения и люминесценции измерялись во временном интервале $10^{-9}-10^{-5}$ с, в области температур 80-450 К и в спектральном интервале 2,7-1,0 эВ.

Исследовались как номинально чистые монокристаллы AgHal (содержание катионных примесей менее 10^{-5} мол. %), так и кристаллы легированные ионами Eu^{2+} , In^+ , Tl^+ . Кристаллы были выращены из специально очищенного сырья по методу Стокбаргера.

На рис. 1 представлен спектр наведенного поглощения (СНП) кристалла AgCl при 77 К. Расчеты показывают, что при умеренном значении квантового выхода и сечения наведенного поглощения примесные дефекты не могут обеспечить полученную экспериментально величину оптической плотности. Нами были исследованы СНП кристаллов AgCl легированных ионами Eu^{2+} , In^+ , Tl^+ . В основном введение этих ионов в образцы не меняет общую картину СНП, что свидетельствует о фундаментальном характере этого поглощения. Кроме того, на собственную природу центров отвечающих за наведенное поглощение указывает отсутствие насы-

щения сигнала наведенного поглощения при увеличении плотности возбуждения на порядок, что подтверждает используемую в [4, 6, 7] концепцию о генерации в кристаллах AgCl френкелевских пар излучением.

На рис. 1 представлены СНП, измеренные при 77 и 300 К, при этом наблюдается уменьшение оптической плотности при повышении температуры. Известно, что стационарная концентрация продуктов (n) определяется соотношением

$$n = \Gamma \tau,$$

где Γ — скорость генерации продуктов, τ — время жизни.

При увеличении температуры время жизни τ в наших экспериментах уменьшается таким образом, что концентрация центров, отвечающих за поглощение, практически одинакова для этих температур. Аналогичная ситуация наблюдается при исследовании люминесценции. Результаты исследования температурной зависимости кинетики люминесценции [7] позволяют утверждать, что температурное тушение свечения в полосе автолокализованного экситона (АЛЭ) связано с уменьшением времени жизни АЛЭ, тогда как концентрация генерируемых излучением АЛЭ от температуры не зависит. Наблюдаемое нами уменьшение высвечиваемой светосуммы при повышении температуры связано с ростом вероятности протекания процессов безызлучательной рекомбинации АЛЭ, одним из путей которых является распад АЛЭ на пару дефектов Френкеля. В пользу непосредственной связи свечения АЛЭ и полосы наведенного поглощения свидетельствуют результаты экспериментов по зависимости затухания сигнала люминесценции и наведенного поглощения от мощности возбуждения (рис. 2). Наблюдаемая зависимость, по-видимому, связана с реализацией или большим вкладом одного из механизмов распада АЛЭ на френкелевскую пару дефектов (диссоциативный или механизм потенциального смещения [8]).

Из изложенного выше вытекает следующая схема релаксации электронных возбуждений в кристаллах AgCl: возбуждение кристалла излучением приводит к генерации экситонов; которые за времена ≤ 1 нс автолокализуются и распадаются на пару френкелевских дефектов или аннигилируют. В первом случае увеличивается концентрация (по сравнению с термодинамически равновесной) межузельных ионов серебра, которые затем по одному из механизмов фотолиза (радиолиза) участвуют в образовании агрегатов серебра, выполняющих роль центров скрытого изображения.

Аргументом в пользу именно этой схемы служит корреляция между изменением вероятности безызлучательного распада АЛЭ (которая предполагает образование френкелевских дефектов) и температурной зависимости выхода фотолиза [9]. К сожалению, в литературе не удалось найти данных о температурной зависимости выхода радиационно-стимулированной генерации френкелевских дефектов в галогенидах серебра. Но если считать (по аналогии со щелочно-галогенными кристаллами (ЩГК) [10], что процесс распада экситонов в AgCl на френкелевские дефекты идет через энергетический барьер, то все экспериментальные результаты укладываются в предложенную схему. В пользу аналогии со ЩГК свидетельствует тот экспериментальный факт, что время жизни состояния экситонов, из которого происходит его распад на френкелевские дефекты (как и в ЩГК) значительно меньше времени жизни состояния, ответственного за излучательные переходы.

В связи с тем, что автолокализация экситонов в кристаллах AgBr до сих пор не обнаружена, эта система должна иметь особенности в релаксационных процессах. В высокоочищенных кристаллах AgBr при 2–4 К наблюдается излучение свободных экситонов (2,68 эВ [11–13]). Примесные катионы и анионы приводят к эффективно захвату экситонов и появляется излучение, связанное с примесными экситонами (2,66–2,50 эВ). Нами было обнаружено [4], что на кристаллах AgBr при возбуждении электронным импульсом может быть зарегистрировано излучение сво-

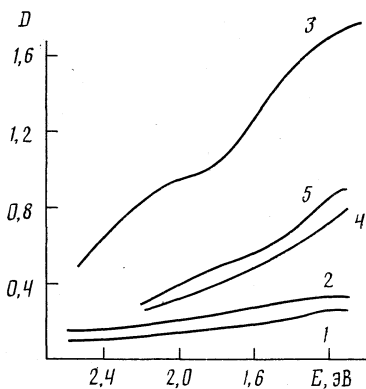


Рис. 3

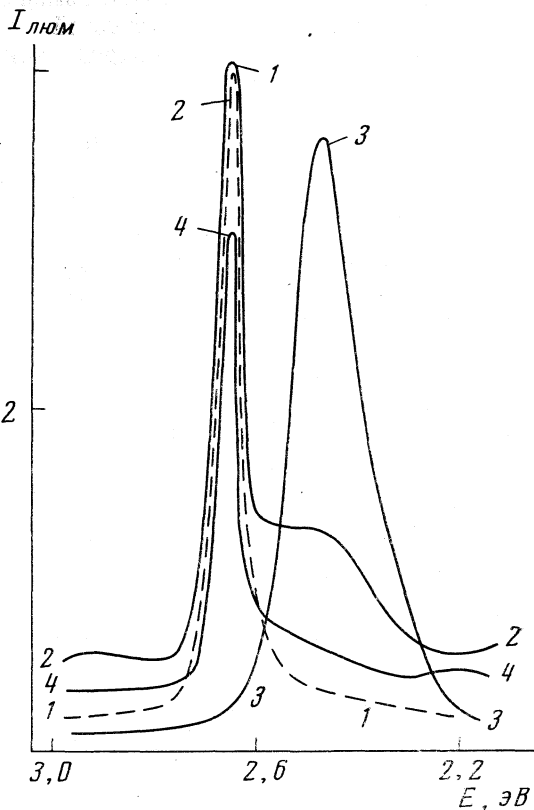


Рис. 4

Рис. 3. Спектры наведенного поглощения кристаллов AgBr (1–3), AgBr – 0,1 мол.% In⁺ (4) и AgBr – 0,1 мол.% Tl⁺ (5), измеренные через 70 нс после начала электронного импульса с мощностью 15 МВт/см² при 77 К (1, 4, 5), после закалки от 500 до 77 К (2) и при 300 К (3)

Рис. 4. Спектры люминесценции возбужденных электронным импульсом с мощностью 3 МВт/см² монокристаллов AgBr (1, 2), AgBr – 0,01 мол.% In⁺ (3) и AgBr – 0,02 мол.% Eu²⁺ (4), охлажденных от 300 до 77 К (1, 3, 4) и закаленных от 500 до 77 К (2)

бодных экситонов в образцах, охлажденных до 9 К. Дальнейшие исследования показали [14], что излучательная аннигиляция экситонов в кристаллах AgBr наблюдается и при более высоких температурах (80, 300 К). Необходимо отметить, что в кристаллах AgBr при относительно высоких температурах может наблюдаться метастабильное $F(s)$ состояние дырок и экситонов [15].

Для выяснения природы релаксации электронных возбуждений в AgBr мы сопоставили результаты, полученные при исследовании СНП с данными люминесцентных исследований. На рис. 3 представлен ОНП кристалла AgBr при 77 К. Закалка кристалла от 500 до 77 К приводит к увеличению сигнала наведенного поглощения, что, по-видимому, связано с

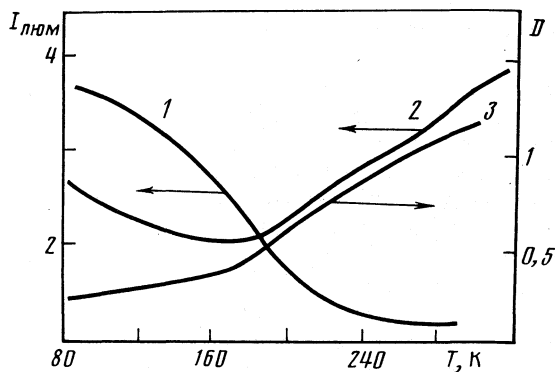


Рис. 5. Температурная зависимость люминесценции (I — 2,67, 2 — 2,45 эВ) и наведенного поглощения при 1,25 эВ (3) монокристаллов AgBr, охлажденных от 300 до 77 К (1) и закаленных от 500 до 77 К (2, 3)

увеличением концентрации замороженных собственных дефектов при закалке. Не противоречит данному предположению и увеличение сигнала наведенного поглощения в СНП, измеренном при 300 К. Эти результаты позволяют сделать предположение, что за наведенное поглощение ответственны собственные дефекты кристаллической решетки. Наиболее вероятно, что таким дефектом является один из составляющих пары френкелевских дефектов (либо $Ag_i^+e^-$ либо $V_c^-n^+$).

Исходя из данного предположения можно оценить, что при 300 К эффективность генерации френкелевских дефектов излучением возрастает в 4 раза и основным источником френкелевских дефектов в кристалле является радиационный процесс. Увеличение эффективности генерации френкелевских дефектов при 300 К свидетельствует о наличии энергетического барьера в процессе генерации френкелевских дефектов излучением и экспериментально подтверждает гипотезу, приведенную в работе [15].

Рассмотрим процесс люминесценции кристаллов AgBr. Максимум полосы люминесценции при $\sim 2,68$ (рис. 4) обусловлен излучательными переходами с временем жизни менее 20 нс. На температурной зависимости наблюдается тушение сигнала люминесценции с повышением температуры (рис. 5). Этот процесс протекает антибатно с увеличением сигнала наведенного поглощения от температуры, что, по-видимому, свидетельствует о конкуренции процессов люминесценции и генерации френкелевских дефектов. При закалке кристалла от 500 до 77 К в спектре люминесценции появляется дополнительная полоса при $\sim 2,45$ эВ (рис. 4). Температурная зависимость амплитуды этой полосы (рис. 5) коррелирует с температурной зависимостью сигнала наведенного поглощения. Приведенные экспериментальные данные хорошо укладываются в нашу концепцию о метастабильной локализации экситонов в регулярных участках кристаллической решетки с последующим распадом и рождением френкелевской пары дефектов, причем для локализации экситоны должны преодолеть энергетический барьер.

Исследование люминесценции (рис. 4) и наведенного поглощения (рис. 3) показало, что введение Eu^{2+} в образцы не приводит к существенным изменениям в оптических свойствах кристалла, в то же время при

легировании кристаллов однозарядными ионами In^+ и Tl^+ исчезает люминесценция свободных экситонов и появляется новая полоса люминесценции. В этих образцах выход френкелевских дефектов, генерируемых излучением, максимален при низких температурах. Все указанные выше эффекты хорошо объясняются при следующих предположениях: центры, содержащие Eu^{2+} , не являются эффективными захватчиками экситонов и поэтому не влияют на природу релаксационных процессов, в то же время ионы In^+ и Tl^+ очень эффективно захватывают свободные экситоны, тем самым уменьшая их концентрацию в сотни раз. Кроме того, по-видимому, при распаде около активаторного экситона рядом с ионом In^+ или Tl^+ на френкелевские дефекты энергетический барьер процесса понижается настолько, что при 77 К он не существует. И поэтому температурная зависимость наведенного поглощения, вызванного френкелевскими дефектами, определяется рекомбинацией генерируемых дефектов, скорость которой увеличивается с повышением температуры.

Авторы благодарят В. Ю. Яковлева (ТПИ) и Т. Э. Кехва за содействие и помощь в работе, выражают признательность Д. В. Гаркуну за проведение экспериментов.

Список литературы

1. James T. H. // Adv. Photochem. 1986. V. 13. P. 329.
2. Hamilton J. F. // Photogr. Sci. Eng. 1983. V. 27. № 6. P. 225.
3. Лагышев А. Н., Чибисов К. В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 209.
4. Кехва Т. Э., Кавецкий А. Г., Киселев А. П., Плаченов Б. Т. Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра: Матер. научн. конф. Кемерово: КемГУ, 1986. С. 29.
5. Луцкич Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. // Успехи физ. наук. 1977. Т. 122. № 2. С. 223.
6. Киселев А. П., Гаврилов В. Б., Кехва Т. Э., Плаченов Б. Т. // VI Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии ионных кристаллов/Тез. докл. Ч. II. Рига, 9–11 октября 1986 г. С. 306.
7. Гаврилов В. В., Гаркун Д. В., Кехва Т. Э. и др. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. С. 1239.
8. Алукер Э. Ф., Гаврилов В. В., Дейч Р. Г. и др. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах. Рига: Зинатне, 1987.
9. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980.
10. Белоус В. М. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Тарту, 1971.
11. Baba T., Masumi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. P. 2549.
12. Kanzaki H., Sakurayi S. // Ibid. 1969. V. 27. P. 109.
13. Pelant J., Mysyrovicz A., Benoit C. // Nuovo Cimento. 1977. V. 39B. P. 655.
14. Кехва Т. Э. // VII Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов/Тез. докл. Ч. I. Рига, 11–13 октября 1989. С. 312.
15. Hamilton J. F. // J. Imaging. Sci. 1990. V. 34. P. 1.

Ленинградский механический институт

УДК 541.124.7

© 1991 г.

*Плаченев А. Б., Плаченев Б. Т., Смирнова И. И.,
Котов Г. В.*

ОСОБЕННОСТИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛОВОЙ СПИРТ — $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ НА ГРАНИЦЕ ЗОНЫ ЭКСПОНИРОВАНИЯ (ЭФФЕКТ ОКАНТОВКИ)

При исследовании фотоиницированного разложения пленок поливинилового спирта — $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ обнаружен эффект укрупнения микрокристаллов золота на границе облученной области. Предложен механизм наблюдаемого эффекта, базирующийся на цепной модели разложения этих пленок. Показано удовлетворительное согласие данного механизма с экспериментом.

В работах [1, 2] установлено, что квантовый выход фотоиницированного образования металлического золота в системе поливиниловый спирт — золотохлористоводородная кислота ($\text{ПВС} - \text{H[AuCl}_4\text{]}$) обусловлен промежуточными цепными реакциями типа:



в которых радикалы образуются в первичном процессе взаимодействия света с комплексным ионом. При изучении этого процесса электронно-микроскопическим методом обнаружено, что в определенных условиях экспонирования пленок $\text{ПВС} - \text{H[AuCl}_4\text{]}$ на границе зоны реакции наблюдается образование значительно более крупных микрокристаллов металлического золота при приблизительно том же их количестве на единицу площади.

На рис. 1 представлен электронно-микроскопический снимок границы зоны реакции, а на рис. 2 — зависимость коэффициента поглощения света металлическими частицами золота при переходе от экспонированной к неэкспонированной области.

При обсуждении полученных результатов необходимо учесть, что эффект наблюдается при больших дозах облучения, при которых в области облучения происходит практически полное превращение золота в металлическую фазу. Повторное экспонирование пленки в необлученной области, прилегающей к границе зоны реакции, не приводит к выпадению золота, т. е. во время первого облучения образца в приграничной области происходит значительное понижение концентрации ионов $[\text{AuCl}_4]^-$. Было показано, что при достаточных мощностях дозы кинетика образования металлического золота в экспонированной области более быстрая, чем в неэкспонированных областях, находящихся рядом с границей зоны экспонирования. Это, очевидно, связано как с необходимостью диффузии активных частиц цепной реакции для попадания в неэкспонированную зону, так и с пониженной концентрацией в ней указанных частиц. Кро-

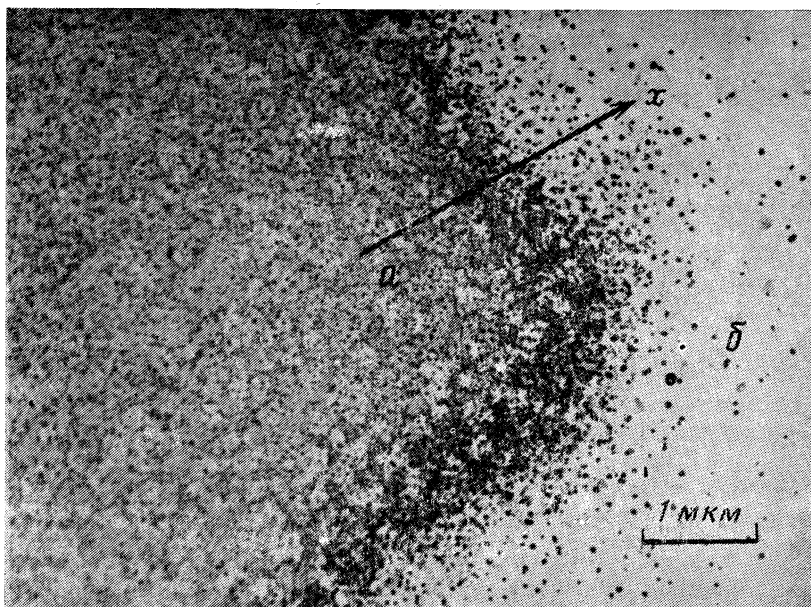


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение границы экспонированной (а) и неэкспонированной (б) областей

ме того, было обнаружено, что в данных пленках происходит эффективное осаждение атомов золота, образующихся во время облучения, на готовых микрокристаллах золота.

Все указанные обстоятельства позволили нам предположить, что наблюдаемое увеличение плотности на краю изображения определяется продиффундировавшими из неосвещенной части пленки атомами золота. Их образование в неосвещенной области связано с распространением возникающей под действием света в этих пленках цепной реакции за пределы зоны экспонирования вследствие диффузии иницирующих данную реакцию $Cl\cdot$.

Для аналитического описания данного процесса была использована следующая упрощенная модель. Принималось, что в процессе экспонирования освещается полуплоскость тонкой пленки, для которой значения координаты x отрицательны. Во время экспонирования освещенной области происходит полное разрушение всех комплексных ионов $[AuCl_2]^-$. Выделяющиеся при этом атомы металла агрегируют и образуют центры металлической фазы. Процесс агрегации в модели не рассматривался; предполагалось, что в результате в освещенной области концентрация центров и их размеры постоянны.

В рассматриваемой модели не учитывались возможность формирования центров разного размера, неизбежное расплывание границы изображения за счет диффузии атомов металла в неосвещенную область и конечное время агрегации (предполагалось, что все дальнейшие процессы идут на фоне уже сформировавшихся центров).

Одновременно с атомами металла при экспонировании образуются хлор-радикалы, поглощаемые ловушками, но успевающие перед этим частично продиффундировать в неосвещенную область, попутно разрушая

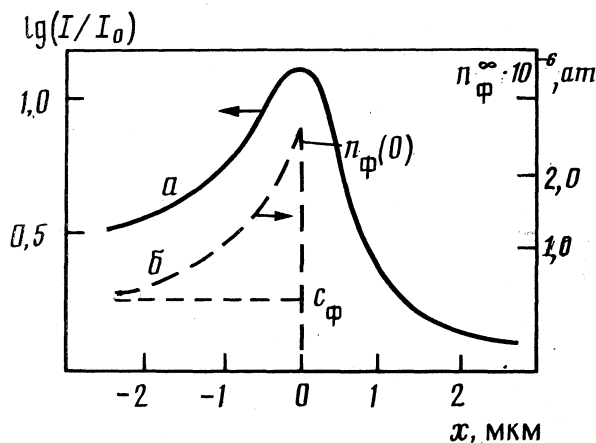


Рис. 2. Изменение коэффициента поглощения (а) и числа атомов в центре согласно теоретической модели (б) по оси x

здесь комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$. Образующиеся атомы металла в свою очередь диффундируют и осаждаются на готовых микрокристаллах в облучаемой части образца. Возможный процесс образования новых микрокристаллов за счет агрегации таких вторичных атомов металла в модели не учитывался.

Введем следующие обозначения: концентрации хлор-радикалов, ловушек, атомов металла, комплексных ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ и центров металлической фазы будем обозначать буквой N с индексами «С1», «л», «м», «к», «ц» соответственно. Верхние индексы «0» и « ∞ » соответствуют начальному значению соответствующей концентрации при $t=0$ и конечному — при $t \rightarrow \infty$. Будут использованы также обозначения вида:

$$W(x) = \int_0^{\infty} N(t, x) dt \quad (1)$$

(с соответствующими индексами).

В начальный момент ($t=0$) имеем

$$N_{\text{Cl}^-}^0 = c_{\text{Cl}^-} \theta(-x), \quad N_{\text{л}}^0 = c_{\text{л}}, \quad N_{\text{м}}^0 = 0, \quad N_{\text{к}}^0 = c_{\text{к}} \theta(x), \quad N_{\text{ц}}^0 = c_{\text{ц}} \theta(-x), \quad (2)$$

где c_{Cl^-} , $c_{\text{л}}$, $c_{\text{м}}$, $c_{\text{к}}$ — некоторые постоянные, причем $c_{\text{Cl}^-} < c_{\text{л}}$ (все Cl^- -радикалы в конце процесса поглощаются ловушками). Поскольку при фотоиницированном разложении иона $[\text{AuCl}_4]^-$ образуются два радикала Cl^- , справедливо также равенство: $c_{\text{Cl}^-} = 2c_{\text{к}}$. В (2) использована функция Хевисайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad \text{соответственно} \quad \theta(-x) = \begin{cases} 0, & x > 0 \\ 1, & x < 0. \end{cases}$$

Кинетическое уравнение, описывающее процесс распространения Cl^- из облученной в необлученную зону пленки, включает члены, учитывающие диффузию и гибель радикалов при поглощении ловушками:

$$\partial N_{\text{Cl}^-} / \partial t = D_{\text{Cl}^-} \partial^2 N_{\text{Cl}^-} / \partial x^2 - \alpha_{\text{л}} N_{\text{Cl}^-} N_{\text{л}}, \quad (3)$$

при этом число ловушек также убывает:

$$\partial N_n / \partial t = -\alpha_n N_{Cl} \cdot N_n. \quad (4)$$

Здесь α_n — вероятностный коэффициент реакции поглощения Cl⁻ ловушкой, буквой D с соответствующими индексами будем обозначать коэффициенты диффузии.

Из (4) с учетом (2) и использованием обозначения (1) следует: $N_n^\infty = c_n \exp(-\alpha_n W_{Cl})$,

$$c_n (\exp(-\alpha_n W_{Cl}) - 1) = - \int_0^\infty \alpha_n N_{Cl} \cdot N_n dt. \quad (5)$$

Проинтегрировав (3) по t в пределах от 0 до ∞ с учетом (2), (5), а также предположения о поглощении Cl⁻ в конце процесса ($N_{Cl}^\infty = 0$), получим уравнение:

$$D_{Cl} W_{Cl}'' - c_n (1 - \exp(-\alpha_n W_{Cl})) + c_{Cl} \theta(-x) = 0 \quad (6)$$

(штрих обозначает дифференцирование по x). С учетом того, что $\partial^2 N_{Cl} / \partial x^2 \rightarrow 0$, уравнение (6) можно дополнить граничными условиями

вытекающими из (2) — (4):

$$W_{Cl} \rightarrow \alpha_n^{-1} \ln [c_n (c_n - c_{Cl})^{-1}], \quad (7)$$

$$W_{Cl} \rightarrow 0. \quad (8)$$

Решение задачи (6) — (8) позволяет получить аналитические соотношения, связывающие x и W_{Cl} :

$$x = - (D_{Cl} \alpha_n)^{1/2} (2c_n)^{-1/2} \int_{W_{Cl}(0)}^{W_{Cl}(x)} [\exp(-\alpha_n W) - (c_n - c_{Cl}) c_n^{-1} (1 + \ln((c_n - c_{Cl}) c_n^{-1}) - \alpha_n W)]^{-1/2} dW, \quad x < 0, \quad (9)$$

$$x = (D_{Cl} \alpha_n)^{1/2} (2c_n)^{-1/2} \int_{W_{Cl}(x)} [\exp(-\alpha_n W) - 1 + \alpha_n W]^{-1/2} dW, \quad x > 0, \quad (10)$$

где

$$W_{Cl}(0) = \alpha_n^{-1} [1 - (c_n - c_{Cl}) c_{Cl}^{-1} \ln(c_n (c_n - c_{Cl})^{-1})]. \quad (11)$$

Диффузия Cl⁻ в неэкспонированную часть пленки приводит к разложению комплексных ионов [AuCl₄]⁻ и образованию атомов металла, диффундирующих и поглощающихся центрами фазы, возникающими в облученной части образца. Указанные процессы учитываются в следующих кинетических уравнениях:

$$\partial N_R / \partial t = -\alpha_M N_{Cl} \cdot N_R, \quad (12)$$

$$\partial N_M / \partial t = \alpha_M N_{Cl} \cdot N_R + D_M \partial^2 N_M / \partial x^2 - f(n_\phi) N_C N_M. \quad (13)$$

Здесь α_M — вероятностный коэффициент для реакции зарождения атомов

металла в необлученной области, $f(n_\phi)$ — вероятностный коэффициент реакции осаждения металла на центре фазы, зависящий от числа атомов в центре n_ϕ .

Из (12) с учетом (2) следует, что

$$N_k^\infty = c_k \theta(x) \exp(-\alpha_m W_{Cl}),$$

$$c_k \theta(x) (-\exp(-\alpha_m W_{Cl})) = \int_0^\infty \alpha_m N_{Cl} N_k dt. \quad (14)$$

Общее количество атомов металла, выделившихся в этом процессе, конечно. Поэтому диффузия и поглощение приведут к уменьшению их концентрации в конце процесса до 0:

$$N_m^\infty = 0. \quad (15)$$

Проинтегрировав (13) по t в пределах от 0 до ∞ с учетом (2), (14), (15), получим для неосвещенной области ($x > 0$) уравнение:

$$D_m W_m'' + c_k (1 - \exp(-\alpha_m W_{Cl})) = 0. \quad (16)$$

Проинтегрировав (16) по x в пределах от 0 до ∞ с учетом условия

$$W_m' \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0,$$

а также соотношений (8), (10), получаем равенство

$$W_m'(0) = c_k D_m^{-1} (D_{Cl} \alpha_{Cl})^{1/2} (2c_k)^{-1/2} \int_0^{W_{Cl}(0)} (1 - \exp(-\alpha_m W)) (\exp(-\alpha_{Cl} W) - 1 + \alpha_{Cl} W)^{-1/2} dW. \quad (17)$$

Как нетрудно показать, величина $D_m W_m'(0)$ характеризует общее количество металла, образовавшееся в неосвещенной области.

Осаждение атомов металла, продиффундировавших в экспонированную область, на центрах фазы вызывает их рост:

$$\partial n_\phi / \partial t = f(n_\phi) N_m. \quad (18)$$

В начальный момент времени ($t=0$) имеем

$$n_\phi^0 = c_\phi, \quad (19)$$

c_ϕ — размер центра начальной агрегации,

$$c_\phi c_{Cl} = c_k. \quad (20)$$

Из (18), (19) следует, что

$$\int_{c_\phi}^{n_\phi^\infty} [f(n)]^{-1} dn = W_m,$$

откуда

$$W_m' = n_\phi^\infty [f(n_\phi)]^{-1} \quad (21)$$

и, кроме того,

$$\int_0^\infty f(n_\phi) N_m dt = n_\phi^\infty - c_\phi. \quad (22)$$

Проинтегрируем (13) по t в пределах от 0 до ∞ с учетом (2), (15), (22) в области $x < 0$. В результате получим уравнение

$$D_M W_M'' - c_{\Pi} (n_{\Phi}^{\infty} - c_{\Phi}) = 0,$$

принимаящее с учетом (21) вид

$$D_M (n_{\Phi}^{\infty'} [f(n_{\Phi})]^{-1})' - c_{\Pi} (n_{\Phi}^{\infty} - c_{\Phi}) = 0. \quad (23)$$

Уравнение (23), дополненное граничными условиями:

$$n_{\Phi}^{\infty} \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} c_{\Phi},$$

$$n_{\Phi}^{\infty'}(0) [f(n_{\Phi}^{\infty}(0))]^{-1} = W_M'(0), \quad (24)$$

где правая часть (24) определяется из (17), позволяет связать размер центра $n_{\Phi}^{\infty}(x)$ с координатой x :

$$x = - (D_M)^{1/2} (2c_{\Pi})^{-1/2} \int_{n_{\Phi}^{\infty}(x)}^{n_{\Phi}^{\infty}(0)} \left[f(n) \left(\int_{c_{\Phi}}^n (v - c_{\Phi}) f^{-1}(v) dv \right)^{1/2} \right]^{-1} dn, \quad (25)$$

где $n_{\Phi}^{\infty}(0)$ определяется из условия:

$$\int_{c_{\Phi}}^{n_{\Phi}^{\infty}(0)} (n - c_{\Phi}) f^{-1}(n) dn = D_M W_M'(0) (2c_{\Pi})^{-1}. \quad (26)$$

Проинтегрировав уравнение (23) в пределах от $-\infty$ до x , нетрудно получить формулу:

$$f(n_{\Phi}^{\infty}) = D_M c_{\Pi}^{-1} n_{\Phi}^{\infty'}(x) \left[\int_{-\infty}^x (n_{\Phi} - c_{\Phi}) dx \right]^{-1}, \quad (27)$$

позволяющую решить задачу определения зависимости вероятностного коэффициента $f(n_{\Phi})$ от размера центра до экспериментально полученной зависимости $n_{\Phi}^{\infty}(x)$. Эта задача является обратной по отношению к задаче нахождения $n_{\Phi}^{\infty}(x)$ по $f(n_{\Phi})$, решаемой уравнением (25).

Интерес представляет частный случай, когда вероятностный коэффициент $f(n_{\Phi})$ пропорционален площади поперечного сечения центра фазы, т. е. имеет вид:

$$f(n_{\Phi}) = A n_{\Phi}^{\mu}, \quad (28)$$

где A — некоторая постоянная. Подстановка (28) в (25) позволяет получить явную формулу для $n_{\Phi}^{\infty}(x)$:

$$n_{\Phi}^{\infty}(x) = c_{\Phi} \{ 1 + 3 [2^{-1/2} \operatorname{sh}(B - (c_{\Pi} A)^{1/2} D_M^{-1/2} c_{\Phi}^{1/2} x) - 1]^{-1} \}^3. \quad (29)$$

Постоянная B определяется значением $n_{\Phi}^{\infty}(0)$. Если

$$n_{\Phi}^{\infty}(0) = c_{\Phi} \mu^3,$$

то

$$B = \operatorname{Arsh} [\sqrt{2} (1 + 3(\mu - 1)^{-1})].$$

Уравнение для определения μ можно после некоторых преобразований получить, подставив (28) в (26) с учетом (11), (17), (20):

$$(\mu-1)^2(\mu^2+2\mu+3) = A c_{\kappa} D_{\text{Cl}^{\cdot}} (3c_{\Phi}^{1/2} D_{\text{M}} \alpha_{\text{л}} c_{\text{л}})^{-1} \left[\int_0^Z (1 - \exp(-\alpha_{\text{м}} \alpha_{\text{л}}^{-1} u)) \times \right. \\ \left. \times (\exp(-u) - 1 + u)^{-1/2} du \right]^2, \quad (30)$$

где $Z = 1 - (c_{\text{л}} - c_{\text{Cl}^{\cdot}}) c_{\text{Cl}^{\cdot}}^{-1} \ln [c_{\text{л}} (c_{\text{л}} - c_{\text{Cl}^{\cdot}})^{-1}]$.

Из приведенного анализа следует, что эффект окантовки существует в том случае, когда величина μ заметно превосходит единицу. Для этого, согласно (30), необходимо, чтобы были достаточно велики как множитель $A c_{\kappa} D_{\text{Cl}^{\cdot}} / 3c_{\Phi}^{1/2} D_{\text{M}} \alpha_{\text{л}} c_{\text{л}}$, так и значение интеграла. Последнее условие выполняется, когда не слишком малы отношения $c_{\text{Cl}^{\cdot}} / c_{\text{л}}$ и $\alpha_{\text{м}} / \alpha_{\text{л}}$, определяющие длину интервала интегрирования и величину подынтегральной функции соответственно.

Сопоставление экспериментальной зависимости $n_{\Phi}^{\infty}(x)$ и формулы (29) с учетом данных, которые могут быть получены непосредственно из электронно-микроскопических снимков, позволяет определить величину отношения A/D_{M} .

Список литературы

1. Fedorova A. P., Kartuzhanski A. L., Peshchevitski B. F., Plachenov B. T. // Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 26. № 3. P. 273.
2. Плаченов А. Б., Плаченов Б. Т., Федорова А. П., Церковный С. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1987. № 5. С. 52.

Ленинградский механический институт

УДК 77.021.13+771.534.2

© 1991 г.

Аракелян В. С.

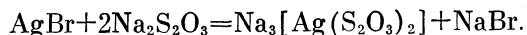
СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ГАЛОГЕНМЕДНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ ТИОСУЛЬФАТНЫМ КОМПЛЕКСОМ СЕРЕБРА

Рассмотрена возможная модель химических превращений в галогенмедных эмульсиях, сенсibilизированных введением тиосульфатного комплекса серебра (без красителей или с красителями). На основе анализа спектров отражения и кривых спектральной чувствительности исследованных эмульсионных слоев предложен возможный механизм спектральной сенсibilизации галогенмедных эмульсий тиосульфатным комплексом серебра.

Известные галогенмедные фотографические материалы проявляют чувствительность к действию излучений в области 260–420 нм (см., например, [1, 2]). Нами предложен способ спектральной сенсibilизации галогенмедных эмульсий во всей видимой и по крайней мере ближней ИК-областях. Он заключается во введении в эмульсию тиосульфатного комплекса серебра (ТСК), концентрация которого относительно галогенидов меди в оптимальном составляет 1–3 мол.%. Однако присутствие в эмульсии даже небольших количеств ТСК (на 2–3 порядка меньше оптимальных) делает возможной ее спектральную сенсibilизацию также и традиционными путями с использованием органических красителей. Это представляется тем более примечательным, что предпринятые попытки спектральной сенсibilизации рядом цианиновых красителей без предварительного введения в эмульсию ТСК, как правило, оказывались безуспешными.

В данной работе исследуются закономерности химических превращений, связанных с введением в галогенмедную эмульсию растворов ТСК, а также зависимость фотографических свойств эмульсионных слоев от содержания ТСК (в отсутствие и/или в присутствии органических красителей).

Получение и сенсibilизация галогенмедных эмульсий. Закономерности химических превращений, обусловленных ТСК. Синтез галогенмедной эмульсии производился по одной из описанных в [1] методик с малозначительными изменениями. С целью сенсibilизации в эмульсию при 50°С вводился раствор ТСК, получаемый по реакции



Сенсibilизирующие красители добавлялись в необходимых случаях на стадии подготовки к поливу. Использовались следующие красители: 3,3'-диэтил-9-метил-5,5'-дифенилоксакарбоцианинэтилсульфат (А), соль 3,3'-ди-γ-сульфопропил-9-этил-5,5'-диметоксикарбоцианинбетаина и 1,1'-диэтил-2,2-хиноцианина (Б) и соль 3,3'-диэтилтиазолилокарбоцианина и 3,3'-ди-γ-сульфопропил-9-этил - 4,5,4',5' - дибензотиакарбоцианинбетаина

Характеристики исследованных эмульсий

Параметр	Эмульсия		
	21	22	30
φ_{Cu}^m	0	0	4,4
$c \cdot 10^4$	1,24	1,26	1,10
pH_0	1,40	1,26	1,04
pBr_0	4,56	4,35	1,83
K_H	1,36	1,33	2,13
K_{Br}	-0,44	-0,24	-0,20
K_{Br}	0,08	0,15	0,34
$h_1 = ([H_{\text{доп}}^+]/[TCK])^{1/2}$	1,08	0,78	12,6
$h_{10} = h_1/[H^+]_0^{1/2}$	204	117	103
$h_2 = [Br_{\text{св}}^-]/[TCK]$	1,07	2,20	0,62
$h_{20} = h_2/[Br^-]_0$	25	47	73
$h_{20}^2 \cdot 10^{-2} = h_{30}$ (косв)	6,25	22,1	53,3
h_{30} (прям) = $([Br_{\text{св}}^-]/[Br^-]_0)^2/[TCK]$	7,6	22,8	52,6

Обозначения: m — молярное отношение ионов иода к бром в микрокристаллах галогенидов меди, %; φ_{Cu} — отношение желатина к меди (по массе); c — концентрация красителей (А — для эмульсии 21, Б+В для эмульсий 22 (2 : 1) и 30 (1 : 1)), моль/моль CuNaI ; pH_0 и pBr_0 — параметры несенсибилизированных эмульсий.

(В), границы (λ_r) и максимумы ($\lambda_{\text{макс}}$) сенсбилизации которых приведены ниже:

Краситель	А	Б	В
λ_r , нм	570	670–680	720
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	550	630–640, 560–570	680

В зависимости от концентрации ТСК в микрокристаллах изменяется окраска эмульсии: от белой в отсутствие ТСК ($M_A=0$) до темно-коричневой при $M_A=5$ мол.%. Это, по-видимому, обусловлено образованием из ТСК зольей сульфидов меди и/или серебра. Сведения об исследованных эмульсиях приведены в табл. 1.

После введения всех добавок (кроме дубителя) были измерены pH и pBr исследуемых образцов (соответствующие значения для несенсибилизированных образцов эмульсий, обозначенные индексами pH_0 и pBr_0 , приведены в табл. 1). Результаты измерений отложены в координатах $pH - M_A$ (рис. 1, а) и $pBr - M_A$ (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, зависимости pH и pBr от концентрации ТСК в микрокристаллах линейны. Тангенсы углов наклона соответствующих прямых, обозначенные индексами K_H и K_{Br} , также приведены в табл. 1. С ростом содержания ТСК концентрация протонов возрастает (pH уменьшается), а Br^- -ионов, напротив, снижается (отсюда $K_H < 0$, а $K_{Br} > 0$).

Несмотря на существенные различия в значениях рассматриваемых параметров, для каждой из исследованных эмульсий в пределах $\pm 15-20\%$, суммы $pH_0 + pBr_0 = 4,9 \pm 1,1$ и $|K_H| + |K_{Br}| = 0,50 \pm 0,07$ можно считать константами. Это свидетельствует о закономерной связи между концентрациями ионов водорода и брома в эмульсиях, которая может быть описана соотношением:

$$pH + pBr = (pH_0 + pBr_0) + (|K_H| + |K_{Br}|) M_A. \quad (1)$$

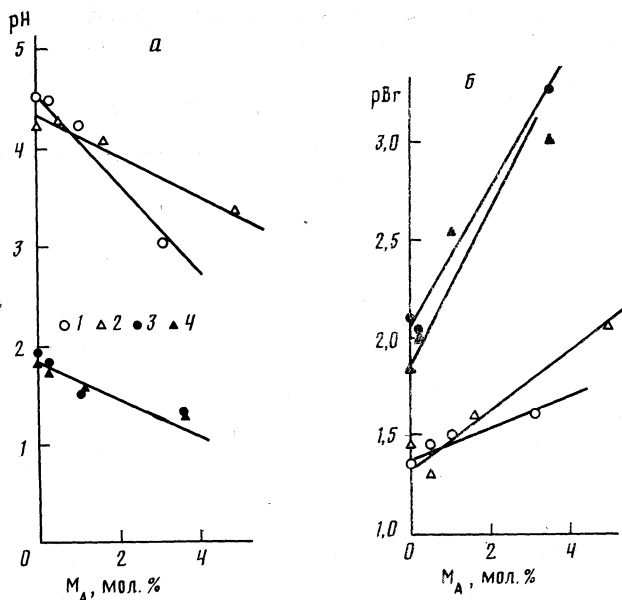


Рис. 1. Зависимости pH и pBr исследованных галогенмедных эмульсий от содержания тиосульфатного комплекса серебра в микрокристаллах (относительно бромиды меди); 1, 2 и 3 – сенсбилизированные красителями эмульсии 21, 22 и 30 соответственно, 4 – эмульсия 30 без красителя

Как следует из рис. 1, указанная зависимость не нарушается от того, имеется в эмульсии органический краситель или нет; не влияет и природа использованных красителей.

Попытаемся на основе изложенных экспериментальных данных построить возможную модель химических превращений в галогенмедных эмульсиях, обусловленных введением ТСК. Для этого необходимо установить количественную зависимость концентраций ионов H^+ и Br^- от концентрации тиосульфатного комплекса серебра в эмульсии, обозначаемой далее через [ТСК]. Из рис. 2, а видно, что значение $[H^+]$ линейно зависит от [ТСК]². Уравнение прямых, отображенных на рис. 2, а, можно записать в виде:

$$[H^+] - [H^+]_0 = [H^+]_{доп} = h_1^2 [ТСК]^2. \quad (2)$$

Здесь $H^+_{доп}$ – это ионы водорода, образующиеся дополнительно к уже содержащимся в несенсбилизированной эмульсии благодаря взаимодействию ТСК с галогенидом меди. Поделим выражение (2) на $[H^+]_0$ и извлечем квадратный корень, получим

$$[H^+]_{доп}^{1/2} = h_{10} [H^+]_0^{1/2} [ТСК], \quad (3)$$

где $h_{10} = h_1 / [H^+]_0^{1/2}$. Если сопоставить коэффициенты для разных эмульсий (табл. 1), то выявится, что в отличие от h_1 коэффициент h_{10} мало зависит от состава примесей в эмульсии и в этом смысле более универсален. Из (3) следует, что $[H^+]_{доп}$ является функцией не только [ТСК], но и $[H^+]_0$. Указанное влияние pH, по-видимому, обусловлено относительным возрастанием растворимости галогенидов меди в более кислой среде.

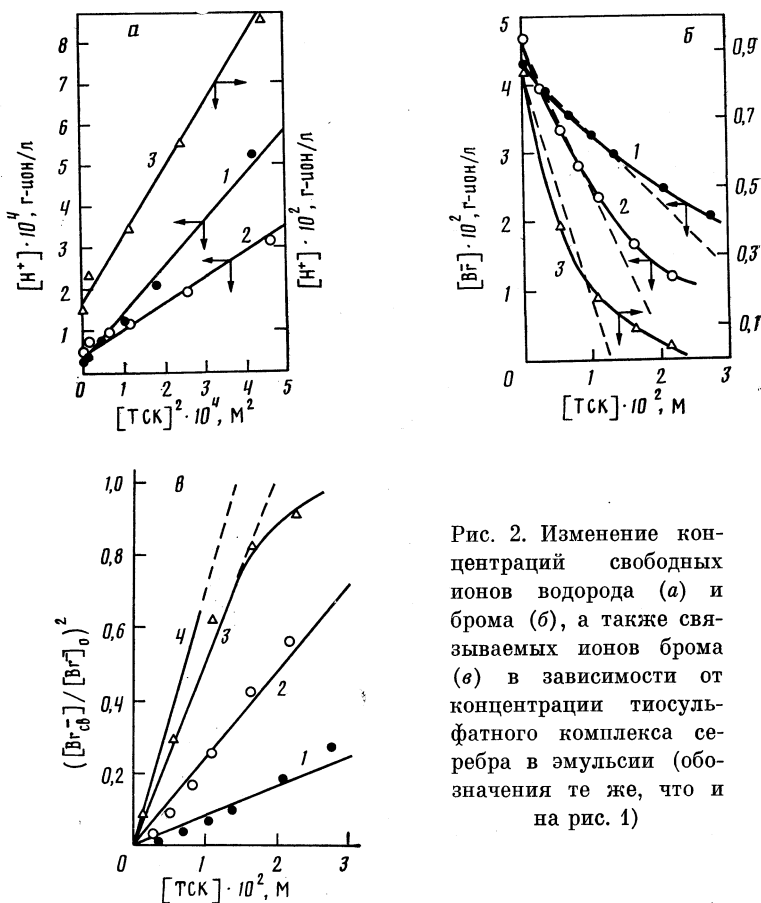


Рис. 2. Изменение концентраций свободных ионов водорода (а) и брома (б), а также связываемых ионов брома (в) в зависимости от концентрации тиосульфатного комплекса серебра в эмульсии (обозначения те же, что и на рис. 1)

Перейдем к рассмотрению зависимости от [ТСК] концентрации ионов брома. Как видно из рис. 2, в, во всем исследованном интервале значений аргумента экспериментальные точки укладываются на прямые линии в координатах $[\text{Br}_{\text{св}}^-]^2 - [\text{ТСК}]$ (на рисунке по оси ординат отложены не абсолютные, а «нормированные» значения рассматриваемой функции). Уравнение этих прямых имеет вид:

$$[\text{Br}_{\text{св}}^-]^2 / [\text{Br}^-]_0^2 = h_{30} [\text{ТСК}], \quad (4)$$

где по определению $[\text{Br}_{\text{св}}^-] = [\text{Br}^-]_0 - [\text{Br}^-]$, т. е. концентрация связанных ионов брома равна разности между концентрациями ионов брома в несенсибилизированной и исследуемой эмульсиях соответственно. Значения h_{30} , найденные по наклону прямых 1–3 на рис. 2, в, также представлены в табл. 1. Как видно, этот коэффициент чутко «реагирует» на изменение химизма среды. Чем больше $p\text{Br}_0$, тем больше h_{30} . При близких значениях $p\text{Br}_0$ (как в эмульсиях 21 и 22) h_{30} оказывается больше в случае, когда использованные красители содержат бромакцепторную составляющую (на рис. 2, в прямая 2 круче прямой 1). Отметим также, что при относительно высокой кислотности среды ($p\text{H} \leq 2$) с увеличением [ТСК] экспериментальные точки начинают отклоняться от прямолинейности (соответствующие участки прямых 3 и 4 на рис. 2, в обозначены пунктирными

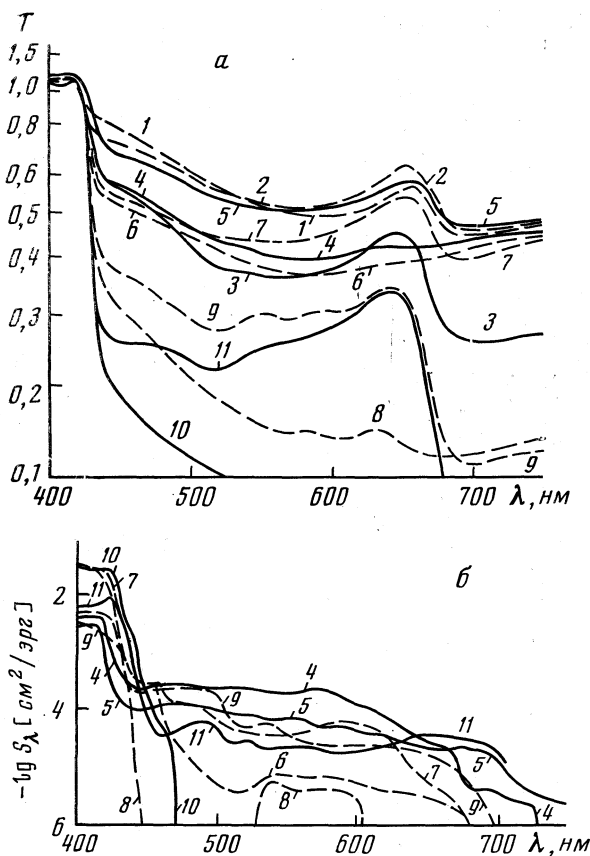


Рис. 3. Спектры отражения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) галогенмедных эмульсионных слоев, сенсibilизированных смесью панхроматических красителей Б и В. Кривые 1-3 и 4-11 характеризуют образцы, изготовленные из эмульсий 22 и 30 соответственно; Т - отражение, опт. ед.

линиями). Это означает, что область определенности выражения (4) при $pH \geq 4$ шире, чем при $pH \leq 2$.

Как показано на рис. 2, б, рассматриваемая зависимость (4) может быть линеаризована, но для заметно менее широкого интервала значений аргумента (на рис. 2, б соответствующие экспериментальные данные аппроксимированы пунктирными линиями). Уравнение указанных прямых линий записывается в виде:

$$[Br^-] = [Br^-]_0 - h_2 [TСК], \quad (5)$$

где h_2 - тангенсы углов наклона этих пунктирных прямых. Поделив обе части уравнения (5) на $[Br^-]_0$, запишем его в следующем виде:

$$([Br^-]_0 - [Br^-]) / [Br^-]_0 = [Br_{св}^-] / [Br^-]_0 = h_{20} [TСК], \quad (5a)$$

где $h_{20} = h_2 / [Br^-]_0$. Значения h_2 и h_{20} приведены в табл. 1. Возведем уравнение (5а) в квадрат и почленно разделим его на выражение (4). Получим, что $h_{30} = h_{20}^2 [TСК]$, где по определению $[TСК] = 1 \cdot 10^{-2}$ М. Полученные этим (косвенным) путем значения h_{30} также приведены в табл. 1. Они удовлетворительно согласуются с полученными графически (прямым путем).

Прежде чем перейти к рассмотрению возможного модельного уравнения химических процессов, протекающих в эмульсиях после их сенсibilизации ТСК, введем ряд упрощающих допущений.

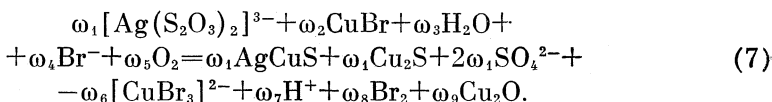
1. Поскольку независимо от наличия или отсутствия в эмульсии сенсibilизирующих красителей характер зависимостей $[H^+]$ и $[Br^-]$ от [ТСК] описывается выражениями (3), (4) и (5), т. е. остается неизменным (изменяются лишь входящие в указанные уравнения параметры), органические соединения, содержащиеся в системе, из рассмотрения можно исключить.

2. Основным источником образующихся в процессе химического взаимодействия ионов $H_{дон}^+$ и O^{2-} принимается вода. Если при этом выявляется дефицит ионов кислорода, то в качестве их дополнительного источника рассматривается кислород воздуха.

3. Предполагается, что при взаимодействии ТСК с микрокристаллами галогенидов меди лабильная сера не окисляется и полностью расходуется на формирование сульфидов состава $Ag_xCu_{2-x}S$, где $0 \leq x \leq 2$. Не нарушая общности суждений, для определенности отношение Ag к Cu в указанных сульфидах примем равным 1 : 3.

4. Обнаруживаемое подтравливание микрокристаллов связывается с растворением галогенидов меди комплексными ионами H_3O^+ в сочетании с бром-ионами (предполагается, что с понижением рН эмульсии равновесная концентрация H_3O^+ возрастает). Предполагается также, что возможная реакция растворения галогенидов меди идет с образованием Cu_2O и комплексных ионов $[CuBr_n]^{n-1}$ (для определенности принимается вероятное значение $n=3$).

С учетом изложенных допущений уравнение химической реакции, протекающей в эмульсиях после введения ТСК, можно представить в следующем (общем) виде:



С использованием параметров, приведенных в табл. 1, определены значения коэффициентов уравнения (7) для каждой из исследованных эмульсий (табл. 2). В табл. 2 представлены также вычисленные значения $\omega_4 \omega_7 / \omega_1 \omega_2^{1/2}$. В пределах воспроизводимости эксперимента ($\pm 12\%$) указанная величина оказалась равной единице. Возможно, это является косвенным свидетельством того, что в протекающих химических процессах $CuBr$, ТСК, H^+ (H_3O^+) и Br^- (коэффициентами при которых в уравнении (7) сомножители рассматриваемого выражения являются) играют определяющую роль.

Исследование эмульсионных слоев. Эмульсия наносилась на триацетатцеллюлозную основу на лабораторной поливной машине. Сведения о полученных эмульсионных слоях представлены в табл. 3.

Были исследованы спектральная чувствительность и спектры отражения полученных фотографических слоев. Экспонирование образцов в спектросенситометре производилось во влажном состоянии (эмульсионный слой в течение 1–2 мин пропитывался 2%-ным раствором аскорбиновой кислоты). Был использован проявитель, содержащий 50 г/л аскорбиновой кислоты и 50 г/л аминоуксусной кислоты (рН 9). Время проявления при комнатной температуре составляло 4 мин. Фиксирование производи-

Коэффициенты уравнения (7) для исследованных эмульсий

Эмульсия	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8	ω_9	$\omega_4\omega_7/\omega_1\omega_2^{1/2}$
21	6	20	2	6	5	2	4	10	—	0,90
22	6	22	1	12	5,5	4	2	11	—	0,85
30	6	705	238	0,36	—	235	475	—	226	1,08

Таблица 3

Характеристики исследованных галогенмедных фотографических слоев

Образец	d , мкм	M_A , мол. %	$c \cdot 10^4$
Эмульсия 22			
1	10	5,0	1,26
2	9	1,67	1,26
3	9	0,56	1,36
Эмульсия 30			
4	7	3,63	0
5	8	3,63	1,04
6	9	1,10	0
7	7	1,10	1,04
8	8	0,22	0
9	6	0,22	1,04
10	5	0	0
11	6	0	1,04
Эмульсия 21			
12	12	1,05	1,40
13	9	0,35	1,40
14	15	3,16	1,40

Обозначения: d — толщина эмульсионного слоя, M_A — концентрация ТСК, c — концентрация красителя, моль/моль CuBr .

лось в растворе, содержащем (г/л): тиосульфат натрия кристаллический — 240; сульфит натрия безводный — 10; бисульфит натрия — 25. После фиксирования для стабилизации изображения пленка обрабатывалась в 2%-ном растворе бензотриазола. Денситометрирование спектросенситограмм и расчет спектральной чувствительности производились на полуавтоматизированной установке, коммутированной с ЭВМ. Построенные по данным этих измерений кривые спектральной чувствительности отображены на рис. 3, б и 4, б. Спектры отражения получены на спектрофотометре СФ-10; они представлены на рис. 3, а и 4, а.

Кривая 10 на рис. 3, а отражает обусловленное бромидом меди поглощение света несенсибилизированным образцом. Для сенсибилизированных образцов (кривые 4–9 и 11) дополнительно к собственной области с границей $\lambda=430$ нм обнаруживается поглощение и в более длинноволновом диапазоне (до дальней красной области). При концентрациях ТСК в микрокристаллах, не превышающих 2,0–2,5 мол.%, чем выше уровень сенсибилизации, тем значительней поглощение (в частности, зависимость

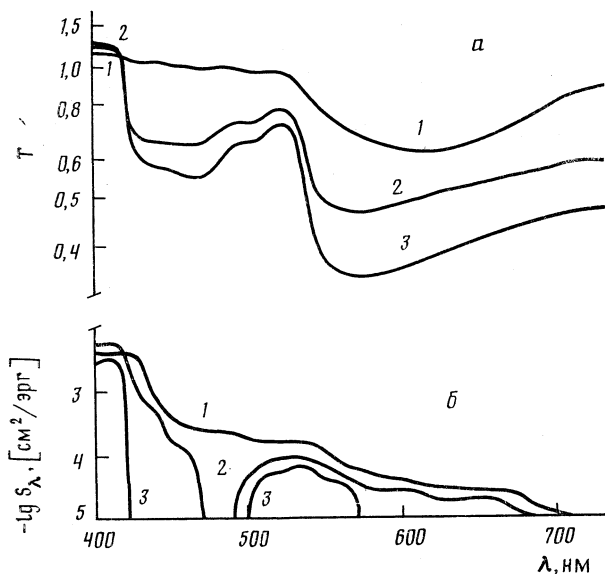


Рис. 4. Спектры отражения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) галогенмедных эмульсионных слоев, сенсibilизированных ортохроматическим красителем А (эмульсия 21). Содержание тиосульфатного комплекса серебра (относительно CuBr) в образцах 12, 13 и 14 составляет 1,05; 0,35 и 3,16 мол. % соответственно

поглощения от M_A при $\lambda=600$ нм отображена на рис. 5, а). Обращает внимание, что при $M_A > 2,0 \div 2,5$ мол. % степень поглощения начинает стабилизироваться. Для образцов, не содержащих красителей, характерно постепенное снижение поглощения по мере продвижения в длинноволновую область вплоть до 600 нм. В интервале 600–750 нм намечается тенденция к медленному росту поглощения.

Образцы, сенсibilизированные и ТСК, и красителями, характеризуются пиками поглощения, максимумы и размах «крыльев» которых соответствуют максимуму и границам сенсibilизации использованных красителей. В области указанного максимума сенсibilизации (640–650 нм) различие между кривыми поглощения образца, сенсibilизированного красителями, с одной стороны, и образцами без красителей — с другой, оказывается тем существенней, чем ниже уровень сенсibilизации тиосульфатным комплексом серебра; в частности, наибольшее различие наблюдается в случае, когда в эмульсионном слое ТСК отсутствует, т. е. $M_A=0$ (ср. кривые 10 и 11).

Как показано на рис. 3, б, в полном согласии со спектрами отражения во всех исследованных образцах обнаруживается спектральная чувствительность в собственной области бромида меди. Кривые спектральной чувствительности всех образцов, кроме несенсibilизированного, как и соответствующие спектры отражения, простираются в длинноволновую область. Наблюдаемое различие в поведении этих кривых обуславливается уровнем сенсibilизации тиосульфатным комплексом серебра, а также наличием (или отсутствием) в эмульсионном слое красителей. К примеру в случае низкого уровня сенсibilизации ТСК и в отсутствие красителей выявляется чрезвычайно слабая спектральная чувствительность в относительно узком интервале 530–600 нм (кривая 8). С повышением уровня сенсibilизации граница спектральной чувствительности сдвигается в бо-

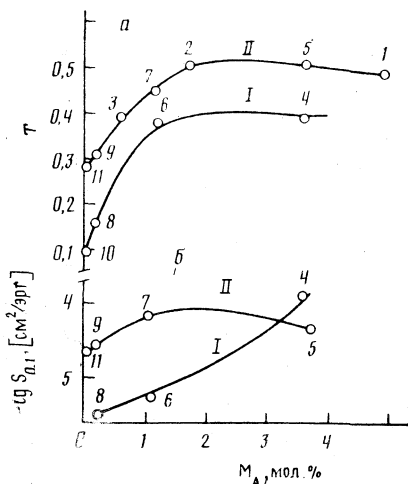


Рис. 5. Изменение отражения (а) и спектральной чувствительности (б) галогенмедных эмульсионных слоев при $\lambda=600$ нм в зависимости от концентрации тиосульфатного комплекса в микрокристаллах; I — образцы, не содержащие сенсibilизирующих красителей; II — образцы, сенсibilизированные смесью красителей Б и В (номера экспериментальных точек соответствуют номерам кривых на рис. 3)

лее длинноволновую область, а значения спектральной чувствительности S_λ несколько повышаются (кривая 6). При дальнейшем повышении уровня сенсibilизации (M_A увеличивается в ~ 3 раза) обнаруживается еще большее расширение области спектральной сенсibilизации и весьма значительное (на 1,5–2 порядка) увеличение спектральной чувствительности (кривая 4). С ростом чувствительности, однако, в существенной мере увеличивается и вуаль.

Введение в эмульсионные слои красителей (при уровнях сенсibilизации ТСК не более 2,0–2,5 мол. %) приводит как к расширению области спектральной сенсibilизации, так и к повышению спектральной чувствительности. Кроме того, во всем исследованном диапазоне с введением красителей обнаруживается увеличение максимальной оптической плотности изображения и соответственно коэффициента контрастности (уровень вуали практически не изменяется). Относительная эффективность сенсibilизации красителями оказывается тем выше, чем меньше в эмульсионном слое ТСК. Относительный наибольший эффект, как и в спектрах отражения, обнаруживается в образцах, не сенсibilизированных ТСК (ср. кривые 10 и 11). Зависимость S_λ от M_A представлена на рис. 5, б.

Необходимо отметить, что рассмотренный выше случай, когда введение красителей в галогенмедную эмульсию, не содержащую ТСК, удалось обеспечить чувствительность в минус-синей области, является не типичным. Как указывалось выше, для спектральной сенсibilизации галогенмедной эмульсии многими цианиновыми красителями требовалось предварительно добавлять к эмульсии раствор ТСК. К числу таких красителей относится и использованный нами ортохроматический сенсibilизатор А. В спектрах отражения образцов, сенсibilизированных этим красителем (рис. 4, а), выделяется пик, соответствующий максимуму его сенсibilизации ($\lambda=530$ нм). При высокой концентрации ТСК этот пик нивелируется (кривая 14). Аналогичная картина обнаруживается и на кривых спектральной чувствительности. Как видно из рис. 4, б, при высоких уровнях сернистой сенсibilизации спектральная чувствительность плавно снижается по мере продвижения в длинноволновую область, тогда как

при $M_A < 2\%$ четко выделяются экстремумы. Оптимальной является концентрация $\sim 1,5-2$ мол. % (при более высоких значениях M_A резко подсакивает вуаль).

Перейдем к анализу полученных результатов. О возможности спектральной сернистой сенсibilизации галогенидов серебра известно относительно давно [3]. Сопоставление наших результатов с литературными данными свидетельствует об общности многих закономерностей, выявленных на галогенидах серебра и на галогенидах меди. В частности, и в галогенсеребряных материалах степень спектральной чувствительности увеличивается с повышением уровня сернистой химической сенсibilизации (СХС). И в галогенсеребряных материалах увеличение вуали, обусловленное сильной СХС, препятствует четкой регистрации спектральной чувствительности [4]. Принято считать, что при СХС на поверхности микрокристаллов образуется сульфид серебра (в нашем случае, как указывалось, мы предположили, что это сульфиды меди и/или серебра). Поглощение света в сернистосенсibilизированных галогенидах (серебра, меди) осуществляется в области более длинных волн, чем в несенсibilизированных $AgBr$ или $CuBr$, т. е. длинноволновое поглощение связано с указанными сульфидами. Естественно предположить, что при сильной СХС формируются крупные образования (кластеры) из указанных сульфидов, которые играют роль центров вуали и могут вызвать полное вуалеобразование.

В [5] определено положение энергетических уравнений для химически сенсibilизирующих образований на $AgBr$. Учтывая эти данные, а также полное качественное соответствие обсуждаемых закономерностей в сернистосенсibilизированных $AgBr$ и $CuBr$, можно предложить следующий возможный механизм электронных процессов, объясняющих описанные выше экспериментальные результаты.

При низких уровнях СХС (т. е. малых концентрациях ТСК) в $CuBr$ формируются «молекулярные» центры сульфидов меди и/или серебра, нижний вакантный уровень (НВУ) которых располагается ниже дна зоны проводимости (ДЗП) $CuBr$. У этих центров имеются уровни, располагающиеся выше ДЗП $CuBr$. Минимальная энергия, необходимая для переброски электрона из сульфидного центра в зону проводимости $CuBr$, должна быть больше энергетической щели между верхним заполненным уровнем (ВЗУ) сульфидов и ДЗП $CuBr$. В соответствии с полученными в работе экспериментальными результатами эта энергия соответствует свету с длиной волны $\sim 600-650$ нм. Пока концентрация локальных уровней («молекулярных» центров) в микрокристаллах относительно невелика, вклад длинноволновой чувствительности по сравнению с собственной пренебрежимо мал. Поэтому при низких уровнях СХС спектральная чувствительность в минус-синей области практически не выявляется. С ростом концентрации ТСК, с одной стороны, увеличивается количество локальных уровней, а с другой — увеличиваются размеры сульфидных центров (формируются кластеры). При некоторой концентрации ТСК (по нашим данным, при $M_A \approx 1 \div 3$ мол. %) происходит качественный скачок, заключающийся в том, что указанные локальные энергетические уровни формируют энергетическую зону. В пределах энергетической зоны благодаря расщеплению возникает множество уровней. Спектр поглощения становится непрерывным, так как электроны могут возбуждаться до любого из уровней зоны проводимости. При этом спектральная чувствительность смещается в более длинноволновую область (энергетическая щель становится уже).

Что касается красителей, то их роль в спектральной сенсibilизации галогенидов меди без затруднений описывается в рамках общепринятых концепций и не требует дополнительных разъяснений.

Список литературы

1. Патент США 4 433 049 Method for preparing a light-sensitive cuprous halide emulsion (N. Itoh, T. Takahashi, K. Ogi, A. Kamitakahara; filed 10.02.82. № 347647).
2. Патент Великобритании CB 2 093 603 A Light-sensitive cuprous halide emulsions and method for their preparation (T. Takahashi, K. Ogi, A. Kamitakahara, N. Itoh; filed 17.02.82. № 8204610).
3. *Dickinson H. O.* // J. Photogr. Sci. 1959. V. 7. P. 105.
4. *Frieser H., Bahnmuller W.* // Ibid. 1968. V. 16. P. 38.
5. *Ehrlich H.* // Photogr. Sci. Eng. 1979. V. 23. P. 348.

Всесоюзный государственный научно-исследовательский и проектный институт химико-фотографической промышленности
Москва

УДК 541.14

© 1991 г.

*Власов А. П., Суровой Э. П.***ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОСИСТЕМ АЗИД ТАЛЛИЯ — АЛЮМИНИЙ В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ**

Показано, что контактирование азид таллия с алюминием приводит к росту величины фототока в собственной области поглощения азид таллия и расширению области спектральной фотоэлектрической чувствительности. Установлено, что в зависимости от интенсивности и спектрального состава падающего света, величины и полярности внешнего напряжения для контактных гетеросистем азид таллия — алюминий реализуются три формы кинетической кривой фототока. При освещении гетеросистем азид таллия — алюминий светом из области собственного поглощения азид таллия и при воздействии внешнего напряжения в интервале 0–3 В отрицательного потенциала со стороны азид таллия обнаружен эффект «отрицательного фототока».

При рассмотрении процессов, протекающих в индивидуальных азидов тяжелых металлов и гетеросистемах азид — металл (полупроводник) при воздействии на них света различного спектрального состава, важная роль отводится неравновесным носителям заряда. В конечном итоге эти процессы приводят к образованию соответствующего металла и азота — продуктов фотохимического разложения азидов. Таким образом, исследование фотоэлектрических свойств азидов тяжелых металлов и гетеросистем азид — металл (полупроводник) позволяет получить информацию для выяснения механизма фотохимического разложения объектов. В то время как в отечественной [1–3] и зарубежной [4, 5] литературе накоплен значительный экспериментальный материал по фотоэлектрическим свойствам индивидуальных азидов и гетеросистем азид — металл, исследования особенностей кинетики фотопроводимости гетеросистем азид — металл отсутствуют.

В настоящей работе систематизированы результаты исследований кинетики фототока гетеросистем азид таллия — алюминий.

Экспериментальная часть

Поликристаллический азид таллия получали по обменной реакции из водных растворов нитрата таллия квалификации «ч. д. а.» и технического дважды перекристаллизованного азид натрия. Образцы для исследования готовили путем прессования таблеток азид таллия при давлении $1 \cdot 10^3$ кг/см², на поверхность которых методом термического испарения в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) наносили полупрозрачные проводящие алюминиевые электроды.

Измерения проводили на установке [6], включающей электрометрический вольтметр В 7-30 (чувствительность по току $1 \cdot 10^{-15}$ А), источник постоянного напряжения до 30 В, источник излучения (ксеноновая лампа ДКСШ-1000), совмещенный с монохроматром СРМ-2. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и давлении в вакуумной системе $3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Обсуждение результатов

Исследования [2, 3, 7] показали, что длинноволновый порог фотоэлектрической чувствительности индивидуального азида таллия лежит в области 500 нм. Контактное взаимодействие азидов таллия с металлами наряду со значительным (вплоть до 1500 нм) расширением области спектральной чувствительности приводит к заметным изменениям фотоэлектрической чувствительности в собственной области поглощения азидов таллия.

В настоящей работе установлено, что при освещении гетеросистем азидов таллия — алюминий светом из области собственного поглощения азидов таллия наблюдается увеличение (по сравнению с индивидуальным азидом таллия) численного значения фототока. Для гетеросистем азидов таллия — алюминий (так же, как и для индивидуального азидов таллия) в зависимости от интенсивности и спектрального состава падающего света, величины и полярности внешнего напряжения, реализуются три формы кинетической кривой фототока (рис. 1 и 2).

Освещение гетеросистем азидов таллия — алюминий в области собственного поглощения азидов таллия при интенсивности света, прошедшего через слой металла $1 \cdot 10^{14}$ квант/см²·с приводит к тому, что при положительном со стороны азидов таллия потенциале внешнего напряжения на кинетической кривой фототока в начальный момент времени имеет место отчетливый максимум, за которым следует стационарный участок и далее наблюдается возрастание фототока (рис. 1 и 2). По мере уменьшения интенсивности падающего света максимум на кривой фототока для гетеросистем азидов таллия — алюминий уменьшается вплоть до полного его исчезновения (рис. 1, кривая 2 и 3), кроме того, продолжительность стационарного участка кинетической кривой фототока увеличивается.

При увеличении же интенсивности прошедшего через слой металла света и увеличении внешнего поля положительного потенциала со стороны азидов таллия наблюдается увеличение начального максимума и уменьшение (во времени) стационарного участка на кинетической кривой фототока, при внешнем поле более 20 В (рис. 2) процесс нарастания фототока протекает с постоянным ускорением. При облучении гетеросистем азидов таллия — алюминий светом из длинноволновой области спектра, в которой азид таллия практически не поглощает свет, а также при отрицательной полярности внешнего поля со стороны азидов таллия (вплоть до 20 В) не удалось реализовать начальный максимум на кинетической кривой фототока.

Было установлено, что при освещении гетеросистем азидов таллия — алюминий светом из области собственного поглощения азидов таллия и при воздействии внешнего напряжения в интервале 0—3 В отрицательного потенциала со стороны азидов таллия имеет место обнаруженный впервые для гетеросистем светочувствительная соль — металл эффект «отрицательного фототока» (рис. 3), причем при внешнем напряжении $U_{\text{вн}} \approx 4,5$ В фототок в этой спектральной области отсутствовал вовсе. Следует отметить, что для рассмотренной гетеросистемы азидов таллия — алюминий в диапазоне 1500—300 нм обнаружены заметные контактные фото-ЭДС, отсутствующие для индивидуального азидов таллия.

Наблюдаемые эффекты находят разумное объяснение в рамках развиваемых представлений о природе процессов в гетеросистемах светочувствительная соль — металл [2, 8, 9]. В [4, 7, 10] было установлено, что азид таллия имеет запорный поверхностный потенциал, обусловленный наличием поверхностных электронных состояний. Характер припо-

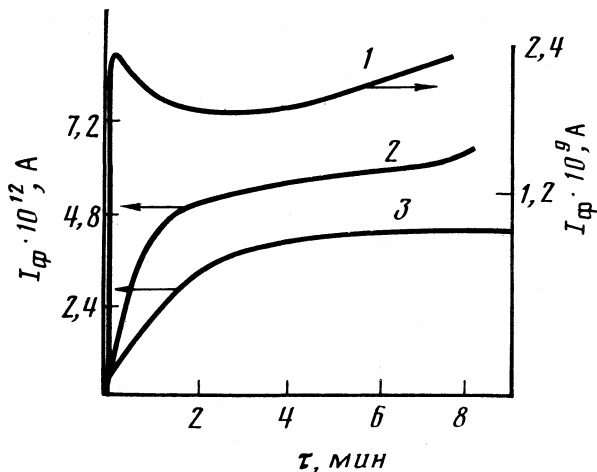
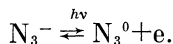
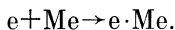
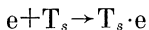


Рис. 1. Кинетика фототока гетеросистемы азид таллия — алюминий при $\lambda=400$ нм, $U_{\text{вн}}=5$ В и $I=1 \cdot 10^{14}$ (1), $3 \cdot 10^{16}$ (2), $1 \cdot 10^{10}$ квант/см²·с (3)

верхностных изгибов зон у азид таллия при контактировании с алюминием представлен на рис. 4. При освещении гетеросистем азид таллия — алюминий в области собственного поглощения азид таллия имеет место генерация электрон-дырочных пар в азиде таллия (рис. 4, переход 1):

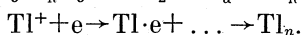
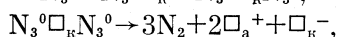
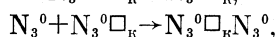
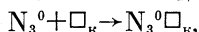
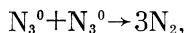


Пары носителей, генерированные в области пространственного заряда азид таллия, перераспределяются в контактном поле (обусловленном наличием поверхностных электронных состояний контакта, глубина залегания которых определена в [11], и несоответствием термоэлектронных работ выхода из азид таллия и алюминия [12]), с переходом электронов на уровни поверхностных электронных состояний контакта или непосредственно в металл (рис. 4, переходы 5, 7):



Результирующее повышение концентрации дырок в области пространственного заряда азид таллия должно вызвать и соответствующее общее увеличение фотоэлектрической чувствительности (фототока) и, в частности, резкое повышение в начальный момент времени фотоэлектрической чувствительности гетеросистемы азид таллия — алюминий.

Одновременно с образованием неравновесных фотоэлектронов и фотодырок идет образование азота, а также формирование и рост металла по принимаемым для фотолиза азидов реакциям [2, 8, 9]:



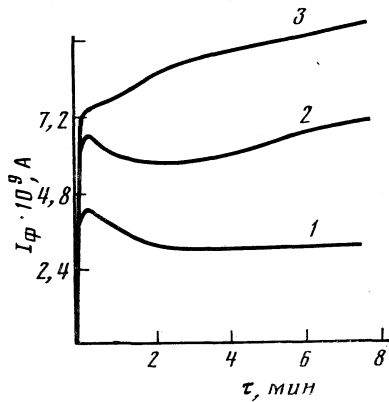


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика фототока гетеросистемы азид таллия – алюминий при $\lambda=400$ нм, $I=1 \cdot 10^{14}$ квант/см²·с и $U_{вн}=8$ (1), 13 (2), 20 В (3)

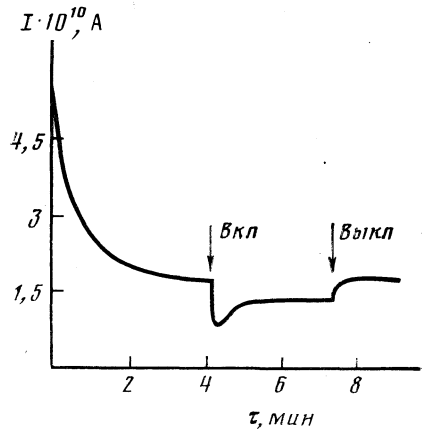


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика темнового и фототока гетеросистемы азид таллия – алюминий при $U_{вн}=-0,5$ В и $\lambda=400$ нм

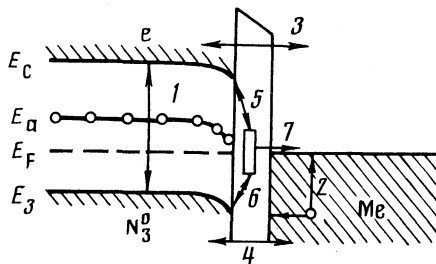


Рис. 4

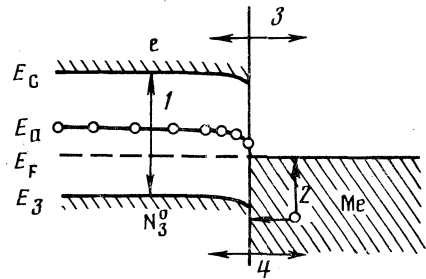


Рис. 5

Рис. 4. Зонная энергетическая диаграмма гетеросистемы азид таллия – алюминий

Рис. 5. Зонная энергетическая диаграмма микрогетероструктуры азид таллия – таллий

В процессе роста образуются коллоидные частички металла, в контакте с которыми формируются микрогетероструктуры азид таллия – таллий (продукт фотолиза). В соответствии со значениями термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров [12], характер приповерхностных изгибов зон у азида таллия в контакте с таллием показан на рис. 5. Таким образом, формируемые в процессе фотолиза микрогетероструктуры способствуют (по причинам, изложенным выше) возрастанию фототока.

Обнаруженный в настоящей работе эффект «отрицательного фототока» и отсутствие фототока при освещении гетеросистемы азид таллия – алюминий светом из области собственного поглощения азида таллия при внешнем напряжении $\sim 4,5$ В отрицательного потенциала со стороны азида таллия, мы связываем с различием по знаку и величине внешнего поля и контактной фото-ЭДС. Результирующий фототок во внешней цепи будет определяться суммированием либо вычитанием величин внешнего поля

и поля фото-ЭДС. При отсутствии фототока имеет место компенсация внешнего поля, падающего в области пространственного заряда, полем контактной фото-ЭДС.

Список литературы

1. *Гаврищенко Ю. В.* Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсibilизация этого процесса органическими красителями: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1969. 20 с.
2. *Суровой Э. П.* Катализ металлами и полупроводниками фотолиза азидов свинца и серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1977. 20 с.
3. *Диамант Г. М.* Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 1988. 19 с.
4. *Dev S. K., Joffe A. D.* // Proc. Roy. Soc. A. 1960. V. 256. P. 514.
5. *Evens B. L., Joffe A. D., Grey P.* // Chem. Rev. 1959. V. 59. P. 4.
6. *Суровой Э. П., Макеев М. А., Грибанова Т. И., Басовский В. Б.* // Матер. науч.-практ. конф. «Методы исследования в химии и химической технологии». Томск, 1986. С. 398–403. Деп. в НИИТЭХИМ 26.09.86, № 1075 хп-Д86.
7. *Суровой Э. П., Ляшко А. П., Черников Е. В.* // Матер. науч.-практ. конф., посвященной 85-летию химико-технолог. фак-та. Томск, 1985. С. 42–47. Деп. в НИИТЭХИМ 21.08.85, № 863 хп-Д85.
8. *Захаров Ю. А., Суровой Э. П.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематогр. 1981. Т. 26. № 1. С. 10.
9. *Суровой Э. П., Бугерко Л. Н.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 2. С. 52.
10. *Суровой Э. П., Ляшко А. П., Лоскутов В. С.* // Матер. Менделеевской конф. Томск, 1984. С. 4–5. Деп. в НИИТЭХИМ, № 919 хп-Д84.
11. *Суровой Э. П., Грибанова Т. И., Толкачева Н. В.* // Матер. науч.-практ. конф. «Методы исследования в химии и химической технологии». Томск, 1986. С. 341–352. Деп. в НИИТЭХИМ 26.09.86, № 1075 хп-Д86.
12. *Суровой Э. П., Черников Е. В., Грибанова Т. И., Белялов А. Ш.* // Матер. науч.-практ. конф., посвященной 85-летию химико-технолог. фак-та. Томск, 1985. С. 70–75. Деп. в НИИТЭХИМ, № 863 хп-Д85.

Кемеровский государственный
университет

УДК 77.021.131.01:778.83

© 1991 г.

Гузенко А. Ф., Колесников Л. В.

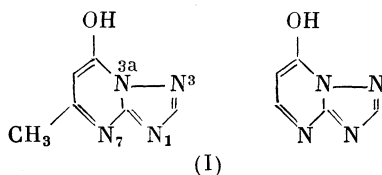
АДСОРБЦИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr

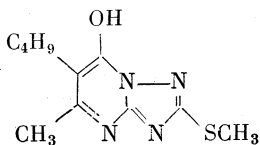
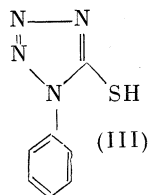
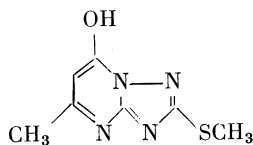
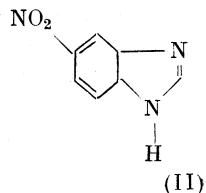
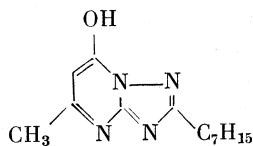
Модификаторы роста, такие как 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаинден, его производные, 1-фенил-5-меркаптотетразол и 5-нитробензимидазол, их серебряные соли и адсорбция на микрокристаллы AgBr исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что для всех исследованных модификаторов в образовании связи при формировании соли и при адсорбции принимают участие атомы азота. Показано, что при образовании серебряных солей и при адсорбции тетраазаиндена и нитробензимидазола имеет место подобный механизм формирования связи, когда два атома азота взаимодействуют с ионом серебра. В спектре линии N 1s нитрогруппы нитробензимидазола и его серебряной соли выявлен спутник «shake up»-природы. В спектре линии N 1s нитробензимидазола, адсорбированного на поверхности микрокристаллов AgBr, пика, соответствующего нитрогруппе, не обнаружено, что, возможно, связано с ее замещением сверхстехиометрическим бромом.

Модификаторы роста (МР) вызывают устойчивый интерес в фотографической науке благодаря их свойствам, таким как увеличение чувствительности и замедления процесса формирования вуали, а также избирательное, в зависимости от типа МР и его концентрации, формирование гранки микрокристаллов (МК) AgHal [1]. Известно, что адсорбция МР на поверхность МК AgHal происходит с формированием серебряной соли. Однако этого недостаточно для понимания процессов, протекающих на поверхности. Для изучения явлений на поверхности, таких как окисление, катализ, адсорбция и др., широкое распространение получил метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который позволяет получить информацию о состоянии поверхности и молекул, адсорбированных на ней. В данной работе предпринята попытка получения новой информации о химической структуре и адсорбционных свойствах МР методом РФЭС.

Экспериментальная часть

Методом РФЭС было проведено исследование МР: 4-гидрокси-5-метил-1,3,3а,7-тетраазаиндена (I) и его производных, 5-нитробензимидазола (II) и 1-фенил-5-меркаптотетразола (III), а также их серебряных солей и адсорбции на МК AgBr. Структурные формулы исследованных соединений приведены ниже:





Исследования проводились на электронном спектрометре ЭС-2401 при использовании линии излучения $K_{\alpha}Mg$ (1253,6 эВ). Учет зарядки образцов в процессе испускания фотоэлектронов проводился по линии $C 1s$ ароматических углеводородов после ее разложения на элементарные составляющие. Энергия связи данной линии принялась равной 285,0 эВ [2]. При РФЭ-анализе использовались линии $Ag, 3d, Br, 3d, C 1s, O 1s, N 1s$ и $S 2p$.

МК $AgBr$ были получены методом неконтролируемой двухструйной кристаллизации при сливании эквимольных растворов нитрата серебра и бромида калия. После отмывки от водорастворимых солей в раствор, содержащий МК $AgBr$, были введены спиртовые растворы МР с концентрацией 10^{-5} моль/л. После этого МК были подвергнуты многократной отмывке в дистиллированной воде. Серебряные соли МР также были получены методом неконтролируемой кристаллизации при сливании растворов нитрата серебра и соответствующего модификатора. Нанесение образцов МР проводилось рекристаллизацией из этанола. МК $AgBr$ и соли МР наносились из водяной суспензии.

Обсуждение результатов

Были получены РФЭ-спектры МК $AgBr$ без МР. Наличие линии $C 1s$ в данном образце обусловлено паромасляной откачкой энергоанализатора электронного спектрометра ЭС-2401. Интенсивность данной линии незначительно возрастала в процессе нахождения образца в камерах спектрометра. Линий азота и серы в данном образце обнаружено не было.

Исследование собственно МР, их серебряных солей и адсорбции на МК $AgBr$ показало, что во всех случаях линия $C 1s$ имеет сложную структуру. Использование процедуры разложения позволило провести идентификацию пиков, соответствующих различным функциональным группам углевода. В большинстве случаев пик $C 1s$ может быть разложен на три элементарные составляющие с энергиями связи: 285,0 эВ ($C-H, C-C$, алифатический или ароматический углерод), 287,0 эВ ($C-N, C-O$) и 288,2 эВ ($N-C \leq O$). Полуширина, которая использовалась при разложении, равна 1,8 эВ. Отношение интегралов соответствующих пиков, которое было получено при разложении, согласуется с предполагаемым из стехиометрических формул соответствующих соединений с учетом возрастания в процессе эксперимента интенсивности пика $C 1s$ с энергией связи

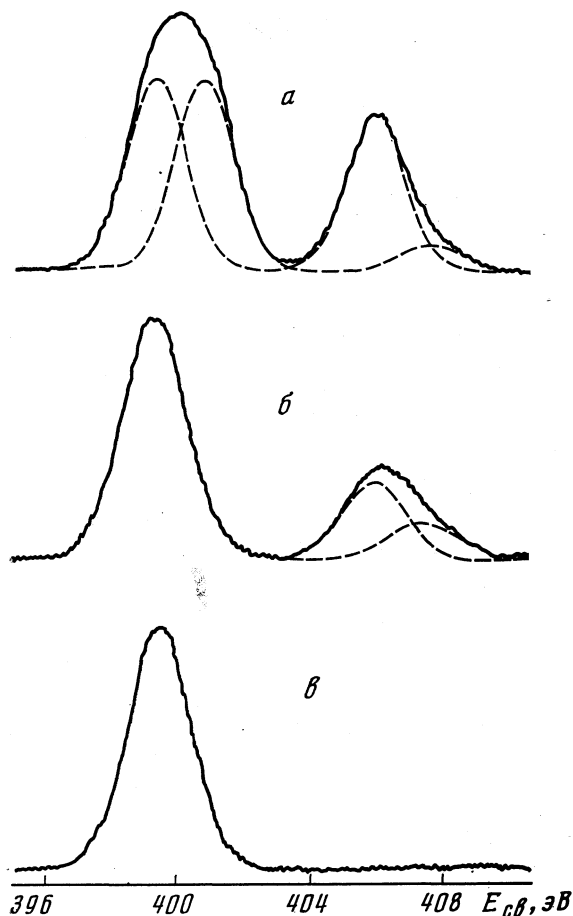
285,0 эВ за счет адсорбции углерода из вакуумной системы спектрометра. Учет вклада данной компоненты осуществляется последовательной записью спектров линии C 1s и интерполяцией к началу эксперимента. Исключение при разложении составляет пик C 1s MP II, который раскладывается на две компоненты с энергиями связи 285,0 и 286,2 эВ соответственно.

В работах [3, 4] приведены результаты исследований различных MP, в том числе I и II. Показано, что в случае адсорбции III на поверхность МК AgBr имеет место образование связи между ионами серебра на поверхности МК и атомами серы III. При адсорбции I атомы азота в положениях 1, 3 и 7 одинаково взаимодействуют с ионами серебра на поверхности МК. В работе [3] также показано, что III в исходном состоянии находится в тионо-форме; протон отщепляется от атома серы и присоединяется к атому азота. Наши исследования показали, что энергия связи S 2p III близка с стандартной для меркаптогруппы. При образовании серебряной соли и при адсорбции на МК энергия связи S 2p III практически не изменяется и наблюдается уменьшение энергии связи N 1s, что соответствует увеличению электронной плотности на атомах азота, т. е. образованию адсорбционной связи с атомами азота.

При сопоставлении энергий связи линии N 1s MP I, его серебряной соли и MP I, адсорбированного на поверхности МК AgBr, установлено, что при образовании соли и при адсорбции происходит не только уменьшение энергии связи линии N 1s, но и изменение ее формы, свидетельствующее о перераспределении электронной плотности в молекуле I. Аналогичная картина наблюдается и для производных I. На основе разложения линии N 1s на четыре гауссовы составляющие (при одинаковой интенсивности и полуширине) можно предположить, что при адсорбции на МК AgBr и при образовании серебряной соли принимают участие атомы азота в положениях 1 и 3. Энергия связи S 2p для производных I, содержащих метилтиогруппу, практически не изменяется при образовании серебряных солей и при адсорбции на поверхность МК AgBr.

Спектры линий N 1s MP II, его серебряной соли и адсорбции на МК приведены на рисунке. Видно, что при образовании соли II происходит вырождение линии, соответствующей двум атомам азота в бензимидазольной группе. Данный экспериментальный факт может быть объяснен в предположении, что при образовании соли происходит формирование хелатной связи атома серебра с обоими атомами азота в бензимидазольной группе. Данное предположение подтверждается также тем, что для серебряной соли II стехиометрическое отношение $[N]/[Ag] \approx 3$. Использование процедуры разложения пика N 1s, соответствующего нитрогруппе II и его серебряной соли, показало, что данный пик не является элементарным. Для корректного разложения потребовалось введение, помимо основного пика, соответствующего нитрогруппе, дополнительного, который, как показано в работе [5], имеет «shake up»-природу. Сумма интегралов пика N 1s нитрогруппы и сателлита «shake up» равна полусумме интегралов пиков N 1s, соответствующих атомам в бензимидазольной группе.

Как известно, РФЭ-спектры высокосопряженных органических молекул содержат сателлиты «shake up»-природы. Такие сателлиты сопровождают фотоионизационные линии атомов в акцепторных группах, таких как NO₂, C=O, NO и др. В случае нитрогруппы N 1s группы «shake up»-сателлит обычно расположен со стороны более высоких энергий связи, чем фотоионизационная линия. Однако в некоторых случаях



Рентгеновские фотоэлектронные спектры пиков N 1s MP II (а), его серебряной соли (б) и MP II, адсорбированного на поверхность МК AgBr (в); пунктирной линией показаны результаты разложения пиков на элементарные составляющие

можно предположить обратное расположение пиков (отрицательный «shake up»-спутник). Эта концепция впервые была введена в работах [6, 7]. Авторы [8, 9] предлагают достаточно простой метод определения, является «shake up»-спутник нормальным или отрицательным. Он состоит в сравнении экспериментальных энергий связи пиков N 1s нитрогрупп (E_1 и E_2 , $E_1 < E_2$) и $E_{ref} = 405,9 \pm 0,5$ эВ. В случае, если $E_1 \cong E_{ref} < E_2$, пик, имеющий большее значение энергии связи, является нормальным «shake up»-спутником; если $E_1 < E_{ref} < E_2$ и пики имеют сравнимую интенсивность, наблюдается отрицательный «shake up»-спутник.

Сопоставление энергий связи пиков N 1s нитрогруппы MP II и его серебряной соли с E_{ref} показывает, что спутник в обоих случаях является нормальным. Как показано в работе [5], в случае нормального положения «shake up»-спутника его возникновение связано с локальным возбуждением, тогда как отрицательный спутник возникает вследствие внутримолекулярного переноса заряда от донорной группы к акцепторной.

Как видно из рисунка, в спектре МР II, адсорбированного на поверхность МК AgBr, отсутствует пик, соответствующий нитрогруппе. Данный факт может быть объяснен в предположении, что нитрогруппа замещается сверхстехиометрическим бромом, наличие которого на поверхности показано в работе [10].

Энергии связи линий Ag $3d_{5/2}$ и Br $3d$ практически не зависели от типа МР и составляли $368,0 \pm 0,1$ и $68,6 \pm 0,1$ эВ соответственно. Стехиометрическое отношение $[Ag]/[Br]$ для МК AgBr с различными МР на поверхности меньше единицы и практически не отличается от данной величины для исходных МК.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно предположить аналогичный механизм адсорбции для различных МР (I и II). Дальнейшие исследования, проводимые в нашей лаборатории, связаны с изучением влияния концентрации МР в растворе на характер адсорбции, так как при большой концентрации МР возможна конкуренция за место на поверхности МК и, как следствие, различный характер адсорбции (например, плоский или краевой).

Список литературы

1. *Maskasky J. E.* // J. Imag. Sci. 1986. V. 30. № 6. P. 247.
2. *Зубан К., Нордлинг К., Фальман А. и др.* Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. С. 458.
3. *Tani T.* // Photogr. Sci. and Eng. 1977. V. 21. № 6. P. 317.
4. *Tani T.* // Ibid. 1979. V. 23. № 6. P. 323.
5. *Chehimi M. M., Delamar M.* // J. Electr. Spectr. and Rel. Phen. 1988. V. 46. P. 427.
6. *Domcke W., Cederbaum L. S., Schirmer J., Niessen W.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 1237.
7. *Domcke W., Cederbaum L. S., Schirmer J. and Niessen W.* // Chem. Phys. 1979. V. 39. P. 149.
8. *Nakagaki R., Frost D. C., McDowell C. A.* // J. Electr. Spectr. and Rel. Phen. 1980. V. 19. P. 355.
9. *Nakagaki R., Frost D. C., McDowell C. A.* // Ibid. 1981. V. 22. P. 289.
10. *Kolesnikov L. V., Dzubenko F. A., Fyodorov G. M. et al.* // Intern. Symp. on Imaging Systems. Abstracts. Dresden. August 20–24. 1989. P. 81.

Кемеровский государственный
университет

УДК 541.144.8:535.37

© 1991 г.

*Диамант Г. М., Колбасов С. В.***ВЛИЯНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В АЗИДЕ СЕРЕБРА
НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ**

Исследована низкотемпературная фотолюминесценция (при 78 К) монокристаллов азиды серебра в процессе твердофазного разложения под действием света из области собственного поглощения. Обнаружена полоса с максимумом ~ 670 нм. На основании результатов сравнения со значениями спектральных, люкс-амперных и временных характеристик фототока при тех же условиях освещения сделан вывод, что центрами свечения являются накапливающиеся в процессе фотохимической реакции кластеры серебра.

Азид серебра AgN_3 служит удобным модельным объектом при изучении реакции твердофазного разложения. Конечными продуктами реакции являются газообразный азот и металлическое серебро. По своей природе азид серебра представляет полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ и проявляет себя как хороший фотопроводник. Изучение стимулированной светом проводимости и люминесценции позволяет получить информацию о процессах генерации, рекомбинации и прилипания неравновесных носителей заряда, установить некоторые характеристики центров захвата. Однако, в результате протекающей под действием света реакции фотолиза в процессе измерения фотопроводимости происходят накопление продуктов реакции и изменение параметров дефектов решетки, которые являются центрами прилипания или рекомбинации носителей заряда, что приводит к появлению аномальных особенностей фотопроводимости и изменению спектров люминесценции.

Таким образом, изучение фотопроводимости и фотолюминесценции дает возможность установления закономерностей фотохимической реакции перестройки дефектов структуры соединения, что необходимо для построения модели реакции твердофазного разложения на элементарных стадиях.

Экспериментальная часть

Изучение фотопроводимости и фотолюминесценции проводилось на монокристаллических образцах, полученных выращиванием из аммиачного раствора путем медленного испарения аммиака по разработанной нами методике [1]. Использовались кристаллы со средними размерами $3 \times 2 \times 1$ мм. Для проведения измерений фотопроводимости азиды на кристалл наносились электрические контакты с помощью серебросодержащей пасты типа «Контактол». Для получения высокого качества контактов, признаками которого являются невыпрямляющий режим работы, низкий уровень шумов, отсутствие падения напряжения в области контактов, использовалась следующая методика. Участки кристалла, предназначенные для нанесения пасты, освещались интенсивным ультрафиолетовым излучением, в результате чего на поверхности выделялось чистое металлическое серебро из матрицы азиды. Контакты создавались на противоположных гранях (110) кристалла, а измерения тока

проводились вдоль направления [110]. Кристаллы освещались монохроматическим светом вдоль кристаллографического направления [001] в спектральном диапазоне 250–1000 нм и интервале интенсивностей $3 \cdot 10^{11}$ – $2 \cdot 10^{15}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре. Для экспонирования кристалла источником света служила ксеноновая лампа ДКШ-200 с выделением необходимой области с помощью монохроматора МДР-12. Возбуждение люминесценции производилось светом ртутной лампы ДРШ-250 с длиной волны 365 нм и интенсивностью 10^{14} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При наблюдении люминесценции использовался микроскоп «Люмам» с фотоэлектрической приставкой ФМЭЛ-1М. Кристаллы помещались в миниатюрный наливной криостат с жидким азотом. Медный держатель образца охлаждался до 78 К при помощи капиллярного хладопровода.

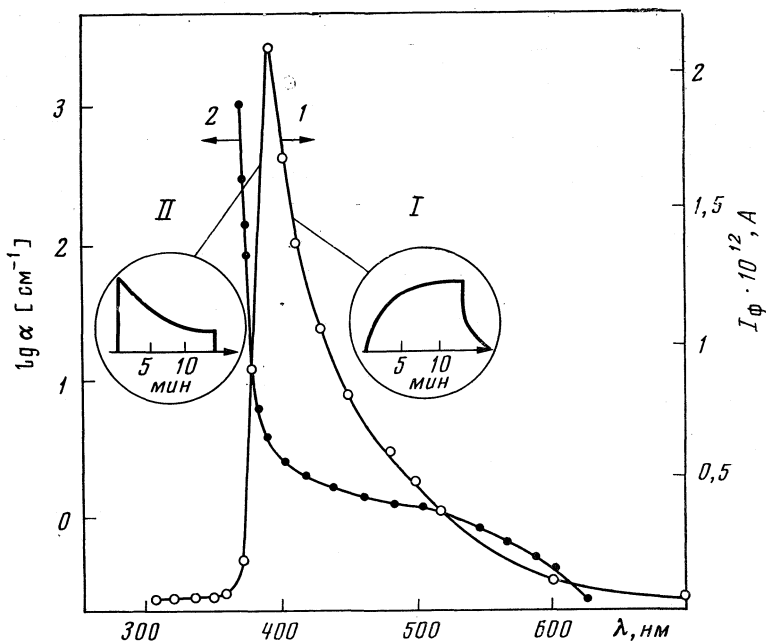
Обсуждение результатов

Спектральная зависимость и кинетические характеристики фотопроводимости AgN_3 подробно исследованы в [2]. Спектр фототока, измеренный при интенсивности 10^{14} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в сторону уменьшения длин волн от 900 до 300 нм, представлял собой кривую с резко выраженным максимумом в области 390 нм (рисунок). Положение максимума на спектре соответствует краю собственного поглощения, однако, не может быть объяснено переходом к поверхностному каналу рекомбинации, так как поглощение в этой области спектра является объемным. При переходе через максимум происходила смена типа кинетики фототока: $\text{I} \rightarrow \text{II}$ (рисунок), причем кинетика с максимумом (тип II) наблюдалась только при первой засветке неэкспонированного образца, длительная выдержка в темноте (несколько суток) не восстанавливала кинетики типа II. В результате последующей засветки из длинноволновой области спектра образец практически полностью восстанавливал фотоэлектрические свойства, соответствующие характеристикам свежевывращенного неэкспонированного кристалла. Максимальное восстановление происходило при воздействии на образец светом 500 нм интенсивностью 10^{15} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ за время не менее 40 мин.

Аналогичные особенности кинетики фототока обнаружены также на люкс-амперных характеристиках образцов для длин волн, соответствующих собственному поглощению. Люкс-амперные характеристики имели характерный излом, при переходе через который происходила смена типа кинетики: $\text{I} \rightarrow \text{II}$, а стационарное значение фототока переставало зависеть от интенсивности [2, 3].

Люминесценция таких же образцов AgN_3 при 78 К изучалась до и после их экспонирования светом 380 нм при 300 К. У неэкспонированных кристаллов обнаружена слабая фотолюминесценция с максимумом в области 550 нм, что связывается нами с наличием неконтролируемой примеси. После воздействия светом с длиной волны 380 нм интенсивностью 10^{15} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 300 К в течение 5 мин наблюдалась интенсивная фотолюминесценция с максимумом 670 нм при 78 К. Последующая засветка из области 500–550 нм с интенсивностью 10^{15} $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 300 К в течение 40 мин, либо прогрев до 330 К полностью тушили свечение. Фотолюминесценция не исчезает, если стравливать поверхностный слой экспонированного кристалла в водном растворе аммиака или тиосульфата натрия, а также после длительного хранения в темноте.

Как показано в работе [2, 3], указанные особенности кинетики фототока связаны с образованием новых центров рекомбинации в результате накопления продуктов фотолиза. Модель образования центров рекомбинации в азиде серебра в процессе реакции твердофазного разложения разработана в [4, 5]. В разлагающемся азиде серебра под действием света в его решетке происходит образование малых кластеров серебра. Такие центры могут проявлять себя в качестве ловушек как для электронов



Спектральные зависимости фототока I_{ϕ} при интенсивности засветки $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (1) и коэффициента поглощения α (2). В окрестностях схематически изображен вид кинетических кривых фототока типа I и II

так и для дырок. В результате увеличения числа атомов серебра в кластерах происходит понижение соответствующего им энергетического уровня в запрещенной зоне. В случае перехода через демаркационный уровень для электронов такие кластеры перестают быть центрами прилипания электронов и становятся центрами рекомбинации. Генерация неравновесных носителей заряда вызывает накопление ядер металла, являющихся центрами рекомбинации, за время освещения, что приводит к смене рекомбинационного канала. А это является причиной изменения хода кинетической кривой от возрастающего к спадающему типу.

Освещение азида серебра в области собственного поглощения вызывает возникновение интенсивной полосы люминесценции, связанной с появлением в объеме кристалла новых локальных центров. Таким центром люминесценции могут быть накапливающиеся под действием освещения из области собственного поглощения кластеры серебра. Последующее освещение из области примесного поглощения приводит к разрушению накопленных центров и исчезновению полосы люминесценции. Локальные центры, возникшие в результате стимулированной светом реакции стабильны при комнатной температуре. Проведенное экспериментальное исследование люминесцентных свойств монокристаллов азиды серебра подтверждает выводы, сделанные при исследовании неравновесной проводимости. Дальнейшее исследование люминесценции азиды серебра в ходе реакции твердофазного разложения позволит уточнить энергетическое положение и природу образующихся локальных уровней.

Список литературы

1. *Диамант Г. М., Сидорин Ю. Ю., Куракин С. И., Пугачев В. М.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 1058.
2. *Диамант Г. М., Колпаков О. Л., Кригер В. Г. и др.* // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм реакций в твердом теле». Черноголовка. 1989. С. 79–81.
3. *Диамант Г. М., Сидорин Ю. Ю., Олейников Ю. Э.* // Там же. С. 81–82.
4. *Колпаков О. Л., Кригер В. Г., Борисов В. Г.* // Там же. С. 4–5.
5. *Колпаков О. Л., Диамант Г. М., Кригер В. Г.* // Там же. С. 85.

Кемеровский государственный
университет

УДК 541.14:542.952.1

© 1991 г.

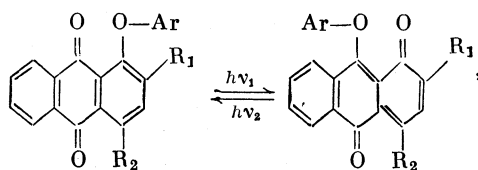
*Ерошкин В. И., Фокин Е. П., Волков А. И.,
Андреева Т. А., Блищенко Л. С., Долгих Ю. Б.,*

Симоненко А. Ф.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ 1-АРИЛОКСИАНТРАХИНОНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Изучены свойства 1-арилоксиантрахинонов в полимерных слоях. Показано, что природа заместителя оказывает влияние на физико-химические свойства фотохромных соединений (ФХС): положение максимумов поглощения исходной и фотоиндуцированной формы (ФИФ), экстинкцию, квантовый выход, константы скорости фотоизомеризации. Определены значения квантовых выходов в зависимости от длины волны облучения (0,03–0,74). Исследована температурная зависимость скорости фотопревращения ФХС и определены энергии активации процесса фотоизомеризации ФХС и темновой деструкции ФИФ, которые равны соответственно 0,5–8,8 и 12–29 ккал/моль. Показано, что исследуемые слои по своим характеристикам представляют интерес в качестве фотохромных материалов.

Известно, что под действием света для различных производных 1-арилокси-9,10-антрахинона наблюдается обратимая миграция арильной группы к *пери*-расположенному атому кислорода с образованием соответствующих производных 9-арилокси-1,10-антрахинонов [1]



где $R_1 = \text{NHC}=\text{O}-\text{R}$, OMe , NHMe , $R_2 = \text{H}$, OMe .

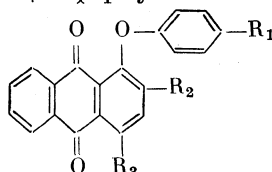
Фотоперегруппировка сопровождается значительными изменениями в видимой области спектра и представляет практический интерес. Возможность практического использования аминопроизводного 1-арилоксиантрахинона в качестве светочувствительной компоненты фотохромных материалов (ФХМ) для градационного маскирования фотопечати полутонных изображений была продемонстрирована в работе [2].

Представляло интерес исследовать фотопревращение ряда производных 1-арилоксиантрахинонов в тонких слоях полимерной матрицы в виде реальных ФХМ и изучить их фотографические характеристики.

Обозначения, свойства 1-арилоксиантрахинонов и фотографическая чувствительность ФХМ на их основе

Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{макс} (lg ε)		S _{ΔD=1} , см ² /Дж	
				до облучения	после облучения	λ = 240 ± 400 нм	λ = 365 нм
I	H	H	H	380 (3,59)	477 (3,68)	3,7	3,3
II	C(CH ₃) ₃	NCOCH ₃	H	373 (3,72)	543 (3,98)	1,6	3,3
III	C(CH ₃) ₃	NHCOCH(CH ₃) ₂	H	375 (3,75)	546 (3,92)	2,3	7,7
IV	C(CH ₃) ₃	NHCOC ₆ H ₅	H	373 (4,08)	556 (4,08)	4,6	8,3
V	C(CH ₃) ₃	NHCOC ₆ H ₄ NO ₂ -II	H	371 (3,93)	546 (4,04)	3,0	6,6
VI	C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	NHCOC ₆ H ₅	H	373 (3,89)	556 (4,08)	4,1	7,6
VII	C(CH ₃) ₃	NHCOCF ₃	H	354 (3,72)	527 (3,94)	2,2	3,6
VIII	C(CH ₃) ₃	NHCOC ₆ F ₅	H	369 (3,79)	541 (3,93)	4,1	7,6
IX	C(CH ₃) ₃	NHCOCH=CHC ₆ H ₅	H	375 (3,91)	551 (3,99)	1,8	3,6
X	C(CH ₃) ₃	NHCOC(CH ₃)=CH ₂	H	372 (3,82)	541 (3,82)	3,5	7,6
XI	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	374 (3,68)	504 (3,64)	3,5	6,3
XII	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	395 (3,88)	525 (3,98)	5,0	11,0

По методике, описанной в [3–5], были синтезированы 12 производных 1-арилоксиантрахинонов общей формулы



которые использовали в качестве светочувствительной компоненты ФХМ (см. табл. 1). Фотохромные материалы получали нанесением на подложку (стекло, пленка) с помощью аппликатора слоя светочувствительной композиции, состоящей из раствора смеси полимера (ПВА, полистирол) и фотохромного соединения (ФХС). После удаления растворителя светочувствительный слой представлял собой слой полимера, в котором молекулярно диспергировано ФХС.

Облучение проводили как нефилтрованным, так и филтрованным светом лампы ДРШ-250. О фотохимическом превращении судили по изменению электронных спектров поглощения, которые снимали на спектрофотометре «Specord UV VIS». Квантовый выход фотоизомеризации ФХС определяли двумя независимыми методами: по убыли исходного соединения и по образованию его фотоиндуцированной формы (ФИФ) и рассчитывали по формулам, приведенным в работе [6]. Интенсивность светового потока измеряли ферриоксалатным дозиметром [6]. Фотографические характеристики находили из характеристических кривых в координатах $D - \lg H$. Чувствительность определяли как обратную величину энергетической экспозиции, необходимой для получения перепада оптической плотности $\Delta D=1,0$ в максимум поглощения ФХС.

На рис. 1 представлен типичный электронный спектр поглощения исследованных ФХС и его эволюция в процессе облучения. Наличие изобестических точек в спектрах исходного и облученного ФХС свидетельствует об однозначности процесса. Исходные ФХС имеют максимумы поглощения в области 360–395 нм. При облучении наблюдается поглощение в длинноволновой области спектра с максимумом поглощения в области 506–556 нм (табл. 1).

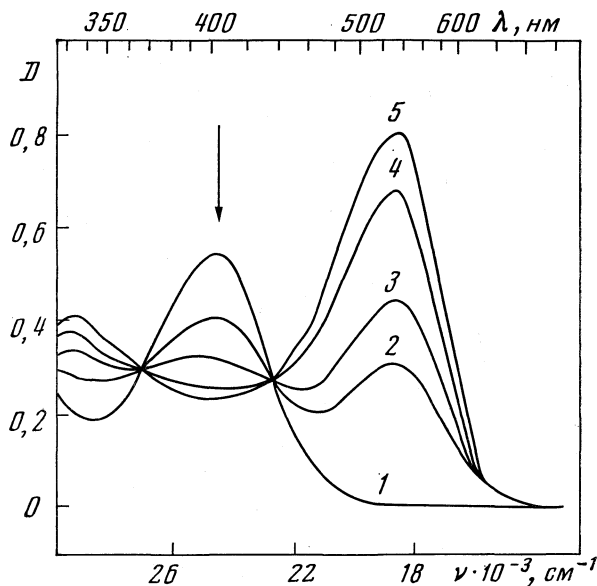


Рис. 1. Фотохимическое превращение 2,4-диметокси-1-*n*-пропил-бутилфеноксIANтрахинона (XII) под действием света $\lambda=365$ нм в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 80 с (5)

Квантовые выходы фотопревращения ФХС были определены при облучении светом длиной волны 254, 313, 365, 436 и 546 нм (табл. 2). Процесс фотоизомеризации всех ФХС протекает с максимальным квантовым выходом при облучении светом длиной волны 365 нм и наиболее эффективен в случае соединения V. Близкие значения квантового выхода имеют соединения I, III, IV, VIII. Константы скорости реакции имеют величины $\sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Найденная энергия активации процесса составляет 0,5–8,8 ккал/моль. Исследование фотопревращения ФХС при 20, 40, 60 и 80° С показало, что имеется слабая температурная зависимость скорости изомеризации (табл. 3–5). Следует отметить, что при температуре 80° С скорость образования ФИФ меньше скорости образования ФИФ при 60° С (табл. 3, 4). Нами установлено, что основной причиной этого снижения является возрастание скорости темновой деструкции ФИФ. Константы скорости темнового разложения ФИФ определяли по периоду полураспада ФИФ, значения констант приведены в табл. 5. Энергия активации этого процесса составляет 12–29 ккал/моль в зависимости от природы использованного ФХС (табл. 5). Как следует из таблицы, более устойчивы ФИФ соединений II–IV, VIII. Кроме того, цикличность этого фотохромного превращения и устойчивость ФИФ ограничены процессами деструкции, происходящими за счет высокой реакционной способности ФИФ (1,10-антрахинонов) по отношению к нуклеофильным агентам: аминам, спиртам, влаге воздуха и растворителям [3, 7]. При взаимодействии с ними ФИФ переходит в несветочувствительное 1-оксипроизводное 9,10-антрахинона.

Фотографические характеристики исследуемых ФХМ приведены в табл. 1. Светочувствительность ФХМ зависит от природы используемого ФХС, длины волны облучения и лежит в пределах 1,5–11 см²/Дж. Спектральная чувствительность ФХМ приведена на рис. 2. Видно, что кривая

Таблица 2

Квантовые выходы фотоизомеризации 1-арилоксиантрахинонов в зависимости от длины волны облучения

λ , нм	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
254	0,18	0,07	0,17	0,29	0,27	0,13	0,12	0,12
313	0,50	0,14	0,44	0,43	0,49	0,31	0,36	0,28
365	0,67	0,21	0,67	0,53	0,74	0,54	0,28	0,54
436	0,03	0,004	0,02	0,03	0,01	0,006	0,005	0,006

Таблица 3

Зависимость констант скорости изомеризации ($k_{и} \cdot 10^3$, с⁻¹) замещенных 1-арилоксиантрахинонов от длины волны облучения при 20° С

λ , нм	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
253	0,55	0,23	0,44	0,82	1,2	0,43	0,39	0,55
313	0,73	0,38	0,68	0,76	1,1	0,68	0,82	1,1
365	2,0	1,3	2,3	2,5	3,1	2,1	1,7	2,6
436	0,32	0,19	0,19	0,32	0,32	0,17	0,11	0,12
546	0,26	0,19	0,34	0,29	0,22	0,24	0,48	0,45

Таблица 4

Зависимость констант скорости изомеризации ($k_{и} \cdot 10^3$, с⁻¹) замещенных 1-арилоксиантрахинонов от температуры при $\lambda=365$ нм

t , °С	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
40	2,3	1,9	3,0	3,8	3,4	2,4	2,0	3,2
60	2,5	1,5	2,9	3,3	3,6	2,7	2,3	3,8
80	2,2	1,5	2,6	3,5	2,6	2,4	1,6	2,6

Таблица 5

Значения энергии активации ($E_{и}$) изомеризации 1-арилоксиантрахинонов, констант скорости ($k_{д}$) и энергии активации ($E_{д}$) темновой деструкции ФИФ

Соединение	$E_{и}$, ккал/ моль	$E_{д}$, ккал/ моль	$k_{д} \cdot 10^3$, с			
			20° С	40° С	60° С	80° С
I	6,74	11,99	0,45	0,44	1,44	2,72
II	8,82	20,49	0,011	0,06	0,14	0,52
III	2,01	21,32	0,015	0,087	0,29	0,84
IV	4,73	29,11	0,025	0,28	0,44	1,22
V	2,19	18,04	0,064	0,28	0,84	1,74
VI	0,50	25,23	0,020	0,16	0,46	1,64
VII	8,66	13,93	0,24	0,74	2,01	4,62
VIII	0,72	29,0	0,026	0,28	0,73	2,3

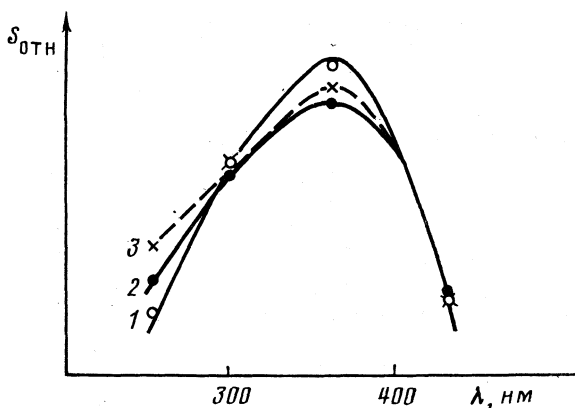
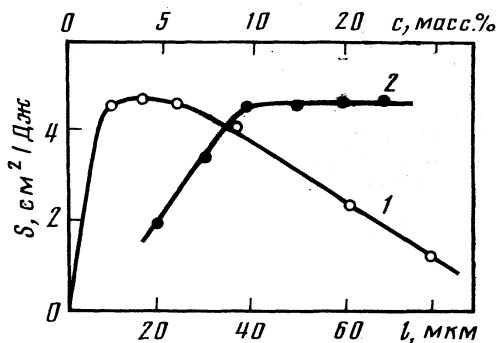


Рис. 2. Спектральная чувствительность ФХМ на основе соединений II (1), IV (2), III (3); $c=4$ масс.% ФХС в ПВА, толщина слоя 60 мкм

Рис. 3. Зависимости светочувствительности ФХМ на основе соединения IV от концентрации ФХС (1) и толщины слоя (2)



зависимости чувствительности от длины экспонируемого света имеет явно выраженный максимум, находящийся в области 365 нм, что коррелирует с данными по квантовому выходу ФХС (табл. 2). Длинноволновая часть кривой ограничивается $\lambda=436$ нм и обусловлена слабым поглощением в этой области. Низкая чувствительность в области 254 нм связана с поглощением полимерного связующего.

Исследования показали, что светочувствительность ФХМ зависит также от концентрации ФХС в слое и его толщины. Кривая зависимости светочувствительности от концентрации ФХС проходит через максимум при концентрации 4%, светочувствительность ФХМ возрастает с увеличением толщины слоя, достигая насыщения при толщине слоя 40 мкм (рис. 3). Коэффициент контрастности в зависимости от природы ФХС изменяется в пределах от 0,5 до 1,5.

Число циклов записи (экспонирование светом $\lambda=240\div 400$ нм до плотности $\Delta D=1,0$) и стирания ($\lambda=530$ нм) до исходной плотности не менее десяти без изменения чувствительности. Чувствительность ФХМ к оптическому стиранию изображения ниже чувствительности к записи примерно на порядок. Это свойство позволяет использовать исследуемые ФХМ не только для маскирования при печати полутоновых изображений, но также успешно применять их в качестве промежуточных негативов. Показано, что с такого негатива можно сделать около 100 отпечатков на фотобумаге, используя обычный фотоувеличитель.

Из исследуемых ФХМ наилучшими характеристиками обладают ФХМ на основе соединений IV ($S_{\Delta D=1,0}=4,6 \text{ см}^2/\text{Дж}$; $\gamma=1,4$; $D_{\text{ост}}=0,09$) и XII ($S_{\Delta D=1,0}=5,0 \text{ см}^2/\text{Дж}$; $\gamma=1,1$; $D_{\text{ост}}=0,02$). При облучении ФХМ на основе соединения IV монохроматическим светом $\lambda=365 \text{ нм}$ экспериментально достигаемая величина светочувствительности $8,3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ близка к теоретической — $10 \text{ см}^2/\text{Дж}$, рассчитанной по критерию, предложенному в [8].

Список литературы

1. Органические фотохромы/Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1982. С. 224.
2. Травин В. Г., Кадыков А. Б. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 3. № 1. С. 7.
3. Фокин Е. П., Русских С. А., Клименко Л. С. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 3. С. 110.
4. Фокин Е. П., Русских С. А., Клименко Л. С. // Там же. 1979. № 4. С. 117.
5. Фокин Е. П., Русских С. А., Клименко Л. С. и др. // Там же. 1981. № 5. С. 116.
6. Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. М. Н. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 259.
7. Клименко Л. С., Грицан Н. П., Фокин Е. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 366.
8. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. С. 116.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Новосибирский институт
органической химии

УДК 541.14

© 1991 г.

*Резников В. А., Кежва Т. Э., Картужанский А. Л.***ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
И ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
В ИОДИДЕ СЕРЕБРА**

Сведены и проанализированы собственные и литературные данные о фотоиндуцированных структурных изменениях в кристаллах AgI (фазовое расслаивание, доменообразование, нитевидная кристаллизация собственной и металлической фазы, формирование поверхностного слоя AgIO₃). Высказаны и обоснованы предположения, вытекающие из этих данных, о локализации возбуждений и фотолиза на структурных дефектах в AgI и о наиболее вероятной структуре первичных продуктов фотолиза — зародышей металлической фазы.

Ранее [1] нами установлено фотоиндуцированное образование слоев γ -AgI вдоль базисной плоскости в кристаллах β -AgI и расслаивание кристаллов в этом направлении. Расположение областей расслаивания неоднородно вдоль оси кристалла, а конечная картина состоит из тонких слоев или пластинок, загибающихся на свободном конце. При поперечной деформации кристалла расслаивание иногда приводит к его раскалыванию. Как можно предположить вследствие изменения постоянной решетки AgI при $\beta \rightarrow \gamma$ -переходе происходит ее поляризация на границе фаз, что и ведет к деформированию, а затем к расслаиванию кристалла.

Фотоиндуцированная поляризация решетки наблюдается также в легированных кристаллах AgBr и AgCl [2], но в виде доменной структуры, выявляемой на начальной стадии фотооблучения по неоднородной картине поляризованной люминесценции, а в ходе дальнейшего облучения — по декорированию ее фотолитическим Ag. Подобная же структура замечена и в AgI при перекристаллизации его разупорядоченной γ -модификации. Факт доменной структуры в ГЦК-решетке указывает на взаимосвязь между фотолитическими серебряными комплексами (СК) и дипольными комплексами (ДК): в присутствии системы точечных дефектов около ДК формируются СК. Коль скоро, однако, в AgBr, AgCl и γ -AgI наблюдалась лишь доменная структура, но не расслаивание, то образование СК не единственная причина расслаивания, а поляризация решетки даже вместе с изменением ее постоянной неспособна вызвать разрушение химической связи в кристалле. Поэтому следует выяснить состав и роль, прежде всего, ДК.

Те же кристаллы мы облучали от He-Ne-лазера (633 нм), что соответствовало поглощению специально адсорбированного на них цианинового красителя, при освещении инжектирующего электроны в кристалл. Расслаивание кристаллов наблюдалось и в этом случае, но если при УФ-облучении кристаллы приобретали желтый или желто-оранжевый

цвет [3], то здесь кристаллы обесцвечивались. Исчезновение наведенной окраски и последующая металлизация на поверхности или в объеме кристалла известны и после УФ-облучения, указывая на Ag-природу возникающих центров окраски. Исчезновение же таких центров при длинноволновом облучении означает, что хотя бы часть из них имеет иную природу, в частности, включая в себя дырки (h^+).

Допустим, ДК разрушают и поляризуют решетку путем захвата фотоэлектронов. Если в ДК входят вакансии, то их топография на базисной плоскости β -AgI повторяет топографию иных структурных дефектов, например, СК. Тогда взаимосвязь фотоиндуцированных изменений в одном объекте (или объектах сходных состава и структуры) закономерна, а факт концентрирования фотоиндуцированных вакансий в виде отрицательных кристаллов, ориентированных вдоль гексагональной оси AgI [4], служит подтверждением этого. Концентрирование же вакансий самих по себе можно исключить из рассмотрения, так как вследствие диффузионной подвижности и кулоновских сил их взаимодействие с h^+ неизбежно. Тогда диффундирующим центром становится $V_{Ag}^-h^+$ (его следует рассматривать как составляющую ДК), а обесцвечивание будет результатом рекомбинации фотоэлектрона с дыркой, связанной вакансией.

Центр Ag в составе ДК должен включать не менее двух атомов или катионов, так как единичный Ag^+ рекомбинирует с V_{Ag}^- , Ag^0 с h^+ , и наблюдавшиеся структурные изменения, как и фотолиз в качестве конечного результата, невозможны. Для дальнейшего обозначим ДК, включающий СК и $V_{Ag}^-h^+$, А-центром. Концентрирование А-центров приведет к ослаблению ионной связи и увеличению анион-анионного взаимодействия, а в конце концов — к локальному разупорядочению решетки. Захват фотоэлектрона на h^+ в составе ДК ослабляет кулоновское взаимодействие СК и V_{Ag}^- , что служит необходимым условием для расслаивания.

В роли СК на начальной стадии фотолиза возможны Ag^+Ag^+ , Ag^+Ag^0 , $Ag^+Ag^0Ag^+$, $Ag^0Ag^+Ag^0$, а также Ag_6^{++} (пара молекул $Ag^0Ag^+Ag^0$), причем Ag_6^{++} по существу является элементарной частицей с металлическими свойствами [5]. Среди перечисленных СК наиболее устойчивы Ag^+Ag^0 , $Ag^0Ag^+Ag^0$ и Ag_6^{++} ; остальные слишком легко окисляются. В структуре ГЦК-решетки четырехатомные СК могут быть лишь короткоживущими флуктуационными и поэтому здесь не рассматриваются [6, 7]. Спектрально регистрируются лишь три примесных центра с максимумами 445–450, 500–510 и 540–545 нм, интерпретируемые [8] как $V_{Ag}^-h^+$, Ag^+Ag^0 и $Ag^0Ag^+Ag^0$ соответственно, а также центр Ag_6^{++} с максимумом 365–370 нм [5, 8].

Поскольку краситель адсорбируется на участках кристалла с высокой концентрацией точечных дефектов типа Ag^+ [9, 10], а длинноволновая граница спектральной сенсibilизации AgHal-фотоматериалов лежит вблизи 1500 нм, и с учетом того, что красные кристаллы AgI (см. [1]) наиболее эффективно образуются при красном и ИК-облучении β -AgI [4], получается, что энергетический уровень долгоживущих СК в AgI лежит ниже дна зоны проводимости на 2,3–0,8 эВ; он и определяет энергию связывающего электрона СК в А-центре. С этих позиций легко объяснить красно-фиолетовое окрашивание AgCl при фотооблучении, когда энергетический уровень связывающего электрона в СК меняется слабо [8], а энергетический уровень h^+ в ДК зависит от энергии связи в решетке, т. е. расположен выше, чем в AgI.

В кристаллах AgI нами обнаружена [4, 11] фотоиндуцированная кристаллизация в виде образования нитевидных и игольчатых кристаллов.

вдоль базисной плоскости с неосвещаемой стороны кристалла или со стороны, противоположной освещаемой. Обнаружены также нити AgI , цилиндрические в сечении и расщепленные на концах, что соответствует расслаиванию. Элементный состав этих нитей, а также нередко встречавшихся нитей с плоским сечением (закрученных лент), достаточно близок к стехиометрическому, как показали и элементный анализ, и спектр экситонной люминесценции AgI в них. Следовательно, фотолиз локализован в области последующего формирования этих нитей, причем и иод не уходит за пределы этой области при образовании расплава или разупорядоченной структуры. Похожая ситуация замечена также в кристаллах PbI_2 , CuI , LiIO_3 , CdS . Поэтому можно говорить о независимом формировании иодных центров (см. [12]).

Для кристаллизации металла характерен пороговый тип зависимости от мощности облучающего пучка [1, 11]; здесь импульсный фотолиз обладает явным преимуществом. При импульсном облучении AgI серий УФ-импульсов длительностью 3–4 нс при частоте повторения 100 Гц нитевидное Ag образуется, начиная с мощности пучка ≥ 150 –200 кВт, тогда как сфокусированный пучок менее мощного источника при той же экспозиции создает в месте своего действия лишь поверхностную металлизацию [1, 11, 13]. Это прямо указывает на коллективный характер возбуждения в кристалле, причем фотолиз идет сугубо локально на структурных дефектах. О том же свидетельствуют описанные в [11, 14] фотоиницированные изменения в суперионных кристаллах Ag_2HgI_4 и Ag_4RbI_5 , где металлизация затрагивает весь объем; кстати, в этих кристаллах пороговый уровень плотности мощности облучения для появления металлизации на два порядка меньше, чем в AgI .

При тетраэдрическом расположении подвижных катионов в решетке суперионика [7] равномерная кластерная металлизация соответствует ситуации, когда шестиатомная частица формируется соседними катионами, из которых два расположены в узлах решетки. Малая длительность импульса излучения и большие времена между последовательными импульсами позволяют свести формирование Ag -центра к двум стадиям, независимо от фактического механизма: образование точечных дефектов Ag° и их комплексообразование в частично разупорядоченной ОЦК-решетке [7]. Ту же модель можно распространить на частично разупорядоченную ГЦК-решетку при сверхстехиометрическом содержании Ag , что непосредственно следует из образования Ag -игл в каналах AgI [1].

Поскольку суперионному состоянию соответствует весьма высокая объемная концентрация точечных дефектов Френкеля, а преимущественным направлением диффузии катионов является диагональ куба [6, 7], то различный пороговый уровень мощности индуцирующего излучения для металлизации AgI и супериоников соответствует различиям в использовании квантов. В суперионике четыре кванта пойдут на образование четырех атомов Ag° , а два — на рекомбинационное излучение на дырочных центрах. В AgI два кванта расходуются на образование френкелевских дефектов вблизи основного структурного дефекта — межузельного Ag^+ [14]. В конечном счете все шесть поглощенных квантов в AgI идут на образование такого же числа атомов, причем два из них генерируют недостающие подвижные катионы и в сумме дают Ag_6^{++} . При высокой плотности атомов Ag° , как в суперионике, так и в условиях локализованного фотолиза в AgI , результат одинаков. Сходство усугубляется тем, что и в AgI генерация двух фотоэлектронов неизбежна, а тогда возникнет

и рекомбинационное излучение при захвате их дырками вблизи уже имевшихся или фотогенерированных френкелевских дефектов.

Вывод о том, что результатом фотолиза в обоих случаях является именно заряженный кластер Ag_6^{++} , согласуется с данными о зарядовом состоянии фотолитических Ag-центров [13]. Кажущееся противоречие между одинаковым числом (четыре) полезных квантов в суперионике и в несуперионике и неодинаковым их использованием при одном и том же конечном результате устраняется, если учесть, что в суперионике все фотоэлектроны эквивалентны во взаимодействии с межузельными катионами Ag^+ , а в несуперионике кванты расходуются и на образование короткоживущих промежуточных Ag-частиц (из числа А-центров), являющиеся обязательной стадией образования Ag-кластера.

В нашей модели центр $2Ag^+$ является промежуточным состоянием между парой френкелевских дефектов и сравнительно стабильным центром $Ag^+Ag^{\circ}V_{Ag}^{-}h^+$, т. е. энергетический уровень такого СК промежуточен между уровнями V_{Ag}^{-} и Ag^+Ag° . Возможно, полоса 470 нм, в которой удается разрешить дублетную структуру, как раз соответствует этому центру [8]. Заметим, эта полоса разрешается в спектре β -AgI, но отсутствует в спектрах γ -AgI и супериоников.

Дополнительным, хотя и косвенным, подтверждением образования кластера Ag_6^{++} в AgI можно считать наличие выделенной оси симметрии третьего порядка при твердофазной фотоиндуцированной кристаллизации красного AgI и отрицательных кристаллов [4], чему в решетке Браве соответствует направление диагонали куба. Следовательно, агрегация более вероятна через кластеры с трехатомной серебряной молекулой; иод же коалесцирует по кулоновскому механизму через парные центры I_2^{-} . Именно такой механизм позволяет объяснить высокое содержание атомов Ag в кристаллах красного AgI и их химические свойства [4].

Проведенное сопоставление фотоиндуцированных изменений в AgI и супериониках позволяет распространить его и на первичные стадии фотолиза в AgI и других веществах с той же структурой и аналогичными ее изменениями под внешними воздействиями. Таким путем, по-видимому, можно построить и непротиворечивую модель образования стабильного примесного центра со свойствами высокодисперсного металла и каталитической активностью, если дальнейший рост центра идет по кристаллизационному механизму (а это прямо видно в нитевидной и игольчатой кристаллизации металла при облучении).

При фотооблучении AgI нередко наблюдается [1] образование белого налета, скорее всего $AgIO_3$. Энергия связи в β -AgI почти вдвое меньше, чем в молекуле O_2 [15], и если $AgIO_3$ возникает как продукт фотохимической реакции между ними, то из структуры иона иодата неизбежно следует допущение об ионизации молекулы O_2 . Для этой цели энергии облучающего кванта (<3 эВ) недостаточно. Из общей структуры иодатов $MeIO_3$ [16] следует, что именно серебро должно химически связывать адсорбированный кислород. В то же время энергия ионизации даже атома O не превосходит энергии ионизации Ag^+ до Ag^{++} , причем последний эквивалентен дырке h^+ , образующейся в первичном акте фотолиза. В качестве промежуточного комплекса можно предположить $Ag-O^+-O^+-I$, в котором реализуются адсорбция и ионизация O_2 : при расположении двух таких комплексов рядом на поверхности AgI могут образоваться две молекулы $AgIO_3$, связанные кислородным мостиком, что вполне соответствует структуре соединений этого типа.

Отсюда возникает также возможность рассмотреть катионное возбуждение в AgI, исходя из резонанса оптических плазмонов в системе валентных d -электронов катионной подсистемы [17]. Такой подход вполне логичен, если учесть большую долю ковалентности в решетках любого из AgHal, в частности AgI. Вследствие ионного характера химической связи, коллективное возбуждение анионной подсистемы осуществляется лишь через катионную подсистему. На катионную природу оптического возбуждения указывает ЭПР-обнаружение Ag^{++} в AgHal как первичного акта фотолиза, а также характерный максимум 3,78 эВ в спектре оптического возбуждения (см. работу [18] и ссылки в ней), совпадающий с резонансным поглощением поверхностных плазмонов на неоднородностях потенциала в пленках Ag [5, 17]. С другой стороны, именно резонансным характером объясняется локализация возбуждения на дефекте, как на флуктуации потенциала решетки, где энергия ковалентной связи изменена значительно больше, чем энергия ионной связи. В дальнейшем возможны как диффузия h^+ , так и ионизация Hal с образованием анионной дырки.

По существу аналогичным процессом представляется обнаруженное нами фототравление AgHal, особенно AgI, в воде. В насыщенных водяных парах или при погружении в воду кристаллы AgI частично растворяются и обесцвечиваются, т. е. фотогенерируемые электроны рекомбинируют с h^+ , а фотогенерируемые поверхностные ионы Ag^{++} взаимодействуют химически с водой. Фототравление подтверждается и понижением pH системы до 4,5–5,0, а также выпадением иголок $\text{HI} \cdot \text{AgI}$ при испарении раствора. В тех же условиях растворяются труднорастворимые микрокристаллы Ag_2HgI_4 , а если они эпитаксированы на субстрате AgI, то последний не растворяется, но обесцвечивается, т. е. фотохимическая активность связана и с концентрацией подвижных катионов, и с фотогенерируемыми центрами окраски. Аналогичный эффект наблюдался в кристаллах AgBr с катионной или анионной примесью (таких же, как в [2]) и кристаллах PbI_2 . В случае AgBr в местах концентрирования примеси, где велики концентрации Ag^+ и вакансий, замечено образование газовых пузырей, а также отложение фотолитического металла в местах травления. Количество растворенного AgHal пропорционально концентрации фотолитического Hal, определяемой по образованию кислоты HHal в воде.

При связывании молекулы воды ионом Ag^{++} происходит кулоновское экранирование аниона в плоскости $\text{I}-\text{H}^+\text{OH}-\text{Ag}^{++}$. При высокой поверхностной концентрации H_2O на AgI из сопоставления величин энергии ионизации прямо следует образование комплекса $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}-\text{I}-\text{H}-\text{O}-\text{Ag}$, способного адсорбировать молекулярный диполь; в конечном счете иод переходит в раствор и можно говорить о разрыве связи $\text{H}-\text{OH}$ в молекуле H_2O , т. е. о фотолизе воды на поверхности AgI при фотооблучении последней. Такой процесс будет идти пока есть приток h^+ к поверхности, а он по мере облучения будет тормозиться ростом концентрации слабо связанных ионов Ag^+ , разумеется, если нет выделения фазы металла.

Замедление фототравления AgI, с одной стороны, и полное растворение Ag_2HgI_4 , с другой, позволяют считать, что эффективность связывания воды наибольшая при наличии высокой дефектности и разветвленной поверхности. Это согласуется с известными практическими результатами влажноконденсации в атмосфере на частицах AgI или PbI_2 и дает основание ожидать, что наиболее эффективная конденсация влаги должна происходить на многих катионных супериониках с температурой структур-

ного фазового перехода в разумных пределах относительно комнатной. Здесь же заслуживает быть отмеченным тот факт, что суперионные стекла $\text{AgHal} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ хорошо поддаются фототравлению, но инертны к атмосферной влаге [19]: в таких стеклах объемная концентрация структурных дефектов много больше поверхностной и в них возникают как кулоновское экранирование дырок подвижными ионами Ag^+ , так и связывание дырок в объеме, в согласии с изложенной выше аргументацией.

Совокупность рассмотренных фотоиндуцированных изменений в AgI и аналогичных ему веществах приводит к заключению о локализации возбуждения, а значит и фотолиза, на структурных дефектах. Эти же особенности позволяют говорить о них как о первичных актах образования твердого раствора — зародышей будущих нитевидных кристаллов.

Список литературы

1. Бармасов А. В., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Каргужанский А. Л. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 16. С. 83.
2. Каргужанский А. Л., Кехва Т. Э., Резников В. А. и др. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 7. С. 2040.
3. Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А. // Журн. техн. физики. 1989. Т. 59. № 10. С. 140.
4. Бармасов А. В., Резников В. А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 1. С. 41.
5. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
6. Вест А. Химия твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. Т. 1. С. 393–403; Т. 2. С. 15.
7. Физика суперионных проводников/Под ред. М. Б. Саламона: Пер. с англ. Рига: Зинатне, 1982. С. 41–140.
8. Кехва Т. Э., Каргужанский А. Л., Резников В. А. // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. по радиационным гетерогенным процессам. Кемерово, Изд. КГУ, 1990. Т. 2. С. 53–64.
9. Шапиро Б. И., Климзо Э. Ф., Родзевич И. Э. // Успехи научн. фотографии. 1989. Т. 25. С. 66.
10. Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Шапиро Б. И. // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. по физике и химии полиметиновых красителей. Черно-голова: Изд. ОИХФ АН СССР, 1989. С. 223.
11. Бармасов А. В., Гайсин В. А., Каргужанский А. Л. и др. // Тез. докл. 10-го Всесоюз. совещ. по кинетике и механизмам химических реакций в твердом теле. Чернооголова, 1989. Т. 2. С. 167.
12. Компан М. Е., Кузьминов Е. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 25.
13. Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии, 1989. Т. 34. № 1. С. 60.
14. Кавецкий А. Г., Кехва Т. Э., Окунева Н. М. и др. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 12. С. 3698.
15. Свойства неорганических соединений (справочник). Л.: Химия, 1983. С. 81.
16. Иодат лития (выращивание кристаллов, свойства и применение)/Под ред. С. В. Богданова. Новосибирск: Наука, 1980. С. 6–16.
17. Яковлев И. И. Автореф. дис. . . канд. физ.-мат. наук. 1987. Л.: ЛГУ.
18. Теория фотографического процесса/Под ред. Т. Х. Джеймса: Пер с англ. Л.: Химия, 1980. Гл. 1.
19. Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Бычков Е. А., Резников В. А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 2. С. 87.

Ленинградский институт советской торговли
им. Ф. Энгельса

УДК 541.14:541.183

© 1991 г.

*Датышев А. Н., Волошина Т. В., Капун Л. Я.,
Клюев В. Г., Кушнир М. А., Малая Л. Я.,
Марков А. В., Силаев Е. А.*

ФОТОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЦЕНТРЫ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

Исследованы электронные свойства центров атомно-молекулярной дисперсности, адсорбированных на поверхности микрокристаллов галогенидов серебра и обеспечивающих их фотохимическую активность. В условиях высокой концентрации неравновесных носителей при облучении кристаллов хлорида серебра излучением с длиной волны 365 нм и интенсивностью 10^{21} квант/с·см² зафиксирована фотостимулированная диффузия адсорбированных ионов серебра с энергией активации 0,01 эВ. Установлено, что распределение плотности соответствующих электронных ловушек имеет максимум на глубине $\sim 1,9$ эВ от дна зоны проводимости; наличие кислорода уменьшает вероятность захвата дырок адсорбированными атомами серебра. Для плоских микрокристаллов бромида серебра с 2 мол.% примеси иода выявлено изменение электронных свойств примесных центров в процессе химической сенсбилизации. Обнаружено, что при увеличении времени сенсбилизации рост светочувствительности кристаллов сопровождается возрастанием концентрации и сечения захвата фотонов поверхностных сернисто-серебряных кластеров, которым соответствуют электронные ловушки глубиной 1,6–1,9 эВ. Показана возможность применения люминесцентных методов для исследования электронных свойств адсорбированных на поверхности галогенидов серебра малоатомных кластеров.

Известно, что на поверхности микрокристаллов фотографических эмульсий существуют примесные центры, которые возникают при химическом созревании и играют существенную роль в фотохимическом процессе [1–4]. Известно также, что эти центры имеют чаще всего серебряную, сернистосеребряную и золотую природу. Имеются различные представления общего характера об их структуре и свойствах. Однако нет единого мнения о природе перечисленных центров, как, впрочем, и о природе центров светочувствительности. Отсутствует детальная разработка атомно-молекулярных представлений о строении этих центров, о механизмах взаимодействия их с кристаллом и друг с другом. Неясна также их функция в начальной стадии фотохимического процесса. Такая ситуация связана, прежде всего, с тем, что концентрация этих центров мала. В результате исследований обычными физическими и химическими методами получены данные, которые недостаточно полны и противоречивы.

В то же время люминесцентные методы дают возможность изучать центры атомно-молекулярной дисперсности, адсорбированные на кристаллах галогенидов серебра. Особенно информативным является метод фотостимулированной вспышки люминесценции (ФСВЛ) [5]. Его применение для решения аналогичной проблемы — изучения механизма поверх-

ностного фотохимического процесса, связанного с усталостью люминесценции хлорида серебра, — дало положительные результаты [6, 7]. Правда, при этом были сделаны предположения, проверка которых имеет отношение и к пониманию процесса химического созревания. В частности, считалось, что центры, ответственные за усталость люминесценции, и центры, проявляющиеся в ФСВЛ, идентичны и обладают рекомбинационными свойствами. Данная работа посвящена проверке этих предположений и попытке изучить методом ФСВЛ механизм химической сенсбилизации высокочувствительных фотографических эмульсий.

Рассматриваемые центры должны, на первый взгляд, обладать весьма противоречивыми свойствами, так как, с одной стороны, в процессах усталости проявляется очень малая энергия активации ($\sim 0,01$ эВ), а с другой — из спектра возбуждения ФСВЛ можно сделать заключение, что эти центры являются глубокими ловушками электронов (0,6—2 эВ). Сочетать такие крайние свойства можно, считая, что поверхностный фотохимический процесс заключается в захвате фотоэлектронов адсорбированными ионами серебра, превращающем их в адсорбированные атомы, которые с малой энергией активации способны сместиться в новое положение адсорбции над катионом. В случае микрокристаллов низкой светочувствительности этот процесс повторяется до тех пор, пока адсорбированные атомы не объединятся вблизи какого-либо реакционноспособного места (например, примесь, место выхода краевой дислокации и т. д.). Светочувствительность микрокристалла будет резко повышена, если ионы серебра в достаточном количестве расположатся в непосредственной близости от реакционноспособного места. Тогда их смещение при агрегации будет происходить на минимальном расстоянии. При этом следует иметь в виду, что заряд реакционноспособного места и механические напряжения вокруг него должны компенсировать диполь-дипольное отталкивание адсорбированных ионов и атомов.

Если это так, то спектр возбуждения ФСВЛ должен обнаруживать ту же температурную зависимость, что и усталость люминесценции, а в случае излучательной рекомбинации носителей заряда на образующихся малоатомных кластерах должна быть соответствующая полоса люминесценции.

Все эксперименты проводились на автоматизированном с помощью микро-ЭВМ спектральном комплексе в интервале 77—300 К. Для измерения спектра возбуждения ФСВЛ применялась методика, описанная в работе [8]. Спектры стационарной люминесценции измерялись в диапазоне 400—800 нм с использованием метода счета фотонов, а в диапазоне 750—1750 нм путем модуляции светового потока и синхронного детектирования. Возбуждение люминесценции проводилось излучением с длиной волны 365 нм.

Температурная зависимость ФСВЛ исследовалась на монокристаллах и таблетках хлористого серебра (получаемых прессованием). Измерялись интенсивность стационарной люминесценции и светосумма, высвеченная за 100 с, при стимуляции вспышкой светом с энергией кванта 1,9 эВ. Эти измерения проводились при 77 К до и после экспонирования УФ-излучением с квантовой интенсивностью 10^{21} квант/с·см² от ртутной лампы ДРШ-100. Экспонирование образцов проводилось при разных температурах, которые фиксировались с точностью ± 1 К. Возбуждение люминесценции осуществлялось меньшими (на 4—5 порядков) световыми потоками. Время возбуждения, равное 30 с, выбиралось из условия полноты заполнения ловушек.

Коэффициент усталости ФСВЛ определялся по формуле:

$$K_0 = (S_1 - S_0) / S_0,$$

где S_1 и S_0 — светосуммы, измеренные до и после экспонирования. Эти величины нормировались на величину интенсивности стационарной люминесценции до и после облучения соответственно. В пределах ошибки измерений температурная зависи-

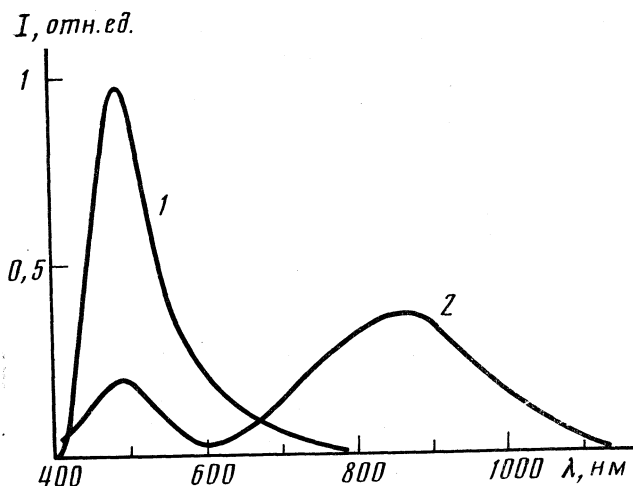


Рис. 1. Спектры люминесценции микрокристаллов AgCl , изготовленных обычным способом (1) и с нанесенными поверхностными серебряными центрами (2)

мость $I_g K_0$ выражается прямой, которой соответствует энергия активации $\sim 0,01$ эВ. Поэтому можно считать, что идентичность центров, наблюдаемых с помощью усталости люминесценции и ФСВЛ, доказана.

Проверка рекомбинационных свойств центров проводилась на микрокристаллах хлорида серебра с размером $0,1-1$ мкм, получаемых сливанием растворов AgNO_3 и NaCl . Поверхностные серебряные центры создавались обработкой кристаллов в растворе AgNO_3 . Как известно [7], такая обработка приводит к резкому увеличению концентрации серебряных кластеров, которым соответствуют электронные состояния в диапазоне $1,4-2$ эВ. Чтобы избежать окисления поверхностных центров, свежеприготовленные образцы высушивались в вакуумной камере.

В связи с тем, что ширина запрещенной зоны хлорида серебра составляет $\sim 3,2$ эВ, а электронные состояния адсорбированных кластеров серебра расположены на глубине $1,4-2$ эВ, рекомбинация электронов и дырок на этих центрах может в принципе сопровождаться появлением люминесценции в ближней ИК-области спектра. Проведенные исследования показали, что при определенном подборе условий синтеза образцов удается зарегистрировать интенсивную люминесценцию в ИК-области, возникающую после образования на поверхности микрокристаллов серебряных центров. Так, на рис. 1 показаны спектры стационарной люминесценции микрокристаллов AgCl до и после образования адсорбированных кластеров. Видно, что образование серебряных центров сопровождается появлением полосы с максимумом вблизи 870 нм (энергия кванта $1,4$ эВ). С учетом стоксового сдвига эта полоса может быть связана с поверхностными серебряными центрами, создающими в спектре возбуждения ФСВЛ полосу $1,4-2,0$ эВ. Таким образом, можно считать, что поверхностные серебряные кластеры являются центрами электронно-дырочной рекомбинации.

Следует отметить, что обнаруженная полоса является весьма нестабильной и чувствительной к условиям изготовления и хранения образцов. Так, сушка образцов на воздухе приводит к практически полному исчезновению ИК-люминесценции. При этом в спектре ФСВЛ соответствующая полоса сохраняется. Можно предположить, что взаимодействие

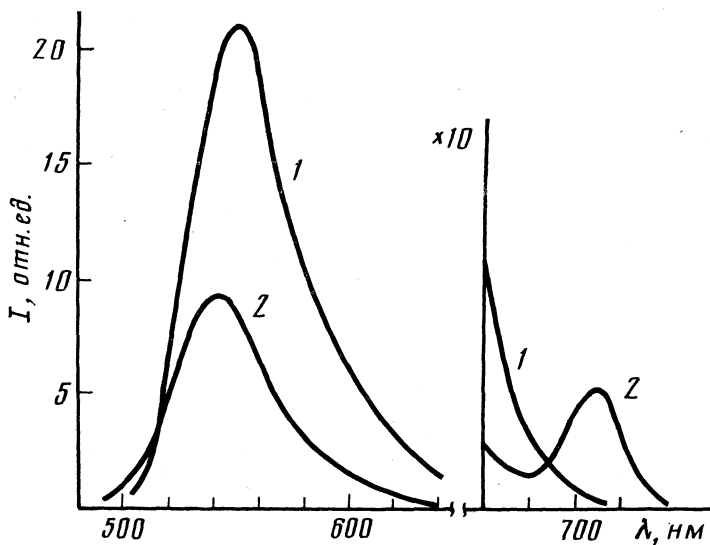


Рис. 2. Спектры люминесценции AgBr(I)-эмульсии до (1) и после 90 мин химического созревания (2)

центров с кислородом приводит к уменьшению вероятности захвата дырок при сохранении электроноакцепторных свойств.

Приведенные результаты позволяют лучше понять процесс образования поверхностных центров при синтезе галогенсеребряных кристаллов и их роль в создании светочувствительных свойств эмульсий.

Известно, что основополагающую роль в образовании центров светочувствительности играют примесные состояния адсорбированных кластеров, возможно, типа $(Ag_2S)_n$, Ag_{3+n}^+ ($n=0, 1, 2, \dots$), $(Ag_mS_p)^+$ ($m>p$) [9] при сернистой сенсibilизации и $Au(Ag_2S)_n$ при сернисто-золотой сенсibilизации [10]. Свойства и функции адсорбированных комплексов определяются энергетическим положением и сечением захвата центра, зарядовым состоянием центра, концентрацией электронов и скоростью их образования, числом и топографией центров захвата на каждом микрокристалле (МК). Энергетическая глубина залегания примесных центров захвата и эффективное сечение поглощения ИК-излучения этими центрами можно получить из измерения спектров возбуждения и кинетики ФСВЛ [8]. Ниже приводятся результаты исследования примесных поверхностных центров, образующихся в процессе сернисто-золотой сенсibilизации в AgBr(I)-эмульсиях с плоскими микрокристаллами (ПМК) методом ФСВЛ.

Измерения проводились на полидисперсной эмульсии AgBr(I), содержащей 2 мол. % AgI. Химическая сенсibilизация осуществлялась путем введения перед вторым созреванием тиосульфата натрия (концентрация $Na_2S_2O_3$ — 2 мл/л) и роданистого золота. Температура сенсibilизации — $50^\circ C$, диаметр полученных МК — $d \sim 1$ мкм.

Спектр низкотемпературной люминесценции в видимой области (рис. 2) характеризуется наличием основной полосы с максимумом при 545–550 нм с явно выраженным длинноволновым «хвостом». Форма основной полосы излучения AgBr(I)-эмульсии позволяет предположить, что полоса имеет неэлементарный характер. Разложение сложной полосы

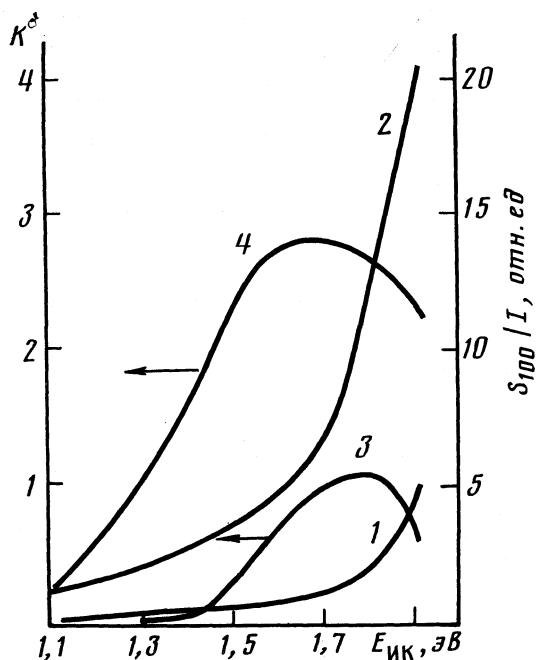


Рис. 3. Зависимости светосуммы ФСВЛ S_{100} (1, 2) и коэффициента кинетики ФСВЛ $K = S_{0,1}/S_{100}$ (3, 4) от энергии квантов возбуждающего вспышку излучения до (1, 3) и после 90 мин химического созревания (2, 4) AgBr(I)-эмульсии

излучения с максимумом при 540–550 нм на элементарные составляющие, проводимое по методу, включающему предварительный анализ спектра по второй производной для отыскания количества компонент и положения их максимумов, позволило надежно выделить полосы излучения в оранжево-красном диапазоне спектра. Разложение основной полосы дает полосы с максимумами при 548 и 610 нм. При длительном времени созревания ($t=90$ мин) появляется еще дополнительная полоса при 710 нм.

Отношение интенсивностей полос люминесценции в максимумах при 610 и 548 нм при 77 К ведет себя аналогично поведению светочувствительности при 293 К. Но центры оранжево-красной люминесценции составляют лишь небольшой класс примесных центров [9] и возникновение центров серебряной природы при химическом созревании является не единственным результатом сенсбилизации.

Уменьшение интенсивности максимума стационарной люминесценции в зеленой полосе при химическом созревании свидетельствует о появлении безызлучательного или излучательного, но в другой области спектра, канала рекомбинации неравновесных носителей, т. е. образование центров светочувствительности во время химической сенсбилизации сопровождается ростом концентрации центров безызлучательной или излучательной рекомбинаций, конкурирующих с основными центрами свечения уже при температуре жидкого азота.

Под действием инфракрасного излучения с энергией квантов в диапазоне 1,0–1,9 эВ в образцах исследуемых фотоземulsion с ПМК в зеленой полосе люминесценции при 77 К впервые зарегистрирована фотостимулированная вспышка люминесценции. Измерены $S_{0,1}$ и S_{100} , высвечен-

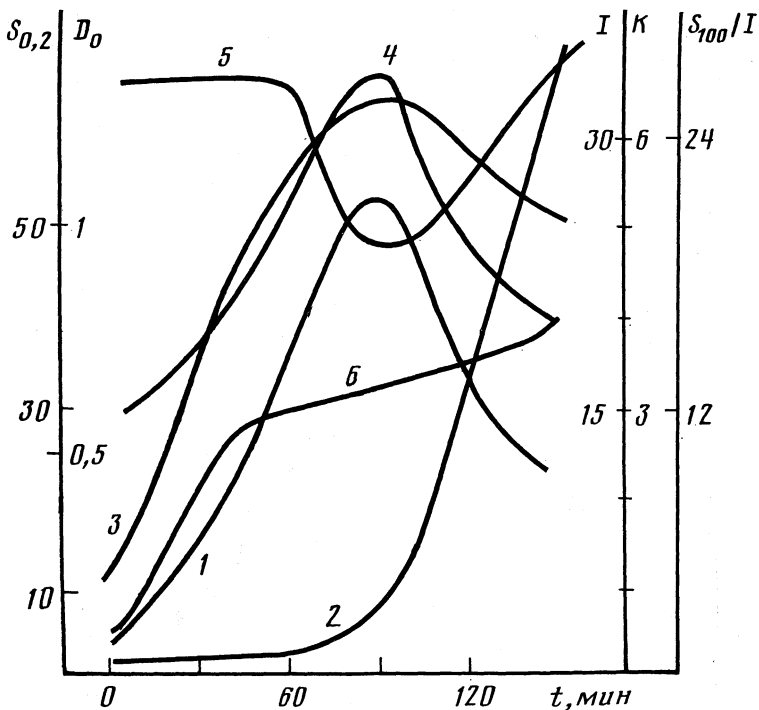


Рис. 4. Зависимости светочувствительности $S_{0,2}$ (1), плотности вуали D_0 (2), высвеченной светосуммы ФСВЛ S_{100} (3), коэффициента кинетики ФСВЛ K (4), интенсивности люминесценции I в полосах с максимумом при 540 (5) и 610 нм (6) от времени химического созревания AgBr(1)-эмульсии; I , K , S_{100}/I — в отн. ед.

ные за 0,1 и 100 с соответственно. Спектры стимуляции ФСВЛ представлены на рис. 3.

Значения полной высвеченной светосуммы S_{100} нормированы на величину стационарной люминесценции. По спектру возбуждения ФСВЛ обнаружено, что каждый этап химической сенсibilизации характеризуется собственной энергетической структурой примесных центров. Светосумма S_{100} (рис. 3), локализованная на электронных ловушках, расположенных на глубине 1,9 эВ от дна зоны проводимости, возрастает с увеличением времени химического созревания в ~ 4 раза при переходе от образца, не подвергнутого сенсibilизации, к образцу, светочувствительность которого максимальна. При этом с ростом концентрации глубоких электронных ловушек эффективное сечение поглощения ИК-света указанными ловушками возрастает в ~ 3 раза. Одновременно происходит изменение положения максимума коэффициента кинетики K : для несенсibilизированного образца максимум коэффициента K находится при $E = 1,8$ эВ, а для образца с максимальной светочувствительностью — при $E = 1,6$ эВ.

Синхронное изменение сенситометрических характеристик и распределения плотности глубоких электронных состояний, а также эффективного сечения поглощения ИК-света глубокими ловушками (рис. 4), свидетельствуют о том, что в процессе сернисто-золотой сенсibilизации происходит преобразование глубоких электронных ловушек, изменение

которых зарегистрировано методом ФСВЛ. Результаты исследований позволяют сделать вывод о сложной структуре примесных электронно-дырочных состояний, возникающих в ПМК при их сернисто-золотой сенсификации. При этом происходит не только эволюция центров, образующихся во время кристаллизации, но и возникновение и преобразование локальных состояний в процессе химического созревания. Обнаружены по крайней мере четыре группы примесных центров: 1) центры, ответственные за излучение с максимумом при 610 нм; 2) центры, ответственные за излучение при 720 нм; 3) электронные ловушки на глубине 1,0—1,9 эВ от дна зоны проводимости и 4) центры излучательной или безызлучательной рекомбинации. Можно ожидать, что некоторые из этих групп совпадают, например электронные ловушки могут играть роль центров излучательной рекомбинации и создают полосы при 720 нм или в более длинноволновой области, которая в данных экспериментах не изучалась. Они также могут быть центрами безызлучательной рекомбинации.

Результаты, представленные в данной работе, позволяют сделать вывод о том, что люминесцентные методы и, в частности, метод ФСВЛ, дают возможность исследовать центры, возникающие в процессе химической сенсификации в высокочувствительных эмульсиях и в то же время играющие определенную роль в фотографическом процессе. Эти методы можно использовать для изучения кинетики созревания, а также применять в качестве основы для контроля данного процесса.

Список литературы

1. Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. М.: Наука, 1975. 350 с.
2. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 403 с.
3. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. под ред. А. Л. Каргужанского. Л.: Химия, 1980. 672 с.
4. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.
5. Белоус В. М., Дьяченко Н. Г. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 5. С. 649.
6. Латышев А. Н. Оптические и электронные свойства серебряных центров и их роль в начальной стадии фотохимического процесса в галогенидах серебра: Дис. . . . докт. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГУ, 1983. 313 с.
7. Латышев А. Н. // Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. Кемерово: КеМ. ГУ, 1986. С. 55—64.
8. Латышев А. Н., Кушнир М. А., Бокарев В. В. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 2. С. 364.
9. Белоус В. М. // Успехи научной фотографии. Т. 25. Кинетика фотохимических и темповых стадий фотографического процесса. М.: Наука, 1989.
10. James T. H. // Adv. Photochem. 1986. V. 13. P. 329.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

УДК 535.215:77.01

© 1991 г.

Милешин И. В., Колесников Л. В., Федоров Г. М.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОКОНТАКТОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Предложены энергетические диаграммы простых и сложных систем на основе микрокристаллов галогенидов серебра (Cl, Br, I). При построении использованы экспериментальные данные по ультрафиолетовой и допороговой фотоэлектронной спектроскопии: фотоэлектрическая работа выхода Φ , энергия Ферми Φ_F , загиб зон ΔV_s ; а также литературные значения химических потенциалов ионов серебра μ^+ , диэлектрических проницаемостей ϵ , ширины запрещенной зоны ΔE_g . Сделан вывод, что при освещении активным светом диаграммы, построенные с учетом и без учета загиба зон, качественно одинаково описывают перераспределение электронов и дырок.

В настоящее время улучшение фотографических свойств фотоматериалов на основе галогенидов серебра осуществляется по пути создания сложных многоструктурных микрокристаллов (МК) переменного состава типа ядро — оболочка, плоских МК с латеральными оболочками и т. д. Это позволило получить в ряде случаев практически предельные фотосвойства материалов [1]. Основная идея использования новых структур при записи информации заключается в применении гетероконтактов для эффективного перераспределения фотоэлектронов и ионов. Однако физическая картина фотопроцессов в таких системах до настоящего времени не ясна.

В работе [2] была предпринята попытка решить эту проблему и сформирован новый подход в описании действия гетероконтактов на основе материалов с ионной проводимостью. Однако сложность процессов переноса и необходимость упрощения моделей не позволили получить даже предварительной физической картины.

В настоящей работе предпринята попытка качественного описания поведения фоточувствительных гетерофазных систем на основе галогенидов серебра (AgBr/AgCl и $\text{AgBr}/\beta\text{-AgI}$), с помощью зонных энергетических диаграмм отдельных фаз до и после контакта с учетом ионного и электронного равновесия. Основные значения энергий получены для реальных эмульсионных МК, что позволяет надеяться на их пригодность для описания процессов записи информации в фотоматериалах.

Экспериментальная часть

В работе исследовались эмульсионные микрокристаллы (ЭМК) AgCl , AgBr , $\beta\text{-AgI}$, а также AgBr/AgCl и $\text{AgBr}/\beta\text{-AgI}$ при рAg синтеза, полученные методом контролируемой двухструйной кристаллизации с последующим ферментным освобождением от желатины.

ЭМК	φ_{Φ} , эВ	φ_F , эВ	ΔV_s , эВ	ΔE_g , эВ	μ^+ , эВ	ε
	Опыт			[2]		
AgCl	5,71	3,76	0,11	3,10	6,31	11,15
AgBr	5,71	4,08	0,15	2,60	6,02	12,50
β -AgI	5,96	4,28	0,05	2,81	5,79	7,15
AgBr/AgCl	5,51	3,56	0,19			
AgBr/ β -AgI	5,76	4,13	0,08			

Для определения энергетических параметров галогенидов серебра использовались методы допороговой (ДФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Метод внешней фотоэмиссии электронов в допороговой области $h\nu \leq \leq \varphi_{\Phi}$ [3] был реализован на установке, описанной в работе [4]. Согласно данным [5], спектральная зависимость квантового выхода для полупроводников вблизи порога может быть выражена следующим соотношением: $Y = C(h\nu - \varphi_{\Phi})^n$, где Y – квантовый выход вблизи порога, $h\nu$ – энергия кванта, φ_{Φ} – фотоэлектрическая работа выхода, C и n – константы. Величина φ_{Φ} определялась подбором значения константы n , при котором зависимость $Y^{1/n}$ становилась линейной. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси абсцисс, численно равен работе выхода.

Метод УФЭС [6] был реализован на установке, описанной в работе [7]. Энергия вылетевших электронов определялась методом задерживающего поля в сферическом анализаторе при фиксированных энергиях эмиттирующих квантов. Дифференцированием фототока по энергии получены кривые энергетического распределения электронов (КРЭ). По величинам контактного V_K и останавливающего V_0 потенциалов из КРЭ определялась фотоэлектрическая работа выхода согласно уравнению: $\varphi_{\Phi} = h\nu - (V_K - V_0)$. Энергия Ферми относительно потолка валентной зоны определялась из сравнения останавливающих потенциалов V_0 для металлического (платинового) и полупроводникового (AgX) эмиттеров, полученных в одинаковых условиях, по соотношению: $\delta_v = Y_{0Pt} - Y_{0AgX}$.

Несмотря на различные методики измерения, полученные величины близки практически для всех исследованных ЭМК. Для построения энергетических зонных диаграмм использованы величины φ_{Φ} , φ_F и ΔV_s , полученные методом УФЭС, и μ^+ , ε и ΔE_g , взятые из [2] (таблица).

Построение энергетических диаграмм

В физике полупроводников разработаны общие принципы построения энергетических диаграмм гетеропереходов на основе двух полупроводников [8, 9]: установление единого уровня Ферми, наличие резкой границы раздела, пренебрежение состояниями в запрещенной зоне и на поверхности, неизменность химического состава поверхности. Эти критерии использовались в основном для материалов с электронной проводимостью. Наличие ионной проводимости в гетеропартнерах создает дополнительные осложнения при построении диаграмм. Анализ влияния ионной релаксации можно провести, следуя методам, изложенным в работах [2, 8, 9].

Когда образуется контакт, то вследствие разности энергии образования межузельных ионов серебра начинается ионный ток через границу раздела фаз. Ток будет протекать до тех пор, пока не скомпенсируется разность химических потенциалов. Вакансии ионов серебра V_{Ag}^- и межузельные ионы серебра Ag_i^+ , двигаясь в противоположных направлениях, образуют на границе пространственный заряд, который компенсирует указанную разность потенциалов. Этот двойной электрический слой изменяет энергетику разных фаз в противоположных направлениях [8].

Рассмотрим гетероконтакты ЭМК AgBr/AgCl. Известно [2], что химические потенциалы ионов серебра в изолированных фазах (возможно для ЭМК, это неверно) равны 6,02 и 6,31 эВ соответственно для кристаллов

AgBr и AgCl. Следовательно, необходимо скомпенсировать разность потенциалов величиной

$$\Delta V_i = V_{\text{AgCl}}(X_{\text{AgCl}}) - V_{\text{AgBr}}(X_{\text{AgBr}}) = 1/q(\mu_{\text{AgBr}}^+ - \mu_{\text{AgCl}}^+) = 0,29 \text{ эВ},$$

где $V_{\text{AgBr}}(X_{\text{AgBr}})$ и $V_{\text{AgCl}}(X_{\text{AgCl}})$ — величина химического потенциала в изолированных кристаллах соответственно AgBr и AgCl. Принимаем распределение ионов в фазах равным

$$\rho_{\text{AgCl}}(X) = N^+q \text{ при } X_{\text{AgCl}} \leq X \leq X_0, \quad (1)$$

$$\rho_{\text{AgBr}}(X) = -N^-q \text{ при } X_0 \leq X \leq X_{\text{AgBr}}, \quad (2)$$

затем дважды интегрируем уравнение Пуассона

$$\frac{d^2 Y(X)}{dX^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(X),$$

при этом получаем распределение потенциала по всей гетероконтактной системе в области границы раздела фаз:

$$V_{\text{AgCl}}(X) = V_{\text{AgCl}}(X_{\text{AgCl}}) - 2\pi N^+q(X - X_{\text{AgCl}})^2/\epsilon_{\text{AgCl}}, \quad (3)$$

$$V_{\text{AgBr}}(X) = V_{\text{AgBr}}(X_{\text{AgBr}}) + 2\pi N^-q(X_{\text{AgBr}} - X)^2/\epsilon_{\text{AgBr}}, \quad (4)$$

где N^+ , N^- — число междоузлий и вакансий, q — единичный заряд, ϵ_{AgCl} и ϵ_{AgBr} — диэлектрические проницаемости соответственно в AgCl и AgBr. Учет граничных условий $V_{\text{AgBr}}(X_0) = V_{\text{AgCl}}(X_0) = 0$ приводит уравнения (3) и (4) к следующему виду:

$$V_{\text{AgCl}}(X_{\text{AgCl}}) = 2\pi N^+q(X_0 - X_{\text{AgCl}})^2/\epsilon_{\text{AgCl}}, \quad (5)$$

$$V_{\text{AgBr}}(X_{\text{AgBr}}) = -2\pi N^-q(X_{\text{AgBr}} - X_0)^2/\epsilon_{\text{AgBr}}. \quad (6)$$

Принимая во внимание условие электронейтральности микрокристалла

$$N^+(X_0 - X_{\text{AgCl}}) = N^-(X_{\text{AgBr}} - X_0),$$

из уравнений (5), (6) получим

$$V_{\text{AgCl}}(X_{\text{AgCl}})/V_{\text{AgBr}}(X_{\text{AgBr}}) = -\epsilon_{\text{AgBr}}/\epsilon_{\text{AgCl}}.$$

После несложных преобразований можно определить изменение потенциала в отдельных фазах при гетероконтакте:

$$V_{\text{AgCl}}(X_{\text{AgCl}}) = \epsilon_{\text{AgBr}}\Delta V_i/(\epsilon_{\text{AgBr}} + \epsilon_{\text{AgCl}}), \quad (7)$$

$$V_{\text{AgBr}}(X_{\text{AgBr}}) = \epsilon_{\text{AgCl}}\Delta V_i/(\epsilon_{\text{AgBr}} + \epsilon_{\text{AgCl}}). \quad (8)$$

Подставляя в уравнения (7), (8) значения диэлектрических проницаемостей (таблица), получим величину сдвига энергетических зон на диаграмме, а также направление сдвига после ионной релаксации: для фазы AgBr на 0,137 эВ вверх, для фазы AgCl на 0,153 эВ вниз. На границе же фаз изменений не произойдет вследствие равенства нулю потенциалов $V_{\text{AgBr}}(X_0)$ и $V_{\text{AgCl}}(X_0)$. Таким образом, электронная зонная схема без электронной релаксации с плоскими зонами и с учетом загибов зон за счет отрицательной зарядки поверхности примет вид, показанный на рис. 1. Учет загибов зон можно провести, предполагая, что собственная разупорядоченность и природа поверхностных дефектов в обоих партнерах одинаковы (см. значения ΔV_s в таблице).

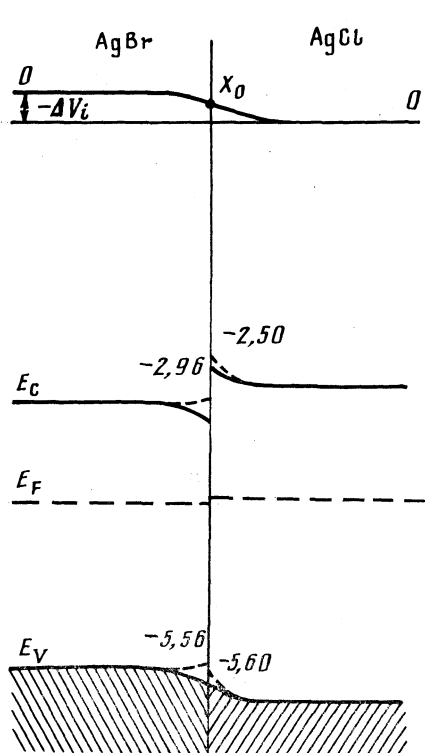


Рис. 1

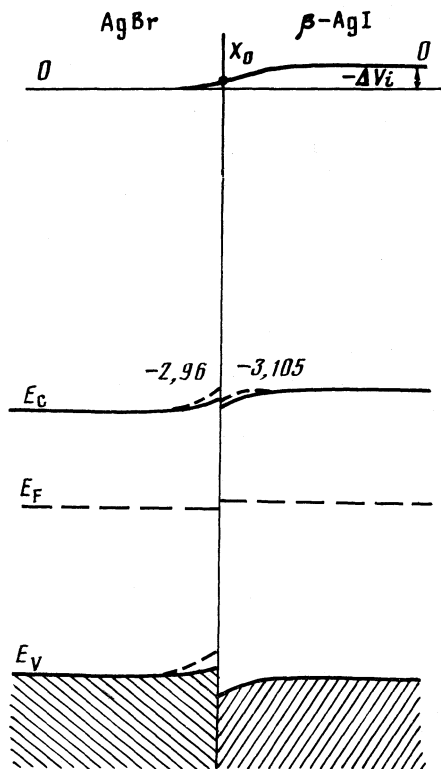


Рис. 2

Рис. 1. Энергетические зонные диаграммы после установления ионного равновесия гетероконтакта AgBr/AgCl с учетом (пунктир) и без учета поверхностного потенциала; значения $E_c = -3,11$ и $-2,61$, $E_F = -4,08$ и $-3,76$ для AgBr и AgCl соответственно, $E_V = -5,71$ эВ

Рис. 2. Энергетические зонные диаграммы гетероконтакта AgBr/ β -AgI после установления ионного равновесия с учетом (пунктир) и без учета поверхностного потенциала; для β -AgI значения $E_c = -3,15$, $E_F = -4,28$, $E_V = -5,96$ эВ

Следуя рассуждениям, изложенным выше, и используя уравнения (1)–(8), можно получить форму ионного потенциала и величину его изменения в каждой фазе гетероконтактной фотосистемы AgBr/ β -AgI [2]. В результате вычислений с использованием значений из таблицы получаем, что значения энергии в фазе AgBr увеличатся, а в фазе β -AgI уменьшатся соответственно на 0,084 и 0,146 эВ. На рис. 2 приведены энергетические диаграммы гетероконтакта AgBr/ β -AgI после ионной релаксации с учетом и без учета поверхностного потенциала.

В отличие от подхода Ф. Гранзера [2], мы считаем, что гетероконтактные фотосистемы во время синтеза приходят в ионное и электронное равновесие. Поэтому в ионно-релаксированных зонных диаграммах учтем электронную релаксацию, которая может устанавливаться посредством собственных поверхностных и примесных состояний в запрещенной зоне.

При установлении электронного равновесия возникает электронно-ды-

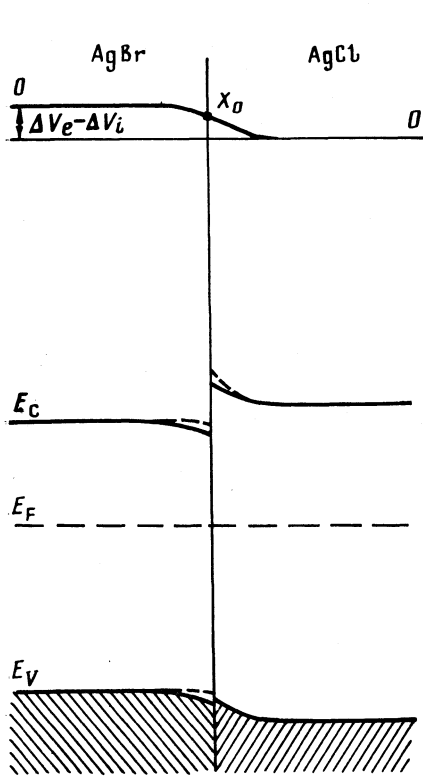


Рис. 3

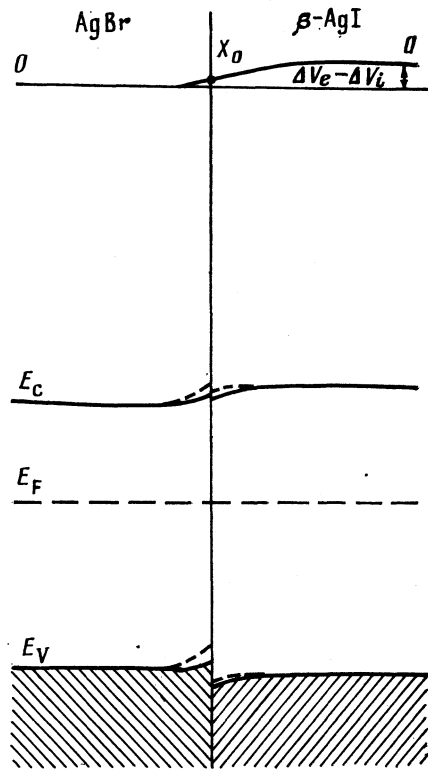


Рис. 4

Рис. 3. Ионно-электронно-релаксированные зонные схемы гетероконтакта AgBr/AgCl с учетом (пунктир) и без учета загиба зон

Рис. 4. Ионно-электронно-релаксированные зонные схемы гетероконтакта AgBr/ β -AgI с учетом (пунктир) и без учета загиба зон

рочный ток через границу раздела фаз, который продолжается до тех пор, пока не скомпенсируется контактная разность потенциалов. Далее, рассуждая как и в случае ионной релаксации и учитывая условие нейтральности:

$$n_e(X_0 - X_{AgX1}) = n_h(X_{AgX2} - X_0)$$

и граничные условия:

$$V_{AgX1}(X_0) = V_{AgX2}(X_0) = 0,$$

а также принимая значения для контактной разности потенциалов из ионно-релаксированных зонных схем, получим распределение потенциала в области границы раздела фаз. Для системы AgBr/AgCl найдены следующие значения (эВ): для фазы AgBr — 0,014, для фазы AgCl — 0,016; для системы AgBr/ β -AgI: для фазы AgBr — 0,011, для фазы β -AgI 0,019. Учитывая полученные расчетные значения, строим электронные зонные диаграммы ионно-электронно-релаксированных гетероконтактов. Такие диаграммы, с загибом и без загиба зон, представлены на рис. 3, 4.

Обсуждение результатов

Основная ценность регистрирующих систем определяется затратами на разделение электронов и дырок. В системах на основе галогенидов серебра этому процессу способствует структура энергетических зон (экстремумы краев валентной зоны и зоны проводимости находятся в разных точках k -пространства, поэтому прямая рекомбинация носителей является процессом второго порядка). Однако расчеты энергетических зон выполнены пока для ГЦК-структуры AgBr [10], поэтому неясно, будет ли этот фактор работать в приповерхностном слое, где возможно образование фазовых включений с четырехкратной координацией.

Вторым фактором, способствующим разделению фотогенерированных носителей в AgX, является отрицательный поверхностный потенциал, природа которого связана с собственной разупорядоченностью галогенидов (дефекты Френкеля). Величина поверхностного потенциала зависит от условий синтеза, но всегда отрицательна. Поэтому изменить условия перераспределения носителей можно в основном путем подбора компонентов системы по ширине запрещенной зоны, положению уровня Ферми, стехиометрическому составу, химическому потенциалу ионов серебра. Рассмотрение предельных возможностей подобного регулирования можно провести на основе анализа полученных энергетических диаграмм.

Контакт AgBr/AgCl. Установление термодинамического равновесия будет сопровождаться переносом электронов из AgCl в AgBr, а ионов серебра — из AgBr в AgCl. На рис. 3 с учетом изложенного приведены энергетические диаграммы гетероконтакта. При засветке в полосе собственного поглощения AgBr разделению электронов и дырок будет способствовать слабое приграничное поле, и электроны будут двигаться к поверхности, а дырки — в объем. При генерировании носителей в полосе собственного поглощения AgCl возможна миграция дырок в AgBr.

Контакт AgBr/ β -AgI. При установлении в системе термравновесия межузельные ионы серебра и электроны будут двигаться через границу из фазы β -AgI в фазу AgBr. При освещении в собственной полосе поглощения AgBr поверхностный потенциал бромидной фазы будет препятствовать движению электронов и дырок к гетероконтакту. Генерируемые в β -AgI фотоэлектроны и дырки, наоборот, будут концентрироваться на границе раздела.

Обсуждение фотографических следствий будет проведено в последующих работах.

Список литературы

1. Berg W. F. // J. Phot. Sci. 1983. V. 31. P. 62.
2. Granzer F. // J. Imag. Sci. 1989. V. 33. № 6. P. 207.
3. Sebenne C., Bolmont D., Guichar G. M., Balkanski M. // Phys. Rev. 1975. V. 12. № 8. P. 3280.
4. Колесников Л. В., Федоров Г. М., Плотников А. И. // Современные методы физико-химических исследований твердофазных реакций. Кемерово, 1984. С. 145.
5. Kane E. O. // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 1. P. 141.
6. Арсеньева-Гейль А. Г. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. М.: Гостехиздат, 1957. С. 244.
7. Колесников Л. В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакции разложения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.
8. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. С. 488.
9. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 672.
10. Scop M. P. // Phys. Rev. 1965. V. 139. P. 934.

Кемеровский государственный университет

УДК 541.124:772.1/2

© 1991 г.

Шандаков С. Д., Москвинов В. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ПО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА

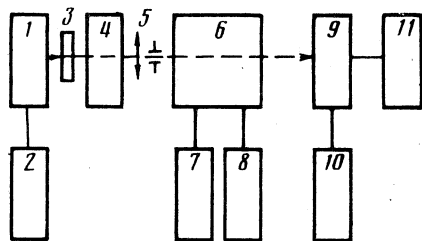
На примере исследования кинетики проявления фотографических слоев с галогенидами серебра рассмотрен подход к изучению стабильных продуктов фотолиза (радиолиза) по их каталитической активности. Для исследований использована установка, обеспечивающая непрерывную регистрацию восстанавливаемого в реакционной ячейке предварительно облученного галогенида серебра. Показано, что при изучении дисперсных сред необходим учет изменения в процессе реакции расщепляющих характеристик среды, рассмотрена возможность теоретического расчета такого изменения для возбуждающего света.

О превращениях, происходящих в гетерогенных средах под действием излучения, можно судить по каталитическому действию продуктов превращений, например фотолиза, на ход химической реакции. Эта реакция может представлять специальный интерес, особенно, когда она используется для получения изображения в системах регистрации информации. Так, в случае галогеносеребряных фотоматериалов при действии света в микрокристаллах (МК) галогенидов серебра (AgX) образуются центры скрытого изображения (включающие получаемое в результате фотохимического процесса серебро), которые катализируют процесс восстановления $AgCl$, $AgBr$ и т. д. при действии проявляющих растворов до образующего изображение металлического серебра [1].

Одним из методов изучения этого процесса является флеш-фотолиз, в установках для реализации которого совмещены воздействие света на слой и определение временной зависимости концентрации образующегося продукта. Однако развитые методы использовать для слоев с МК AgX затруднительно вследствие сильного рассеяния света в слое. В тех случаях, когда продукты фотолиза достаточно устойчивы, как например, в случаях фотографических слоев с МК AgX , эти трудности в значительной степени преодолеваются при использовании методики, в которой воздействие света на слой и наблюдение за инициируемой продуктами фотолиза реакцией разделены. При этом оказывается возможным модулировать экспозицию способом, соответствующим реальному использованию фотоматериалов.

Для получения данных по кинетике последующей химической реакции восстановления (проявления) светочувствительного слоя с МК AgX может быть использована установка, схема которой приведена на рис. 1. Установка имеет следующие параметры: рабочий диапазон длин волн $\lambda = 380-830$ нм, нечувствительность регуляции температуры $-0,05$ К. Температура проявителя контролируется вольтметром В7-21А (8) через тер-

Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования кинетики проявления: 1 — источник зондирующего света, 2 — блок питания лампы Б5-21, 3 — светофильтр цветовой температуры, 4 — монохроматор УМ-2, 5 — линзы с диафрагмой, 6 — термостатированная кювета, 7 — термостат УТ-4, 8 — вольтметр В7-21А, 9 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, 10 — блок питания ФЭУ БЛбв 3-09, 11 — самописец КСП-4



мосопротивление ММТ-4. Линзы с диафрагмой 5 задают коллимированный пучок диаметром 5 мм. Световой поток на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) от лампы ($T_{\text{цв}}=2850 \text{ К}$), например с фильтром цветовой температуры 5500 К, имеет максимальное значение 10^{-7} лм при $\lambda=660 \text{ нм}$ и не менее половины максимального значения при $\lambda=480-740 \text{ нм}$.

Измерения проводят следующим образом. Предварительно экспонированный образец светочувствительного слоя помещают в термостатированную кювету 6 с проявителем (рис. 1). Для устранения влияния инертности самописца 11 рамку с образцом вначале устанавливают в предварительное положение, когда зондирующий свет перекрывается фильтром рамки с оптической плотностью, близкой к плотности исходного образца, затем образец опускают в проявитель. Регистрацию продуктов проявления ведут измерением интенсивности проходящего света с дальнейшим расчетом регулярной оптической плотности исследуемого образца $D(t)$, определяемой как

$$D(t) - D_0 = \lg(I(0)/I(t)),$$

$$D_0 = \lg(I_0/I(0)),$$

где D_0 — оптическая плотность исходного образца; I_0 , $I(0)$ и $I(t)$ — регистрируемые интенсивности света соответственно без образца, с образцом в начальный момент времени ($t=0$) и в момент времени проявления t . Погрешность определения плотности исследуемого образца составляет $2 \cdot 10^{-3}$.

Отметим, что необходимо использовать очень узкие входные и выходные пучки в оптической системе при измерении D для получения фактора эффективности ослабления Q , который в случае дисперсных сред с относительно малой плотностью упаковки согласуется с расчетными данными по уравнению Ми [1, 2]. В данной установке апертурный угол приемника 9 для коллимированного входного пучка составляет $1,5^\circ$.

При измерении ослабления света эмульсионным слоем в процессе проявления учитывался вклад, обусловленный как МК AgX, так и вновь образованными частицами (серебро, краситель). Разработанную методику можно применять для исследования превращений исследуемого продукта, если основной вклад в изменение оптической плотности дисперсной системы вносит исследуемый продукт.

Из зависимости D от размеров частиц d и длины волны λ для разбавленных эмульсий, содержащих МК AgBr [1], и расчетных данных для неплотнупакованных систем [2] следует, что величина оптической плотности МК AgX (D_{AgX}) существенно меньше экспериментально наблюдаемых значений D_{Ag} при $d < \lambda/3$. В случае больших размеров исходных частиц, когда характер зависимости фактора эффективности ослабления частиц Q носит осцилляционный характер и имеет области максимальной

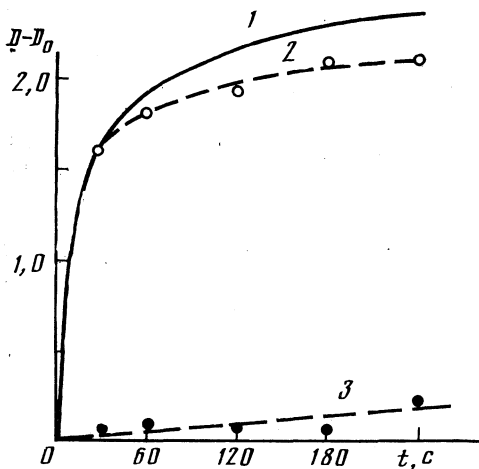


Рис. 2. Зависимости регулярной оптической плотности ($D - D_0$) образца светочувствительного слоя от времени обработки в проявителе УП-2 (25°C , $\lambda = 790 \text{ нм}$): 1 - непрерывное проявление, 2 - проявление с остановкой, 3 - проявление с остановкой и дальнейшим отбеливанием

и минимальной чувствительности к изменению размеров рассеивающих частиц, необходимы дополнительные исследования для каждого типа светочувствительных материалов.

Одной из возможностей учета ослабления проходящего через слой света является теоретический расчет фактора эффективности для отдельной частицы, который основан на использовании уравнения [2]:

$$Q = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho), \quad (1)$$

$$\rho = 2 |n - n_{\text{сл}}| \pi d / \lambda,$$

где n и $n_{\text{сл}}$ - показатели преломления соответственно рассеивающих частиц и слоя, в котором они находятся; λ - длина волны в вакууме. Так, для МК AgBr расчет по уравнению (1) при $\lambda = 790 \text{ нм}$ дает следующие значения для изменения Q при уменьшении размера частиц на 10%: для слоя со степенью набухания $\alpha = 1,5$ (3) в области минимальной чувствительности $\Delta Q = 0,06$ при $d = 0,70 \text{ мкм}$ (0,67 мкм), а в области максимальной чувствительности $\Delta Q = 0,44$ при $d = 0,93 \text{ мкм}$ (0,90 мкм), т. е. относительный вклад МК AgX в ($D - D_0$) может существенно изменяться при варьировании размеров исходных частиц и уменьшении размеров частиц в процессе превращения.

Для определения относительного вклада МК AgX в суммарное ослабление света измерения проводились как непрерывно на протяжении всего процесса проявления, так и после остановки процесса через определенные промежутки времени с дальнейшим удалением восстановленного серебра обработкой в отбеливающем растворе [3].

Экспериментальные результаты исследований, проведенных с образцами светочувствительного слоя с МК AgBr со средним размером $\sim 0,65 \text{ мкм}$ при $\lambda = 790 \text{ нм}$ представлены на рис. 2, из которого видно, что изменение оптической плотности AgBr ($D_{\text{AgBr}} - D_0$) существенно меньше изменения оптической плотности всего слоя ($D - D_0$) на начальном участке проявления.

Таким образом, разработанная методика позволяет исследовать дисперсные системы с размером поглощающих свет частиц меньше $1/3$ длины волны зондирующего света. В случае больших частиц необходим учет

рассеяния зондирующего света частицами дисперсной фазы. В частности, этот метод может позволить существенно ускорить работы по оптимизации светочувствительных слоев AgX.

Список литературы

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Пер. с англ. 2-е изд. Л.: Химия, 1980. С. 672.
2. Хьюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. С. 536.
3. Журба Ю. И. Краткий справочник по фотоматериалам. М.: Искусство. 1987. С. 318.

Кемеровский государственный
университет

**РАДИОЛИЗ ТВЕРДОГО ТЕЛА
И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

УДК 541.15

© 1991 г.

*Невоструев В. А., Пак В. Х., Баннов С. И.***ПЕРЕДАЧА ЗАРЯДА ПО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ
НИТРАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ**

Изучено влияние концентрации ионов NO_2^- , Ag^+ и Tl^+ , введенных в решетку кристаллов нитратов натрия и калия, на радиационно-химический выход радикалов при 77 К. Показано, что все указанные ионы-добавки являются акцепторами дырок. Оценены реакционные объемы взаимодействия свободных дырок с их акцепторами: от $0,5 \cdot 10^{-19}$ до $2 \cdot 10^{-19}$ см³ для разных систем, что соответствует пробегу дырок до автолокализации ~ 300 нм в цилиндрической и ~ 3 нм в сферической моделях реакционного объема.

Неаддитивность радиолиза одного из компонентов гетерогенной системы объясняется, как правило, передачей энергии или заряда от одного компонента к другому. В связи с этим представляет интерес оценка пробегов свободных зарядов по кристаллической решетке твердых тел. В настоящей работе на основании данных по изменению радиационно-химического выхода матричных и примесных дырочных радикалов в кристаллах нитратов натрия и калия, содержащих различные концентрации ионов-добавок Ag^+ , Tl^+ и NO_2^- , оценены реакционные объемы свободных дырок и их пробеги до автолокализации. Методика экспериментов изложена в [1].

В [1, 2] было показано, что при увеличении концентрации добавок ионов Tl^+ и Ag^+ в нитрате калия $G(\text{NO}_3)$ уменьшается, $G(\text{Tl}^{2+})$ и $G(\text{Ag}^{2+})$ увеличиваются так, что суммарный выход NO_3 и Tl^{2+} или Ag^{2+} остается практически постоянным и равным начальному выходу NO_3 в чистом кристалле ($G_0(\text{NO}_3)$). Аналогичная картина получается и при облучении кристаллов NaNO_3 , содержащих Ag^+ и NO_2^- , а также KNO_3 , сокристаллизованного с KNO_2 . В частности, влияние концентрации нитрита в решетке NaNO_3 на начальный выход радикалов показано на рис. 1. Величины $G(R)$ получены экстраполяцией кинетики темновых превращений к нулевому времени выдержки после прекращения облучения. Эти результаты свидетельствуют о том, что при облучении кристаллов KNO_3 и NaNO_3 , содержащих ионы Ag^+ , Tl^+ и NO_2^- , указанные ионы, во-первых, являются акцепторами дырок, и во-вторых, с увеличением их концентрации вероятность локализации свободных дырок на ионах нитрата уменьшается вследствие увеличения вероятности образования дырочных примесных парамагнитных центров (ДПМЦ).

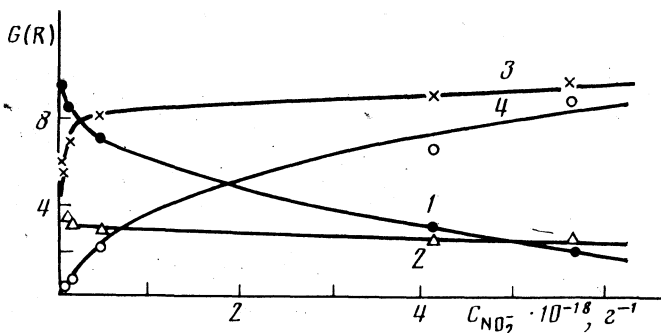


Рис. 1. Влияние концентрации нитрита на начальный выход радикалов NO_3 (1), ONOO (2), NO_3^{2-} (3) и NO_2 (4) в нитрате натрия при 77 К

Для реакций зонных дырок, согласно [3], должны выполняться соотношения

$$G(\text{NO}_3) = G_0(\text{NO}_3) \exp(-VN), \quad (1)$$

$$G(\text{Ac}) = G_0(\text{NO}_3) [1 - \exp(-VN)], \quad (2)$$

если дырки проходят в чистом кристалле до автолокализации одинаковые расстояния R . Если пути, проходимые дырками до автолокализации, распределены по закону $\exp(-x/R)$, где R — средний пробег дырки до автолокализации в чистом кристалле, то

$$G(\text{Ac})/G_0(\text{NO}_3) = VN/(1+VN), \quad (3)$$

$$G(\text{NO}_3)/G_0(\text{NO}_3) = 1/(1+VN). \quad (4)$$

В выражениях (1)–(4) $G(\text{Ac})$ — выход ДПМЦ, N — концентрация акцепторов дырок (ионов-добавок), V — реакционный объем дырок, равный $\frac{4}{3}\pi R^3$ для сферической и $R\sigma$ для цилиндрической модели (σ — сечение захвата дырки). Уравнения вида (3) и (4) могут быть получены и из газокинетической модели реакций зонных дырок [2, 4]. В [2, 4] показано, что обратный выход радикалов NO_3 действительно линейно зависит от концентрации акцептора. Однако такая зависимость имеет место лишь в небольшом интервале N . Как видно на рис. 2, уравнение (1) лучше, чем уравнение (4), описывает экспериментальные данные. Полученные обработкой экспериментальных данных по уравнениям (1) и (2) значения реакционного объема V для изученных систем приведены в таблице. Отметим, что вследствие протекания темновых реакций радикалов в промежутке времени между прекращением облучения и измерением спектров ЭПР (для недопированных кристаллов это было показано в [5]), получаемые значения V должны зависеть и от времени облучения. Эта зависимость была изучена только для $\text{NaNO}_3 + \text{NO}_2^-$ и приведена на рис. 3, где величина V получена статистической обработкой данных

Значения $V \cdot 10^{19}$ (см^3) для реакций зонных дырок в изученных системах

Кристалл	NO_2^-	Ag^+	Tl^+
NaNO_3	$2,0 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,07$	—
KNO_3	$1,1 \pm 0,5$	$0,73 \pm 0,15$	$1,5 \pm 0,4$

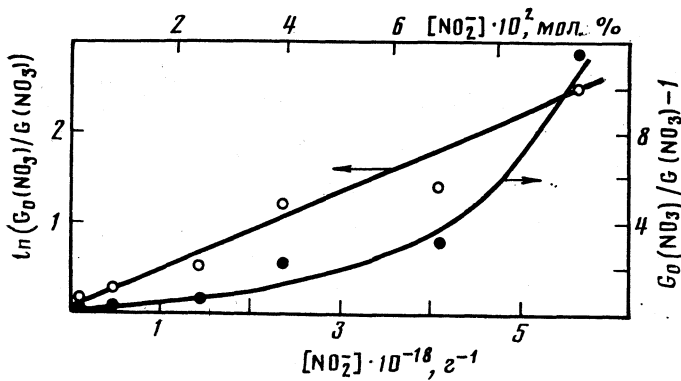


Рис. 2

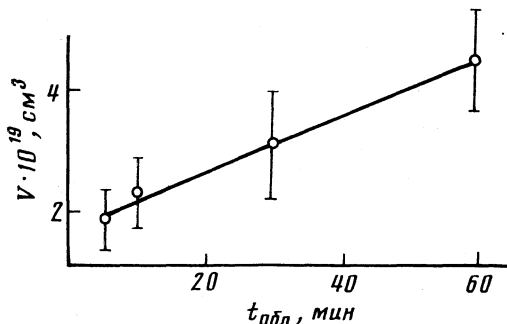


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода NO_3 от концентрации нитрита в нитрате натрия в координатах уравнений (1) и (4)

Рис. 3. Зависимость эффективности захвата дырок нитритом в нитрате натрия от времени облучения

по обоим уравнениям (1) и (2). Из рис. 3 видно, что приведенные в таблице значения V могут рассматриваться близкими к истинным параметрам реакции захвата зонных дырок акцепторами, хотя, конечно, включают и реакционный объем темновых реакций локализованных зарядов.

Если для ионов-добавок сечение захвата дырки для грубой оценки принять равной $\pi a^2/4$, где a — постоянная решетки, для KNO_3 получим $R \approx 300$ нм. Из модели сферического реакционного объема будем иметь $R \approx 2-4$ нм. Учитывая, что кристаллы NaNO_3 и KNO_3 имеют анизотропную структуру, можно полагать, что цилиндрическая модель реакционного объема более реалистична.

Список литературы

1. Хисамов Б. А., Пак В. Х., Невоструев В. А. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 2. С. 151.
2. Захаров Ю. А., Невоструев В. А., Рябых С. М. и др. // Там же. 1985. Т. 19. № 5. С. 398.
3. Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолоуминесценция щелочногалогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.
4. Невоструев В. А., Пак В. Х., Миклин М. Б. // Химия твердого состояния. Кемерово: Кемеровск. гос. ун-т, 1980. С. 114-119.
5. Невоструев В. А., Пак В. Х., Баннов С. И. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 1. С. 30.

Кемеровский государственный университет

УДК 546.15:546.34/155.323

© 1991 г.

*Головей А. Д., Семенов С. В., Подгорнова Т. В.,
Сафонов Ю. Н., Исаенко Л. И.*

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ α -LiIO₃ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПОГЛОЩЕННЫХ ДОЗ

На основании результатов оптических и спектроскопических исследований облученного монокристалла α -LiIO₃ сделан вывод о том, что процесс радиолиза этого соединения имеет многостадийный характер. Установлено, что при малых и средних поглощенных дозах в облучаемом α -LiIO₃ протекают гетерогенные радиационно-химические процессы, в области больших поглощенных доз они затухают, а процессы, протекающие на внешних и внутренних плоскостях, носят физический радиационно-стимулированный характер.

Исследования радиационной стойкости неорганических материалов позволили к настоящему времени выявить основные факторы и механизмы, ответственные за радиационное разложение этих материалов. В то же время факторы, обуславливающие радиационную стойкость некоторых сложных соединений, изучены явно недостаточно. Это связано прежде всего с тем, что основные результаты в области радиационной химии твердого тела получены на радиационно-нестойких соединениях, таких, как оксигалогенные соли. В этих условиях вследствие маскирования интенсивными процессами радиационного разложения выявить факторы, отвечающие за радиационную стойкость, не представляется возможным. Исключить же подобные маскирующие действия можно, лишь используя в исследованиях радиационно-стойкие соединения, например иодат лития.

Выбор в качестве объекта исследования иодата лития обусловлен, помимо высокой радиационной стойкости, широким использованием его в качестве пьезоэлектрика, а также в элементах нелинейной оптики.

Экспериментальная часть

Исследовали монокристаллические пластинки размером 10×10×2 мм, вырезанные параллельно и перпендикулярно оси z из монокристаллов α -LiIO₃, выращенных методом изотермического испарения при 315 К (рН=2,5 и 7). Образцы облучали (γ -излучение источника ⁶⁰Co, $E_{ср}$ = 1,25 МэВ) в установке РХМ- γ -20 с мощностью дозы 4·10³ Гр/ч. Исследование спектроскопических характеристик α -LiIO₃ в диапазоне длин волн 290–900 нм при 295 К осуществляли на спектрометре «Specord-M40» (ГДР). Идентификацию продуктов радиолиза и исследование кинетических характеристик процессов проводили с применением методов химиче-

ского анализа и оптической спектроскопии. Микроскопические исследования поверхности исходных и облученных кристаллов произведены на оптическом микроскопе типа «Neophot-21» (ГДР).

Обсуждение результатов

Анализ результатов исследований показывает, что процессы радиационного дефектообразования и эволюции радиационных дефектов в иодате лития проходят ряд качественно различных стадий, каждая из которых может быть отнесена к определенному интервалу поглощенных доз, условно называемых ниже малыми (до 10 кГр), средними (до 1 МГр) и большими (>1 МГр).

В интервале малых поглощенных доз (0–10 кГр) воздействие ионизирующего излучения на монокристаллы α -LiIO₃ приводит к образованию первичных e–h-центров, довольно устойчивых при 77 К [1]. При 295 К время жизни этих центров составляет 30–40 нс [2]. Гибель центров осуществляется в результате рекомбинации друг с другом с образованием возбужденных состояний (IO₃^{-*}). Благодаря наличию в кристалле трехмерной сетки анионов [3], эти возбуждения могут мигрировать по цепочке анионов без локализации на нормальных узлах кристаллической решетки. Локализация возбуждений осуществляется в местах разрыва связей между анионами, в местах наличия примесей, дислокаций, различных структурных нарушений. Локализация избыточной энергии на анионе, расположенном на границе «матрица – дефект», приводит к разрушению этого аниона с образованием различных фрагментов типа I_nO_m, где $0 \leq n \leq 1$, $0 \leq m \leq 3$. Термодинамическая устойчивость таких фрагментов сравнительно низка [4] и в конечном итоге в области структурного дефекта накапливается I₂ и частично O₂, часть O₂ расходуется на образование Li₂O. Если дефект обусловлен искажением структуры, приводящим к возникновению напряжений в решетке, и не сопровождается изменением свободного объема в элементарной ячейке, то выделение энергии в этом месте приводит к трансформации дефекта с восстановлением регулярного узла кристаллической решетки. Так как наличие решеточных напряжений связано с оптическим качеством кристалла, то возможно обнаружение динамики этих дефектов методом оптической спектроскопии.

Действительно, исследования показывают, что характерной особенностью иодата лития в области малых поглощенных доз является радиационный отжиг структурных дефектов определенного типа, проявляющийся в том, что наряду с образованием радиационных продуктов (имеющих полосы поглощения в области <400 нм), наблюдается «просветление» образца в широкой спектральной области ($\lambda > 420$ нм), обусловленное трансформацией структурных дефектов в регулярные узлы кристаллической решетки [5]. Следует отметить, что эффект радиационного отжига структурных дефектов четко проявляется в случае исследования кристаллов, выращенных в кислой среде (pH=2,5), вследствие большей степени дефектности структуры относительно кристаллов, выращенных в нейтральной среде.

Увеличение поглощенной дозы (>10 кГр) приводит к накоплению в дефектных местах продуктов радиолитиза. Из ряда работ [6, 7] следует, что наиболее распространенными дефектами в этом кристалле являются зародыши пор и каналов. По мере накопления продуктов радиолитиза в поре возрастает давление, и газ (I₂, O₂, H₂) начинает разрушать тонкие

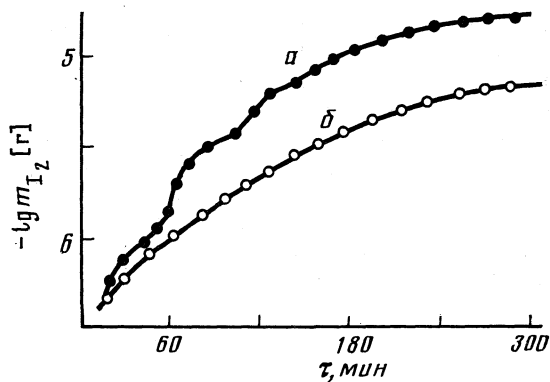


Рис. 1. Кинетика газовой выделения I_2 из облученных кристаллов (доза $\sim 0,8$ МГр): *a* – дефектный кристалл, *b* – бездефектный

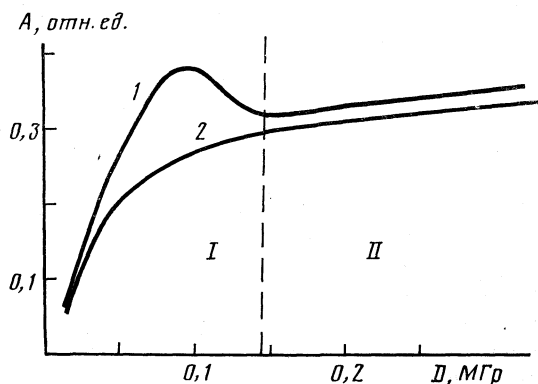


Рис. 2. Дозовая зависимость накопления продуктов радиолитиза (по поведению оптического поглощения при $\lambda=385$ нм): 1 – дефектный кристалл, 2 – бездефектный, I – участок низкой воспроизводимости результатов, II – участок с хорошо воспроизводимыми результатами, независимо от исходной дефектности кристаллов

стенки между соседними порами, образуя сплошной канал, направленный параллельно оси z кристалла, который отчетливо наблюдается методом оптической микроскопии. Вместе с выходом газов на поверхность кристалла увлекаются маточный раствор и примеси, находящиеся в порах. Исследование кинетики выделения I_2 в атмосферу (рис. 1) показывает, что этот процесс практически во всех исследованных кристаллах заканчивается при дозах < 1 МГр. При тех же дозах наблюдается и выход на насыщение дозовой зависимости оптической плотности при $\lambda=385$ нм (рис. 2).

Необходимо отметить, что кинетика выделения и дозовой зависимости накопления продуктов радиолитиза и их характер существенным образом зависят от исходной дефектности кристалла, контролируемой по наличию и интенсивности примесной полосы поглощения при $\lambda=340$ нм. Образцы, в которых эта полоса явно выражена, дают значительно больший выход I_2 (рис. 1, *a*). Наличие «всплесков» в кинетике газовой выделения, которые не воспроизводимы по времени, числу и интенсивности, свидетельствует о локальности процессов радиолитиза. На это же указывает неравномерность радиационного окрашивания кристалла и результаты микроскопических исследований: в местах наибольшей интенсивности окраски наблю-

даются скопления выходов каналов, по которым выделяется I_2 (на срезе, перпендикулярном оси z ; на срезе, параллельном оси z , каналы проявляются в виде линейчатых структур). Это дает основание предполагать, что в объеме кристалла существуют макрообласти, в которых скорость образования продуктов радиолиза значительно выше, чем в окружающей матрице. Указанные макрообласти кристалла заполнены маточным раствором, здесь же концентрируются различные примеси. А так как радиолиз раствора иодатов идет значительно эффективнее, чем в твердой матрице [8], то по мере роста поглощенной дозы в первую очередь происходит разложение в этих дефектных областях.

По исчерпанию материала в макродефекте или выхода его содержимого на поверхность процесс радиационно-химического разложения заканчивается, а накопившийся I_2 , диффундируя к поверхности, дает кратковременный «всплеск» на кривой газовой выделения. При этом размер области дефекта определяет количество I_2 , выделяющееся во «всплеске», а интенсивность «всплеска» определяется как размером, так и глубиной залегания дефектной области относительно поверхности, что существенным образом отличается от процесса газовой выделения, наблюдаемого при изучении облученных ЩГК [9]. Микроскопические исследования мест выхода I_2 на поверхность показывают наличие эффекта декорирования поверхности в дефектных местах.

Исследования показывают, что на поверхности также проявляются границы блоков и выделения ленточных структур в местах выхода дислокаций на поверхность. На срезе, перпендикулярном оси z , места выхода каналов на поверхность проявляются в виде окружностей правильной формы, заполненных белым, рыхлым порошком. Совокупность наших и литературных данных указывает на то, что при облучении происходит вскрытие пор и маточный раствор выходит на поверхность. Таким образом, этот белый порошок есть микросталлический иодат лития, образовавшийся вследствие испарения воды. Так как большая часть исходных пор с маточным раствором разрушается в интервале доз до 1 МГр, то можно сделать вывод, что процессы, ответственные за «всплески» на кривой газовой выделения и сложный характер дозовой зависимости накопления продуктов радиолиза, протекают в основном в маточном растворе, заполняющем поры и каналы на границе «дефект — матрица». Расход маточного раствора в процессе облучения влечет за собой прекращение радиационно-химического разложения кристалла. В связи с этим следует отметить, что в указанном интервале доз (наиболее исследованном) отмечается наибольшая невоспроизводимость экспериментальных данных, полученных при исследовании различных партий кристаллов, выращенных при различных условиях и режимах роста и обработки.

Измерения кинетики газовой выделения и изменения оптической плотности облученных относительно чистых кристаллах α - LiIO_3 позволили определить коэффициент экстинкции (ϵ) радиационно-наведенного комплекса с переносом заряда (КПЗ) $[I_n - (IO_3^-)_m]$ ($1 \leq n \leq 2, m \geq 1$), ранее идентифицированного как $[I_2 - IO_3^-]$ [8] и поглощающего в области 385 нм. В нашем случае он составил 32000 ± 3000 л/моль·см. Исходя из полученного значения ϵ , оценен радиационно-химический выход КПЗ на начальном и конечном участках дозовой зависимости (рис. 2). Так, на участке I в значительной мере он определяется исходной дефектностью кристалла и составляет 0,05 на 100 эВ для номинально чистых кристаллов. На участке II радиационно-химический выход (РХВ) составляет 0,001 на 100 эВ, что хорошо согласуется с высокой радиационной стойкостью

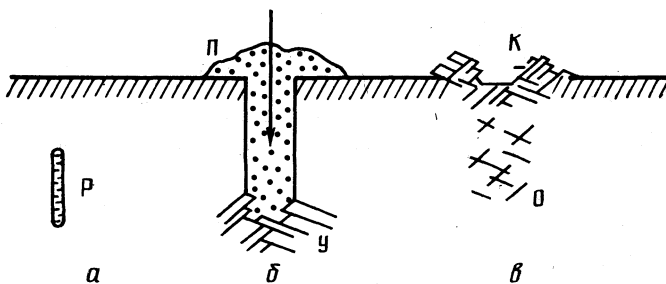


Рис. 3. Стадии залечивания каналов и пор в α -LiIO₃ при облучении: а – зародыш микропоры (микроканал) в необлученном кристалле, б – вскрытие поры (микроканала) при облучении до области средних поглощенных доз, в – залечивание объема поры (микроканала) при облучении до области больших доз; стрелкой показано движение материала, Р – маточный раствор, П – микропорошок, К – микрокристаллы, У – залеченный участок, О – залеченный объем поры (канала)

этого соединения. Таким образом, интервал средних поглощенных доз характеризуется значительным разбросом экспериментальных данных, полученных на различных партиях монокристаллов, что в первую очередь связано с различной степенью дефектности этих кристаллов. Эффективность радиационно-химического разложения определяется качеством кристаллов и может варьироваться в широких пределах, вплоть до образования новых продуктов радиолитиза. На этой стадии происходит также очистка кристалла от избыточного маточного раствора и образование ориентированных каналов.

Спектроскопические исследования показывают, что при дозах >1 МГр образование радиационно-наведенных продуктов заканчивается. Вместе с тем, в спектре поглощения наблюдается увеличение бесструктурного поглощения. Из результатов микроскопических исследований следует, что при указанных дозах на поверхности монокристалла наблюдаются образование и рост микрокристаллов, которые и приводят к рассеянию и поглощению света. Огранка кристаллов свидетельствует о том, что это микрокристаллы α -LiIO₃. При увеличении поглощенной дозы число микрокристаллов уменьшается при одновременном росте объема других микрокристаллов. Размеры этих микрокристаллов достигают 50 мкм. При дозах >10 МГр отдельные микрокристаллы теряют огранку и приобретают типичный каплеобразный вид. «Капли», растекаясь по поверхности, «залечивают» микронеоднородности поверхности. Процесс «залечивания» выходов каналов сопровождается перемещением части порошкообразного α -LiIO₃, выделившегося из канала (в среднем интервале доз) внутрь, и включением его в регулярную кристаллическую решетку кристалла (рис. 3). На этой стадии радиационного воздействия на монокристалл подата лития происходят, в основном, процессы перестройки структуры без разрушения анионов и образования новых продуктов.

Таким образом, анализ результатов исследований воздействия ионизирующего излучения на монокристаллы α -LiIO₃ показывает, что радиолитиз этого соединения представляет собой сугубо гетерогенный процесс, протекающий как в объеме маточного раствора, находящегося в порах, так и на границе «матрица – дефект» [10]. Именно гетерогенный характер процесса радиолитиза отличает иодат лития от других оксигалогенных соединений, радиолитиз которых осуществляется гомогенно в объеме монокристалла.

Список литературы

1. Головей А. Д., Сафонов Ю. Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. Ч. 3. С. 28.
2. Головей А. Д., Рагимов М. Т., Сафонов Ю. Н. // Тез. докл. IV конф. молодых ученых-химиков «Закономерности химических реакций с участием твердых тел». Минск, 1988. С. 61–62.
3. Авдеев К. И., Богданов С. В., Архипов С. М. и др. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Новосибирск.: Наука, 1980.
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 695 с.
5. Головей А. Д., Сафонов Ю. Н., Семенов С. В., Исаенко Л. И. Способ обработки монокристаллов иодата лития: А. с. 1558052. СССР. // Б. И. 1990. № 14.
6. Исаенко Л. И., Каплев И. Ф., Малиновский В. К., Цурилов В. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 348.
7. Исаенко Л. И., Каплев И. Ф., Малиновский В. К., Цурилов В. М. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. Ч. 2. С. 15.
8. Головей А. Д., Сафонов Ю. Н., Семенов С. В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. Обнинск, 1990. С. 67.
9. Цаль Н. А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 650.
10. Головей А. Д., Семенов С. В., Сафонов Ю. Н. и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Ч. 1. С. 204.

Кемеровский государственный
университет

УДК 541.123.012.2:546.137

© 1991 г.

Пугачев В. М., Халиуллин Р. Ш., Хисамов Б. А.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методом высокотемпературного отжига получены твердые растворы и двойные соли в бинарных системах перхлоратов щелочных металлов и таллия. Рентгенографически исследованы процессы формирования фаз продуктов фотолиза светом ртутной лампы. Обсуждена роль воды в этих процессах и при длительном хранении твердых растворов.

Перхлораты щелочных металлов относятся к достаточно хорошо изученным неорганическим соединениям. Первые структурные исследования были проведены еще в 1926–1930 гг. [1–3]. Термохимические измерения и некоторые аспекты фазовых переходов наиболее полно рассмотрены в работе [4]. В последние годы нами подробно изучено поведение широкого ряда оксигалогенных солей и в их числе перхлоратов щелочных металлов со структурой типа барита при облучении УФ-светом, например [5–8]. В то же время сведений о системах этих соединений в литературе практически нет. Настоящая работа посвящена исследованию бинарных систем перхлоратов щелочных металлов и таллия в условиях высокотемпературного отжига и последующего облучения УФ-светом.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов использовали дважды перекристаллизованные перхлораты щелочных металлов и таллия марки «ч». Перхлорат натрия брали как однофазный, так и обезвоженный при 150°С в высокотемпературном шкафу до постоянной массы и стабильной рентгенограммы. Смеси готовили в количестве 0,5–1,0 г с интервалом 10 мол.%, а также 45 и 55 мол.%. После тщательного перетира образцов в ступке их отжигали в течение 2–3 ч и подвергали рентгенофазовому анализу. Затем повторяли всю эту процедуру циклически необходимое число раз до достижения фазового равновесия. В последнем цикле отжига образцы охлаждали естественным образом в отключенном шкафу не менее 6 ч. Минимальная температура отжига выбиралась на 10–20 К выше температуры фазового перехода соответствующих перхлоратов для того, чтобы взаимодействие осуществлялось в состоянии более рыхлых высокотемпературных фаз, в которых катионы более подвижны. Отжиг проводили также и при более высоких температурах, но не выше 450°С, чтобы существенно ограничить терморазложение.

Рентгенограммы образцов записывали на аппарате ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении на диаграммную ленту со скоростью 2 град/мин для фазового анализа и 0,25–0,50 град/мин для измерения параметров кристаллической решетки.

Облучение образцов производили светом ртутной лампы низкого давления с кварцевой колбой, основные полосы излучения составляли 185 и 254 нм.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты высокотемпературного отжига в изученных бинарных системах. Сразу следует отметить, что никакие продукты возможного термолитического распада рентгенографически не обнаруживаются. Если

Результаты взаимодействия перхлоратов при отжиге

Перхлорат	NaClO ₄	KClO ₄	RbClO ₄	TlClO ₄
KClO ₄	Н			
RbClO ₄	Д	Р		
TlClO ₄	Д	Р	Р	
CsClO ₄	Д	Д	Р	Р

Обозначения: Д — перхлораты образуют двойные соли, Р — образуют неограниченные твердые растворы, Н — не взаимодействуют.

Таблица 2

Параметры гексагональной ячейки и мольный объем двойных солей и сумма мольных объемов исходных перхлоратов

Перхлорат	a, Å	c, Å	V, мл/моль	ΣV, мл/моль
KCs(ClO ₄) ₂	5,7877	21,460	124,9	124,6
NaCs(ClO ₄) ₂	5,601	20,729	113,0	118,9
NaTl(ClO ₄) ₂	5,502	20,098	105,7	110,6
NaRb(ClO ₄) ₂	5,511	19,877	104,9	109,8

Таблица 3

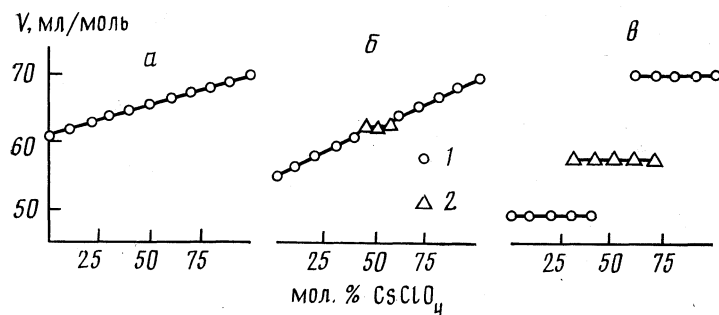
Относительные интенсивности основных дифракционных линий двойных перхлоратов

hkl	KCs(ClO ₄) ₂	NaCs(ClO ₄) ₂	NaTl(ClO ₄) ₂	NaRb(ClO ₄) ₂
001	19	34	56	26
102	2	2	13	3
014	100	100	100	100
105	22	41	43	41
110	44	41	43	57
017	6	5	12	4
201	13	18	23	23
116	17	18	20	15

исключить из рассмотрения систему перхлоратов натрия и калия, в которой практически никакого взаимодействия не наблюдается, то оставшиеся системы можно подразделить по фазовому составу на три типа (рисунок).

Первый тип — все системы изоструктурных перхлоратов с крупными, близкими по размерам катионами, кроме системы перхлоратов калия и цезия. Эти системы наиболее просты — во всем интервале составов образуются твердые растворы. Фазовое равновесие в них достигается относительно быстро и легко даже при минимальных температурах отжига за 3—5 циклов. Зависимость параметров кристаллической решетки, а следовательно, и мольного объема от состава с незначительным занижением близка к линейной в соответствии с правилом Вегарда (рисунок, а).

Второй тип представлен одной системой перхлоратов калия и цезия. Эти соединения хотя и изоструктурны, но значительно различаются размерами входящих в них катионов, вследствие чего процесс взаимного растворения при отжиге затруднен. Фазовое равновесие достигается при



Типичные зависимости мольного объема от состава для систем $MClO_4 - CsClO_4$: *а* — изоструктурные перхлораты с близкими размерами катионов ($M=Rb$), *б* — изоструктурные перхлораты со значительным различием размеров катионов ($M=K$), *в* — гетероструктурные перхлораты ($M=Na$), 1 — твердые растворы и индивидуальные перхлораты, 2 — двойные соли (мольный объем уменьшен в 2 раза)

минимальной температуре ($330^\circ C$) не менее чем на 30 циклов, при $450^\circ C$ — за 3–5. Растворимость ограничена ~ 40 мол. % с обеих сторон. Зависимость параметров решетки и мольного объема от состава также близка к линейной (рисунок, б). А в области составов 45–55 мол. % образуется новое соединение — двойная соль, которая ранее была получена сокристаллизацией из водного раствора [9, 10].

По-видимому, указанная соль растворяет незначительное количество исходных перхлоратов, поскольку при 45 и 55 мол. % они не обнаруживаются рентгенографически, однако на параметры решетки это практически не влияет, и мольные объемы соответственно равны 124,7 и 125,0 мл/моль при стандартном отклонении, немного меньшем 0,1. В результате длительного хранения (~ 1 год) твердые растворы постепенно превращаются в двойную соль и избыточный перхлорат. Очевидно, этот процесс идет за счет поверхностной воды, роль которой будет рассмотрена ниже. Образование двойной соли практически не сопровождается изменением мольного объема (табл. 2), что свидетельствует об отсутствии значительного энергетического выигрыша и объясняет некоторые трудности и плохую воспроизводимость при получении ее сокристаллизацией из водного раствора.

Третий тип — системы гетероструктурных перхлоратов с сильно различающимися по размерам катионами. Вследствие таких различий взаимная растворимость практически отсутствует (рисунок, в), и наоборот, двойные соли образуются очень легко — при минимальных температурах за 1–2 цикла отжига. Причем цезий-натриевая соль кристаллизуется из расплава при $\sim 300^\circ C$ в интервале составов 30–70 мол. %. Это, кстати, один из немногих случаев существования жидких перхлоратов при относительно низкой температуре. Область существования фаз двойных солей достаточно велика, но растворимость в них исходных перхлоратов незначительна, поскольку параметры решетки и мольный объем от состава практически не зависят.

Все двойные соли изоструктурны калий-цезиевому перхлорату, что иллюстрируют данные табл. 2 и 3. Однако, в отличие от него, во всех трех случаях имеет место значительный выигрыш в объеме при образовании двойных натрийсодержащих перхлоратов (табл. 2), который обуславливает энергетический выигрыш, и в конечном счете легкость образования.

Облучение УФ-светом приводит в рассматриваемых системах, в принципе, к тем же последствиям, что и в индивидуальных перхлоратах — конечными рентгенографически регистрируемыми продуктами являются соответствующие хлориды металлов. После прекращения облучения также продолжается некоторый прирост их количества, причем процесс этот резко ускоряется при охлаждении незащищенных образцов на 10–20 К и последующем восстановлении температуры. Собственно прирост новых фаз легко объясняется [8] миграцией к поверхности по принципу химической эстафеты валентного состояния, накопившегося при облучении комплекса $[O_2, X]$, где X — галогенсодержащие осколки фотодиссоциации аниона, после чего кислород уходит в атмосферу, а оставшиеся катионы и анионы образуют соответствующие фазы продуктов. Эффект же охлаждения до сих пор удовлетворительного объяснения не получил.

Между тем, в отличие от индивидуальных перхлоратов, в твердых растворах образуются две новые фазы, а в двойных слоях до четырех — соответствующие хлориды и, как промежуточные продукты, перхлораты. Совершенно очевидно, что для формирования этих фаз необходим транспорт по крайней мере катионов, причем на значительные расстояния. Это трудно представить без участия воды, количество которой как раз и увеличивается при перепадах температуры за счет конденсации из атмосферы, обеспечивая эффект охлаждения. При проведении эксперимента в безводной среде над P_2O_5 никакого прироста фаз продуктов после прекращения облучения не наблюдается. Увлажнением поверхности образцов буквально секундной выдержкой над горячей водой достигается такой же прирост фаз продуктов, что и при охлаждении. Кроме того, для двойных солей наблюдается особенность: при фотоллизе сначала формируются менее растворимые в воде перхлорат и хлорид, что также легко объясняется участием воды.

Взаимную ориентированность фаз матрицы и продуктов фотолиза, обнаруженную для оксигалогенных солей [5–8], мы наблюдать не могли, поскольку работали с поликристаллическими образцами. В случае твердых растворов ее вообще трудно зарегистрировать вследствие проблематичности получения монокристаллов, хотя ситуация здесь в структурном отношении полностью идентична обычным перхлоратам. Для двойных солей, которые можно получить в виде монокристаллов сокристаллизацией из водных растворов, ожидается, что на наиболее развитых гранях (004) будут формироваться грани (111) хлоридов со структурой типа хлорида натрия (именно в этом случае совпадает ориентация искаженных катион-анионных октаэдров в двойных солях и катион-хлоридных октаэдрах в хлоридах).

Таким образом, изоструктурные перхлораты баритового типа, кроме перхлоратов калия и цезия, в условиях высокотемпературного отжига образуют неограниченные твердые растворы. Гетероструктурные перхлораты образуют двойные соли, а взаимная растворимость фаз в этих системах незначительна. В системе перхлоратов калия и цезия образуются как твердые растворы, так и двойные соли. Основные закономерности фотолиза двойных солей и твердых растворов такие же, как и у индивидуальных перхлоратов, отличие заключается в большем разнообразии продуктов вследствие более сложного исходного состава. Значительную роль в формировании фаз продуктов фотолиза, а также в процессах перекристаллизации твердых растворов перхлората калия и цезия при длительном хранении играет атмосферная и поверхностная влага.

В заключение следует отметить, что перхлорат таллия, подобный в структурном отношении перхлоратам щелочных металлов, гармонично сочетается с ними в процессах образования твердых растворов и двойных солей. Однако фотолит таллийсодержащих соединений имеет существенно иной характер и эти результаты заслуживают отдельного рассмотрения.

Список литературы

1. *Basche W., Mark H.* // Z. Kristallogr. 1926. В. 64. S. 1.
2. *Bussem W., Hermann K.* // Ibid. 1928. В. 67. S. 405.
3. *Zachariazen J. H.* // Ibid. 1930. В. 73. S. 141.
4. *Molepo J. M.* Rentgenographische und thermochemische Untersuchungen über die Phazenumwandlungen der Perchlorate einwertiger Metalle. Diss., Doct. Naturwiss. Hannover, 1975. 175 S.
5. *Пугачев В. М., Халиуллин Р. Ш., Хисамов Б. А.* // Тез. докл. Всесоюз. семинара «Пластическая деформация материалов в условиях внешних энергетических воздействий». Новокузнецк, 1986. С. 256.
6. *Халиуллин Р. Ш., Хисамов Б. А., Пугачев В. М.* // Тез. докл. 2 Всесоюз. школы по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур. Харьков, 1988. С. 215.
7. *Халиуллин Р. Ш., Пугачев В. М., Хисамов Б. А.* // Тез. докл. 7 Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Т. 2. С. 520.
8. *Халиуллин Р. Ш., Пугачев В. М., Хисамов Б. А.* // Тез. докл. 10 Всесоюз. совеща. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка, 1989. Т. 2. С. 98.
9. *Пугачев В. М., Эренбург Б. Г., Хисамов Б. А.* // Журн. неорган. химии. 1981. № 1. С. 262.
10. *Пугачев В. М., Эренбург Б. Г., Мухин В. Н.* // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 1. С. 162.

Кемеровский государственный
университет

УДК 541.15:662.41

© 1991 г.

*Рябых С. М., Холодковская Н. В.***РАССЛОЕНИЕ НА РЕАКЦИОННЫЕ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОВ
ИНИЦИИРУЮЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ**

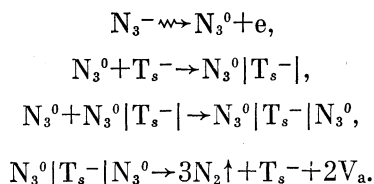
На основе анализа кинетики накопления газообразных продуктов радиолитического распада в инициирующих взрывчатых веществах (ИВВ) и рентгеноструктурных исследований сделан вывод о расслоении кристаллов ИВВ на реакционные зоны. Показана особая роль внешней поверхности. Предложена модель, объясняющая все экспериментальные факты.

Радиационно-химическое разложение твердых тел в настоящее время достаточно полно изучено на примере инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) [1], к которым относятся азиды тяжелых металлов, стифнаги свинца и бария, фульминат ртути и др. [2]. Характерной особенностью поведения этих веществ в поле излучения является их способность претерпевать различные структурные превращения и разлагаться с образованием твердых и газообразных продуктов. При этом происходит трансформация ИВВ в гетерогенную систему «ИВВ — полости с радиолитическим газом — частицы твердого продукта», так как лишь небольшая часть от общего количества радиолитического газа ($\sim 10\%$) выделяется в окружающее пространство. Остальной же газ остается удержанным кристаллической решеткой вещества, образуя в ней полости, в которых этот газ находится под высоким давлением [2, 3].

В данной работе, опираясь на результаты по изучению кинетики накопления и топографии распределения по объему облученных кристаллов газообразных продуктов их радиолитического распада, мы рассмотрим, какие последствия с точки зрения протекания физико-химических процессов имеет такая трансформация облучаемого вещества в гетерогенную систему. Удержанный кристаллической решеткой ИВВ газ освобождался при растворении кристаллов в пассивном растворителе, не взаимодействующем с продуктами разложения, и количество его регистрировали газометрическими методиками [4]. Кроме того, процесс растворения отдельных кристаллов наблюдали в оптический микроскоп, совмещенный с фото- или киноаппаратом.

Топография распределения удержанного газа наиболее полно изучена нами на примере $Pb(N_3)_2$ и AgN_3 [5, 6]. Газообразный продукт радиолитического распада этих веществ — молекулярный азот — образует в объеме кристаллов отдельные полости, непрерывно растущие в ходе облучения и достигающие диаметра 10^{-5} см. Экспериментально показано, что эти полости формируются не в результате диффузии молекулярного азота, а путем образования азота непосредственно на поверхности полости. Механизм этого процесса обоснован в [7] и представляет собой последовательную локализацию двух дырок N_3^0 на поверхностном реакционном центре T_s^- , имеющем аб-

солютный или эффективный отрицательный заряд, с дальнейшим распадом получившегося комплекса до азота:



Давление газа внутри полости, рассчитанное в случае реализации такого механизма, составляет от $2 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ атм [1].

Распределение по объему кристаллов AgN_3 и $Pb(N_3)_2$ полостей с азотом оказалось нетривиальным, Как и частицы радиолитического металла, они распределены по объему неравномерно и не в соответствии с полем доз. При рентгеновском облучении (дозы до 10^5 Дж/кг) крупные кристаллы $Pb(N_3)_2$ размером $10 \times 2 \times 2$ мм темнеют до приобретения металлического блеска как со стороны, обращенной к потоку излучения, так и с противоположной стороны. При растворении же этих кристаллов обнажающиеся постепенно слои вещества окрашены все более слабо и, наконец, остается неокрашенная сердцевина кристалла, плохо растворимая и не содержащая ни частиц металла, ни полостей с азотом [5]. Аналогичные результаты получены и на AgN_3 [6]. Таким образом, установлено, что при радиоллизе AgN_3 и $Pb(N_3)_2$ в диапазоне поглощенных доз до 10^5 Дж/кг и при степенях разложения единицы процента полости с радиолитическим азотом и частицы радиолитического металла образуются в приповерхностном слое кристаллов толщиной 0,1–0,2 мм. Причины такой топографии радиолиза ИВВ долгое время были неясны и поэтому не обсуждались.

Важным шагом вперед для объяснения указанного явления было проведенное в [8] рассмотрение поведения единичной полости с газом в объеме облученного кристалла. Теоретические прочностные расчеты показали, что при постоянном внутреннем давлении газа полость в зависимости от своего размера по-разному взаимодействует с кристаллом. Имеются два характерных радиуса полости: «равновесный» ($r_{равн}$), при котором давление газа уравнивается энергией поверхностного натяжения вещества, и «критический» ($r_{кр}$), при котором генерируемые полостью в веществе механические напряжения равны прочности вещества. Эти значения, согласно [8], равны: $r_{равн} = 2\gamma/p$; $r_{кр} = 4\gamma E/p^2$, где γ — удельная поверхностная энергия вещества, E — модуль Юнга, p — давление газа в полости.

При $r < r_{равн}$ полость не деформирует кристалл и в принципе должна раствориться в кристалле в виде вакансий и отдельных молекул газа, если прекратить облучение, т. е. стимуляцию ее роста. При $r_{кр} > r > r_{равн}$ полость стабильна, но деформирует кристалл, т. е. генерирует в нем механические напряжения. При $r > r_{кр}$ полость становится нестабильной и стремится прорасти трещиной. При этом газ из нее выходит, давление исчезает, и механические напряжения в кристалле полностью снимаются. Из такого рассмотрения следует, что кривые накопления радиолитического газа, удержанного кристаллической решеткой облучаемого вещества, должны иметь максимум: пока полости имеют радиус меньше $r_{кр}$, газ почти полностью находится в кристалле, когда же $r \geq r_{кр}$, полости вскрываются, удержанный газ выходит из кристалла и количество его должно резко уменьшиться вплоть до нуля.

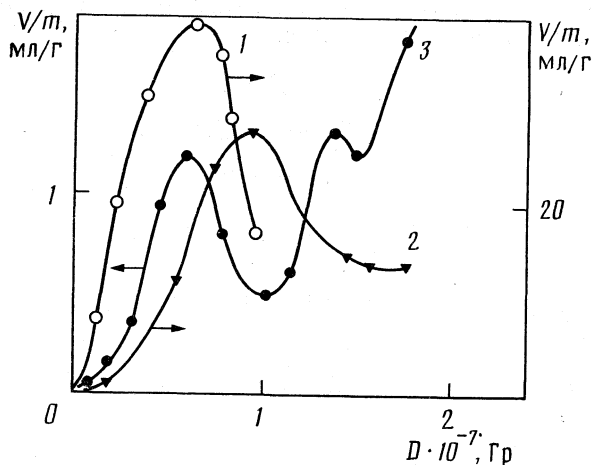
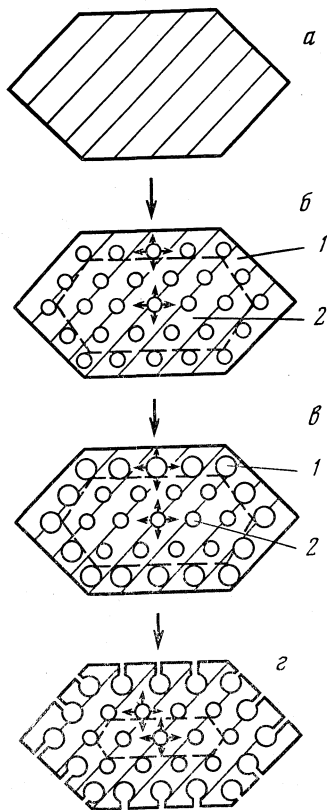


Рис. 1. Кинетика накопления удержанного кристаллической решеткой радиолитического газа (облучение γ -излучением изотопа ^{60}Co при 330 K) в $\text{Cd}((\text{N}_3)_2)$ (1), AgN_3 (2), стифнате свинца (3)

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Действительно, при степенях разложения 10–12% происходит резкое уменьшение количества удержанного газа до некоторой минимальной величины. На примере стифната свинца нами был прослежен дальнейший вид кинетической кривой накопления удержанного газа [9]. Это ИВВ особенно удобно для подобных исследований, так как выход газообразных продуктов радиолитического разложения в нем примерно на порядок меньше общего выхода радиационно-химического разложения, и кристалл до более глубоких степеней превращения, чем другие ИВВ, сохраняет свою цельность. Из рис. 1 видно, что после первого минимума количество удержанного газа вновь начинает возрастать, и в целом кривая накопления носит полиэкстремальный характер. Здесь важно отметить, что характер кривой накопления удержанного газа никак не связан с радиолитическим разложением вообще: выход разложения, регистрируемый по убыли аниона, в области доз до $2 \cdot 10^6$ Дж/кг постоянен для всех изученных ИВВ [1]. Следовательно, проблема состоит только в перераспределении между удержанным и выделившимся радиолитическим газом.

Для выяснения причин столь необычного вида кривой накопления удержанного газа в стифнате свинца рассмотрим последствия образования в объеме кристалла уже не одной, а коллектива полостей, содержащих газ под большим давлением. Пока $r < r_{\text{равн}}$, полости не деформируют кристалл, «не чувствуют» друг друга и могут независимо образовываться на биографических примесях или иных центрах в кристалле, природа которых пока неясна. Распределение их может быть как хаотичным, так и упорядоченным — с образованием субрешетки полостей, как было обнаружено в галогенидах цезия электронно-микроскопическими исследованиями [10]. При $r > r_{\text{равн}}$ полости начинают деформировать кристалл и создавать в нем механические напряжения. Следствием этого является, как наглядно показано на рис. 2, расслоение кристалла на две зоны: внутреннюю, где вещество претерпевает всестороннее сжатие, и внешнюю, где вещество претерпевает тангенциальное растяжение. Толщина этой приповерхностной «растянутой» зоны должна быть близка к среднему расстоянию между полостями. В AgN_3 , где концентрация газовых полостей

Рис. 2. Формирование двух реакционных зон в кристалле в результате образования в нем полостей с газом: *а* — исходный сплошной кристалл азида, *б* — образование полостей с газом, $r \leq r_{\text{равн}}$ (1 — тангенциально растянутая приповерхностная зона, 2 — всесторонне сжатая внутренняя зона), *в* — рост полостей с газом в приповерхностной зоне (*1* — растущая полость с азотом, $r_{\text{кр}} > r > r_{\text{равн}}$; *2* — полость, рост которой заторможен, $r \approx r_{\text{равн}}$), *г* — вскрытие полостей, достигших критического размера



$\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, оно составляет $\sim 10^{-4}$ см. Экспериментальным доказательством возникновения «растянутой» зоны являются данные рентгеноструктурного анализа облученного AgN_3 [11, 12] и TiN_3 [13], согласно которым, в этих ИВВ в ходе облучения два параметра растут, а один — сокращается (см. рис. 3).

Последствия образования этих двух пространственных зон достаточно сложны. Вследствие изменения расстояния между составляющими кристалл ИВВ структурными элементами, безусловно, произойдет некоторая трансформация энергетической структуры ИВВ, которая будет индивидуальна для каждого конкретного вещества. Более однозначно влияние образования пространственных зон на протекание процессов в ионной (атомной) подсистеме вещества: очевидно, что процессы переноса должны быть существенно облегчены в «растянутой» и заторможены в «сжатой» зоне. Можно считать, что растяжение эквивалентно повышению, а сжатие — понижению температуры и, используя, с одной стороны, температурную зависимость изменения объема элементарной ячейки: $V = (199,2 \pm 3,4) \cdot 10^{-2} T$ [14], а с другой — приведенные на рис. 3 экспериментальные данные по изменению V в ходе облучения, для AgN_3 оценить изменения эффективной температуры для каждой из зон. Так, при дозе $3 \cdot 10^5$ Дж/кг увеличение объема элементарной ячейки составляет в среднем по кристаллу 0,15%, что при размере кристалла ~ 1 мм и толщине растянутой зоны 10^{-4} см дает повышение эффективной температуры в растянутой зоне на ~ 150 К. Это, в свою очередь, означает, что скорости

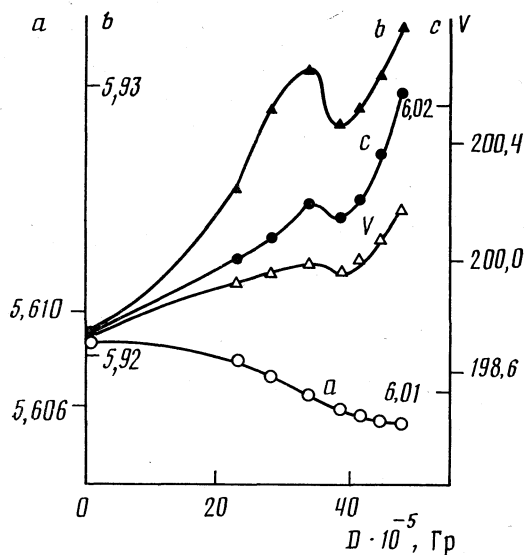


Рис. 3. Кинетика изменения параметров кристаллической решетки AgN_3 при облучении (a, b, c — Å, V — Å³)

ионных процессов, имеющие энергию активации в диапазоне 0,5–1,0 эВ, в различных зонах будут различаться на несколько порядков.

Если ионные процессы входят в механизм образования газообразных продуктов радиолитического разложения, то весьма вероятно, что последствия образования двух пространственных зон очевидны: в приповерхностной зоне полости будут расти эффективно, а во внутренней сжатой зоне их рост затормозится. В итоге полости растянутой зоны в поле излучения достаточно быстро достигнут критического радиуса $r_{кр}$ и начнут вскрываться. Количество удержанного газа при этом уменьшится, но не до нуля, а до величины содержания газа в полостях, находящихся в сжатой зоне. Это соответствует экспериментальным данным.

После вскрытия полостей в приповерхностной зоне механические напряжения в ней релаксируют и начинается, как показано на рис. 2, формирование новой приповерхностной растянутой зоны. При этом площадь внешней поверхности кристалла после вскрытия полостей возрастает на величину суммы поверхностей вскрывшихся полостей. Полости, оказавшиеся в новой приповерхностной зоне, ставшей растянутой, начинают эффективно расти, и количество удержанного газа в кристалле также начинает возрастать. Затем, достигнув критического радиуса, полости вскроются, и количество удержанного газа опять уменьшится. После этого начнется формирование третьей приповерхностной растянутой зоны и т. д. Таким образом, согласно предложенной модели, кинетическая кривая накопления удержанного радиолитического газа в ИВВ должна носить осциллирующий характер, как это и наблюдается экспериментально в случае стифната свинца.

Рассмотрим простейшую количественную интерпретацию результатов в рамках предложенной модели. Предположим, что радиационно-химическое разложение ИВВ идет с постоянным выходом G , полости образуют субрешетку с постоянной a , кристаллы ИВВ имеют форму куба с длиной

ребра l . Тогда общее количество образовавшихся в кристалле полостей равно $n=(l/a)^3$. Число полостей в приповерхностной растянутой зоне равно

$$n_1=6l^2/a^2=s_1/a^2,$$

где s_1 — площадь внешней поверхности кристалла. Эти полости растут до радиуса $r_{кр}$, тогда как рост остальных останавливается при достижении ими равновесного радиуса $r_{равн}$. Таким образом, общее максимальное количество удержанного радиолитического газа в кристалле ИВВ будет представлять собой сумму количеств газа, содержащегося в двух зонах, т. е.

$$V_1^{макс} = n_1^4/3\pi r_{кр}^3 + (n-n_1)^4/3\pi r_{равн}^3.$$

После вскрытия полостей первой приповерхностной зоны количество удержанного газа должно уменьшиться до величины $V_1^{мин} = (n-n_1)^4/3\pi r_{равн}^3$. Образовавшаяся в результате новая приповерхностная зона будет иметь площадь поверхности s_2 :

$$s_2 = s_1 + n_1 \cdot 4\pi r_{кр}^2 = 6l^2(1 + 4\pi r_{кр}^2/a^2).$$

Следовательно, количество полостей в ней равно $n_2 = s_2/a^2$, а максимально достижимое количество удержанного газа в этой системе представляет собой сумму количеств газа во второй приповерхностной зоне $n_2^4/3\pi r_{кр}^3$ и в сжатой зоне $(n-n_1-n_2)^4/3\pi r_{равн}^3$, т. е.

$$V_2^{макс} = n_2^4/3\pi r_{кр}^3 + (n-n_1-n_2)^4/3\pi r_{равн}^3.$$

Вскрытие полостей второй приповерхностной зоны приводит к уменьшению количества удержанного газа до $V_2^{мин} = (n-n_1-n_2)^4/3\pi r_{равн}^3$. Затем начинается формирование третьей приповерхностной зоны и т. д.

Задавшись определенными в [1, 3, 5] для AgN_3 параметрами, $r_{равн} \approx 10^{-6}$ см, $r_{кр} \approx 10^{-5}$ см, $a \approx 10^{-4}$ см, $l \approx 0,1$ см, получаем $n \approx 10^9$, $n_1 \approx 6 \cdot 10^6$; максимальный объем газа в первой растянутой зоне $2,5 \cdot 10^{-8}$ см³, в сжатой зоне — $4 \cdot 10^{-9}$ см³, т. е. $V_1^{макс} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см³, $s_1 \approx 6 \cdot 10^{-2}$ см², $s_2 \approx 6,75 \cdot 10^{-2}$ см²

и $V_2^{макс} \approx 3,4 \cdot 10^{-8}$ см³. На рис. 4 изображен ожидаемый вид кинетической кривой накопления удержанного кристаллической решеткой радиолитического газа в случае, если реализуются заложенные при проведении расчетов допущения — образование субрешетки полостей и их синхронный рост и вскрытие. Кривая имеет пилообразный характер, где каждый последующий зубец превышает предыдущий. Разумеется, реально такие жесткие допущения не реализуются; и изначальная внешняя поверхность кристалла вряд ли абсолютно гладкая, и полости, скорее всего, расположены хаотично в объеме, и синхронность роста полостей вряд ли соблюдается. Это должно привести к трансформации пилообразной зависимости в полиэкстремальную, что и наблюдается в действительности.

Выдвинутая модель полностью объясняет наблюдаемые экспериментальные факты по топографии и кинетике накопления удерживаемых

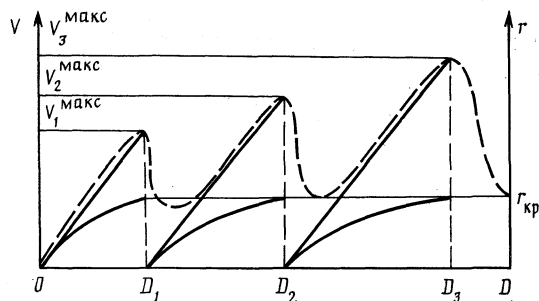


Рис. 4. Ожидаемый вид кинетической кривой накопления удержанного радиолитического газа в ИВВ при допущении синхронности роста полостей с газом (обозначения см. в тексте)

кристаллической решеткой ИВВ газообразных продуктов радиолитического распада. Поскольку в модели не заложена какая-либо специфика ИВВ, то вполне может быть рассмотрена ее применимость для других веществ, не относящихся к классу ИВВ, не разлагающихся в поле излучения с образованием газообразных продуктов.

Список литературы

1. Рябых С. М. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 5. С. 387.
2. Багал Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975. 456 с.
3. Рябых С. М. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 12. С. 1654.
4. Neal H. G. / Nature. 1953. V. 172. P. 30.
5. Рябых С. М., Захаров Ю. А., Лысых А. П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 2. С. 327.
6. Захаров Ю. А., Мешков В. А., Рябых С. М. // Химия твердого состояния. Межвуз. науч. сб. Кемерово, 1980. С. 61.
7. Ryabukh S. M. // Radiat. Phys. 1987. V. 29. № 6. P. 477.
8. Рябых С. М. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 2. С. 191.
9. Холодковская Н. В., Рябых С. М. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 4. С. 335.
10. Котов Г. В., Громов Л. А., Кологиллин В. В., Штанько В. И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения. 1980. Вып. 3(14). С. 40.
11. Krause V. H. // Z. Kristallogr. 1961. V. 115. S. 413.
12. Рябых С. М., Биктагирова И. И., Пугачев В. М. // Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. Межвузовский науч. сб. Кемерово, 1986. С. 124.
13. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 7. P. 1706.
14. Сидорин Ю. Ю., Пугачев В. М., Диамант Г. М. Структурные исследования азидов тяжелых металлов. Кемерово, 1985. — Деп. в ВИНТИ № 9016-В85.

Кемеровский государственный университет

УДК 541.15+537.533

© 1991 г.

*Попов Ю. С., Дзюбенко Ф. А.***РЕКОМБИНАЦИОННО-ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ НИТРАТОВ И ХЛОРАТОВ
НАТРИЯ, КАЛИЯ**

Исследованы спектры фотоионизации радиационно-наведенных электронных центров, процессы термостимулированной люминесценции и экзоэмиссии кристаллов NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_3 , KClO_3 в диапазоне 85–450 К после электронного облучения. Установлены спектрально-кинетические закономерности и проанализированы механизмы электронно-дырочных рекомбинационных процессов при радиолизе этих соединений.

Электронно-дырочные рекомбинационные и эмиссионные процессы являются одними из основных каналов диссипации запасенной энергии в облученных кристаллах, причем рекомбинационный механизм дает существенный вклад в образование точечных дефектов в ионных кристаллах [1]. Облучение кристаллов нитратов и хлоратов щелочных металлов приводит к образованию ряда электронных и дырочных центров, претекующих многостадийные взаимопревращения, необходимость установления механизма которых очевидна [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектров электронных ловушек методом фотостимулированной экзоэмиссии (ФСЭ), термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и экзоэмиссии (ТСЭ) в облученных кристаллах NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_3 , KClO_3 .

Исследования ФСЭ, ТСЛ, ТСЭ проводились в диапазоне 85–450 К, изотермических условиях и в режиме линейного роста температуры со скоростью 0,3–0,6 К/с с погрешностью терморегулирования не более 0,5%. Спектральное распределение ТСЛ, спектры возбуждения ФСЭ и оптическая устойчивость центров ТСЛ и ТСЭ исследовались в спектральном диапазоне 1,5–6,0 эВ. Облучение образцов проводилось электронами с энергией 120 кэВ, мощность поглощенной дозы поддерживалась на уровне 20 крад/с. Все измерения осуществлялись в вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-6}$ Па с масс-спектрометрическим контролем остаточной атмосферы. Исследовались как монокристаллы, так и поликристаллические образцы. В качестве исходных реактивов использовались промышленные соли марки «х.ч.» и «ч.д.а.». Очистка исходных солей проводилась многократной перекристаллизацией из раствора в бидистиллате, монокристаллы выращивались медленным охлаждением растворов. Перед измерениями проводилась термовакуумная тренировка образцов.

Спектральные зависимости квантового выхода (СЗКВ) ФСЭ для NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_3 , KClO_3 , измеренные при 85 К после облучения дозой 2,0 Мрад, подобны (рис. 1). Анализ механизма ФСЭ проведен в рамках представлений, развитых для фотоэмиссии с электронных центров

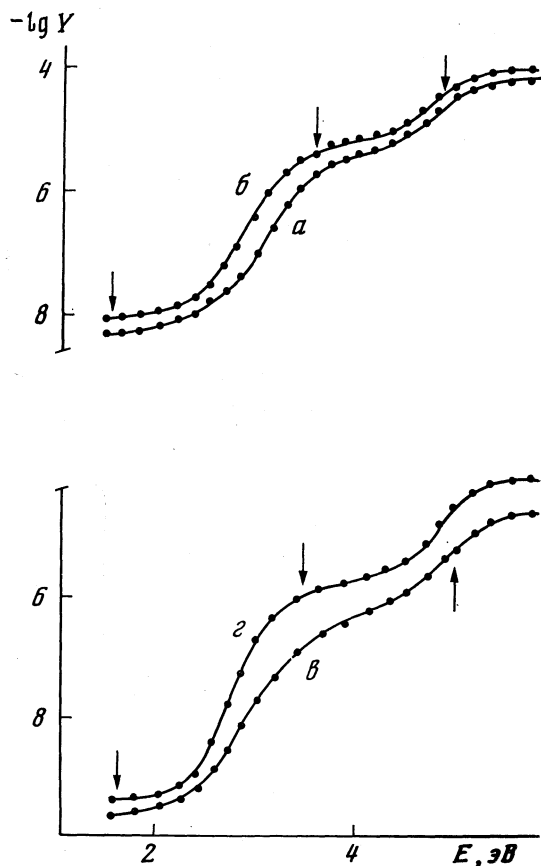


Рис. 1. Спектральные зависимости квантового выхода Y (электрон/квант) ФСЭ NaNO_3 (а), KNO_3 (б), NaClO_3 (е) и KClO_3 (z) при 85 К после облучения электронами дозой 2,0 Мрад

окраски в ионных кристаллах [3]. Три спектральные области ФСЭ, характеризующиеся насыщением величины квантового выхода (Y), могут быть объяснены фотоионизацией трех групп электронных центров по механизму фототермоэмиссии, переходящей в прямую фотоэмиссию с ростом энергии квантов света. Достижение величины квантового выхода ФСЭ области насыщения, отражающее переход к прямой фотоионизации, позволяет оценить потенциалы ионизации, отсчитанные от уровня вакуума, для электронных центров: 1,4; 3,6 и 4,9 эВ для NaNO_3 , KNO_3 и 1,4; 3,5 и 5,0 эВ для NaClO_3 , KClO_3 . Полученные потенциалы ионизации отражают положение соответствующих локальных уровней в запрещенной зоне, ширина которой для данного ряда соединений составляет величину $E \geq 8,5$ эВ [4].

Между температурными кривыми ТСЛ, ТСЭ в ряду исследованных кристаллов наблюдается определенное взаимное соответствие. С учетом интенсивности люминесценции и электронной эмиссии можно выделить три основные области термостимулированной релаксации: $T < 115$ К, 150—190 К и 200—250 К (рис. 2). Для анализа механизмов этих процессов изучены спектрально-кинетические закономерности ТСЛ, ТСЭ, а также

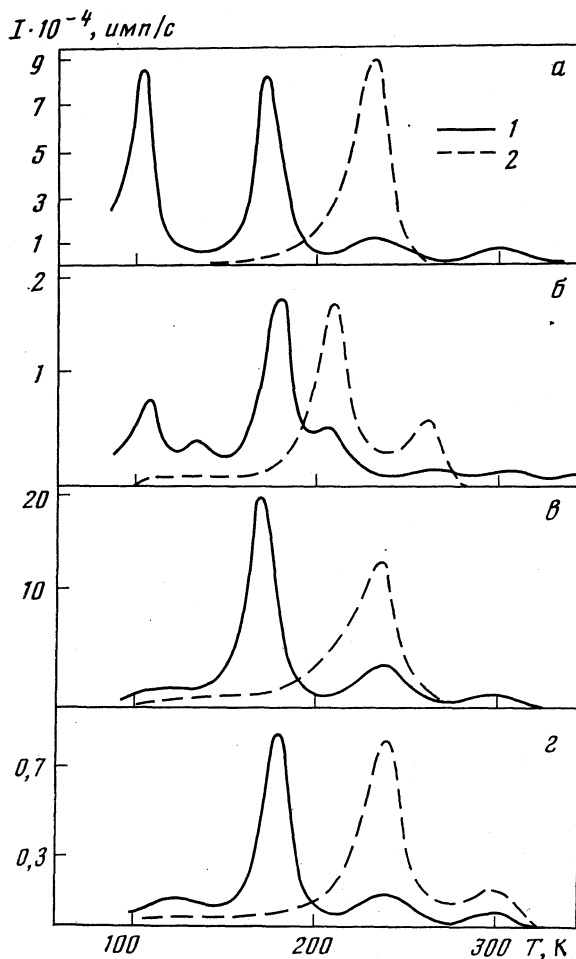


Рис. 2. ТСЛ (1) и ТСЭ (2) NaNO_3 (*a*), KNO_3 (*б*), NaClO_3 (*в*), KClO_3 (*г*) после электронного облучения дозой 100 крад. Скорость линейного роста температуры 0,4 К/с

привлечены известные данные по фототермической устойчивости электронных и дырочных центров. Проведенный анализ показал, что механизмы ТСЛ, ТСЭ для нитратов и хлоратов Na, K подобны, поэтому ниже приводится рассмотрение только для нитратов.

Сопоставление изотермического затухания и пика ТСЛ, кинетики накопления суммарной люминесценции от поглощенной дозы, оптической устойчивости центров ТСЛ при $T < 115 \text{ K}$ с аналогичными известными характеристиками для электронных и дырочных центров [5, 6] показало, что ТСЛ обусловлена термически активированным разрушением дырочных парамагнитных центров (ПЦ) NO_3 . Спектральное распределение ТСЛ при $T < 115 \text{ K}$ (рис. 3) не соответствует электронным термам аниона NO_3^- [4] (даже в предположении большого стоксова сдвига, до 2,0–2,5 эВ), что было бы закономерным в случае излучательной рекомбинации подвижной дырки с локализованным электроном. Рассмотрение альтернативных механизмов (передача энергии от возбужденного аниона

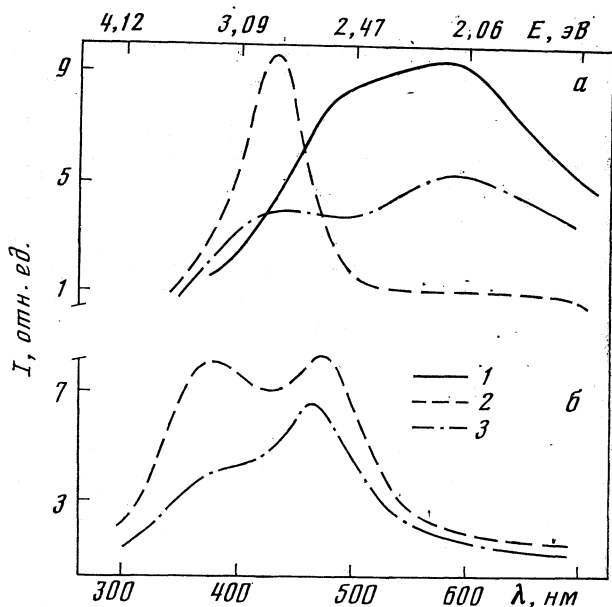


Рис. 3. Спектральное распределение ТСЛ NaNO_3 (а) и NaClO_3 (б) при $T < 115$ К (1), 150–190° К (2) и 200–250 К (3)

NO_3^{2-} примесям и продуктам разложения, туннельная рекомбинация) показало их неприемлемость в данном случае. Однако возможность представить спектр при $T < 115$ К как результат люминесценции NO_2 и O^- позволяет полагать диссоциативную электронно-дырочную рекомбинацию с образованием возбужденных продуктов NO_2^* и O^* наряду с другими продуктами.

Центрами захвата, ответственными за ТСЛ при 150–190 К, являются электронные центры с потенциалами ионизации 1,5 эВ, на что указывает исчезновение ТСЛ после подсветки в этой спектральной области, а также интенсивное термическое разрушение данных центров параллельно с ТСЛ. Спектральное распределение ТСЛ при 150–190 К в нитратах Na, K (рис. 3) соответствует спектру свечения примеси NO_2^- [7], что позволяет считать центрами рекомбинации дырочные ПЦ NO_2 . И, наконец, область 200–250 К характеризуется интенсивным разрушением всех оставшихся электронных центров и частичным снижением концентрации дырочных центров. В совокупности с экспериментами по селективному оптическому разрушению центров ТСЛ и ТСЭ это указывает на электронные центры захвата с потенциалами 3,6 и 4,9 эВ, последний из которых на основе спектров оптического поглощения и ЭПР идентифицирован как электронный ПЦ NO_3^{2-} [5, 6]. Делокализация электронов из глубоких ловушек при таких низких температурах объясняется происходящим при этом фазовым переходом типа «порядок — беспорядок», связанным с ориентационным разупорядочиванием анионов около оси третьего порядка. Спектр люминесценции при 200–250 К (рис. 3) обусловлен свечением возбужденных продуктов NO_2^{*-} и O^* образующихся при рекомбинации подвижных электронов на центрах NO_2 и O .

Кинетика процессов электронно-дырочной рекомбинации анализировалась в первую очередь на основе подходов, развитых для ТСЛ [8],

и берущих свое начало от формальной кинетики. Пик ТСЛ при $T < 115$ К в NaNO_3 и KNO_3 описывается уравнением скорости второго порядка при энергиях активации $0,28 \pm 0,03$ и $0,27 \pm 0,03$ эВ соответственно. Однако изотермическое затухание ТСЛ при малых скоростях реакции ($T < 95$ К) не удастся описать в рамках такого подхода. На примере NaNO_3 показано, что в широком диапазоне времен (до $2 \cdot 10^3$ с) изотермическая кривая ТСЛ хорошо описывается моделью диффузионно-контролируемой рекомбинации [9] при указанном выше значении энергии активации. Полученное при этом значение эффективного радиуса взаимодействия подвижной дырки с локализованным электроном (~ 30 А) хорошо согласуется с представлениями о масштабах взаимодействия зарядов в кристаллических решетках ионных кристаллов [9]. Весь пик ТСЛ при 150–190 К не может быть удовлетворительно описан уравнениями скорости реакций первого и второго порядков.

Полученные методом начальных приращений [8] значения энергии активации составляют $0,67 \pm 0,06$ эВ для всех четырех соединений. Обнаруженная температурно-независимая туннельная составляющая люминесценции при таких относительно высоких энергиях активации термически активированной люминесценции может рассматриваться как вклад электронно-дырочной рекомбинации в донорно-акцепторных парах в общий процесс релаксации. И, наконец, кинетика относительно малоинтенсивной ТСЛ при 200–250 К описывается уравнением скорости реакции второго порядка для NaNO_3 при энергии активации $0,6 \pm 0,05$ эВ. Такие значения энергии термической активации не входят в противоречие с фотоэлектрическими потенциалами ионизации электронных центров ($\sim 3,5$ и $5,0$ эВ), так как в условиях происходящего при этих температурах фазового перехода перенос электронов может осуществляться посредством флуктуационных локальных состояний наряду с зонными состояниями.

Таким образом, проведенный комплекс фотоионизационных и термо-релаксационных исследований позволил установить спектр радиационно-наведенных локальных электронных состояний и спектрально-кинетические закономерности электронно-дырочных рекомбинационных процессов. Люминесценция продуктов распада анионов и ТСЭ отражают роль продуктов и поверхности кристаллов как каналов стока энергии при радиолизе нитратов и хлоратов.

Список литературы

1. Луцкич Ч. Б., Луцкич А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
2. Захаров Ю. А., Невоструев В. А., Рябых С. М. и др. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 5. С. 398.
3. Арсеньева-Гейль А. Н. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. М.: Гостехиздат, 1957. 222 с.
4. Дзюбенко Ф. А. Электронно-энергетические состояния нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Кемерово: Кемер. ГУ, 1986. 24 с.
5. Невоструев В. А., Миклин М. Б. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 154.
6. Захаров Ю. А., Невоструев В. А. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 1. С. 143.
7. Горайнов С. В., Резник Л. Е. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. № 2. С. 201.
8. Ангонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 324 с.
9. Chen R., Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes. Oxford etc.: Pergamon Press, 1981. 351 p.

УДК 539.211

© 1991 г.

Френкель Т. Ю.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИОНОВ СТУПЕНИ НА (001) ПОВЕРХНОСТИ MgO

Методом варьируемого потенциала рассчитана электронная структура ионов ступени на (001) поверхности MgO. Показано, что катион Mg^{2+} в кристалле слабо отличается от свободного, тогда как анион O^{2-} стабилизируется полем кристалла (свободный O^{2-} не существует). Представлены волновые функции аниона ступени в базисе слетеровских орбиталей. Определена энергия ступени в расчете на одну элементарную ячейку $W=0,0218$ а. е.

Состояние неидеальной поверхности ионных кристаллов представляет научный и практический интерес по целому ряду причин. Наличие избыточной энергии по сравнению с объемом приводит к формированию структурных дефектов на поверхности и формированию потенциала, который оказывает влияние на перераспределение неравновесных электронно-дырочных пар, генерируемых различными излучениями. Проблемы модификации, стабилизации и активации поверхности путем адсорбции требуют теоретического анализа энергетике особых мест поверхности.

Рассматриваемый в работе оксид магния может служить в качестве модели многих практически важных соединений, имеющих структуру каменной соли. В то же время известны попытки синтеза систем регистрации информации типа ядро — оболочка в составе AgBr — MgO.

Ступени (изломы на поверхности) представляют из-за низкой симметрии и координации атомов значительные трудности для расчетов. Нам известны лишь расчеты волновых функций подобных объектов (ребро и угол кристалла) кластерным методом [1, 2] и геометрии ступеней на поверхности методом атом-атомных потенциалов [3, 4].

В данной работе приведены результаты расчетов электронной структуры ионов на ступени MgO методом, предложенным в [5, 6] для идеального кристалла и использованного в [7] для идеальной поверхности. В этом методе волновая функция кристалла записывается с помощью локализованных одноэлектронных функций $\psi_{gn}(r)$, соответствующих ионам в кристалле (здесь g — номер иона в кристалле, n — номер орбитали данного атома). Эти функции находятся из условия минимума полной энергии кристалла. Благодаря локализованному характеру волновых функций, энергию кристалла можно записать с помощью кластерного разложения

$$E = \sum_g E_g + \frac{1}{2} \sum_{gg'}' E_{gg'} + \frac{1}{6} \sum_{gg'g''}'' E_{gg'g''} + \dots \quad (1)$$

Использование кластерного разложения не означает, что расчет кластер-

ный, так как в этом методе нет разделения на область кластера и остальной кристалл, все ионы равноправны. Разложение (1) представляет собой удобную форму записи, облегчающую проведение суммирования по бесконечному кристаллу.

В случае идеального кристалла, используя трансляционную симметрию и отбрасывая все члены, начиная с четвертого, для энергии на элементарную ячейку можно получить выражение

$$W = W_{\kappa} + W_{\alpha} - \frac{M|e|^2}{a_0} + 6(\Pi_{\kappa\alpha} + \Pi_{\alpha\alpha} + T_{\kappa\alpha} + T_{\alpha\alpha}) \quad (2)$$

Здесь индекс κ соответствует катиону, α — аниону объема; W_{κ} , W_{α} — собственная энергия иона, т. е. значение функционала энергии свободного иона, вычисленного с помощью функции иона в кристалле; M — постоянная Маделунга; e — заряд иона; a_0 — расстояние между ближайшими соседями, Π и T соответствуют двухчастичному и трехчастичному вкладам в энергию отталкивания, причем двухчастичный вклад Π считается точно, а трехчастичный T — приближенно (см. [5, 6]) и определяется с помощью мультипольных моментов

$$\sigma_{g_1, g_2}^l = \sum_{n_1, n_2} S_{g_1 n_1, g_2 n_2}^2 \int \Psi_{g_1 n_1}^2(r) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{g_1}|^l P_l(x) dr, \quad (3)$$

$$x = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{g_1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{g_1}|} \cdot \frac{\mathbf{R}_{g_2} - \mathbf{R}_{g_1}}{|\mathbf{R}_{g_2} - \mathbf{R}_{g_1}|}.$$

Здесь $S_{g_1 n_1, g_2 n_2}$ — интеграл перекрытия; \mathbf{R}_{g_1} , \mathbf{R}_{g_2} — радиус-векторы ионов g_1 , g_2 ; $P_l(x)$ — нормированный полином Лежандра; σ_{g_1, g_2}^l — описывает перекрытие электронной плотности ионов g_1 , g_2 . Если для объема использовались мультипольные моменты с индексами $l=0, 1, 2$, то в дальнейшем, из-за сложности вычислений, берутся только σ_{g_1, g_2}^0 , для нахождения одноэлектронных функций использовался метод Рутаана в базе слетеровских орбиталей. Волновые функции ионов в кристалле находились как решение уравнений

$$(F_g + V_g)\Psi_{gn} = \varepsilon_{gn}\Psi_{gn}. \quad (4)$$

Здесь F_g — оператор Хартри-Фока свободного иона g , а V_g — модельный потенциал кристаллического окружения иона, который предполагает сферическую симметрию и записывается в виде

$$V_g(r) = V_{g0}(1 - (1 - e^{-\alpha_g r})^{n_g}), \quad (5)$$

где V_{g0} , α_g , n_g — параметры потенциала. Путем многократного повторения расчетов, параметры модельного потенциала (5) подобраны так, чтобы энергия (2), вычисленная с волновыми функциями из (4), была минимальной.

В [5, 6] так же, как и в данной работе, рассматривался кристалл MgO. Известно, что катион и анион в этом кристалле существенно различаются. Катион Mg^{2+} является устойчивым ионом, имеет потенциал ионизации ~ 80 эВ. Поэтому кристаллическое поле лишь незначительно искажает электронную плотность иона Mg^{2+} и в практических расчетах используют волновые функции свободного Mg^{2+} . Ситуация с анионом

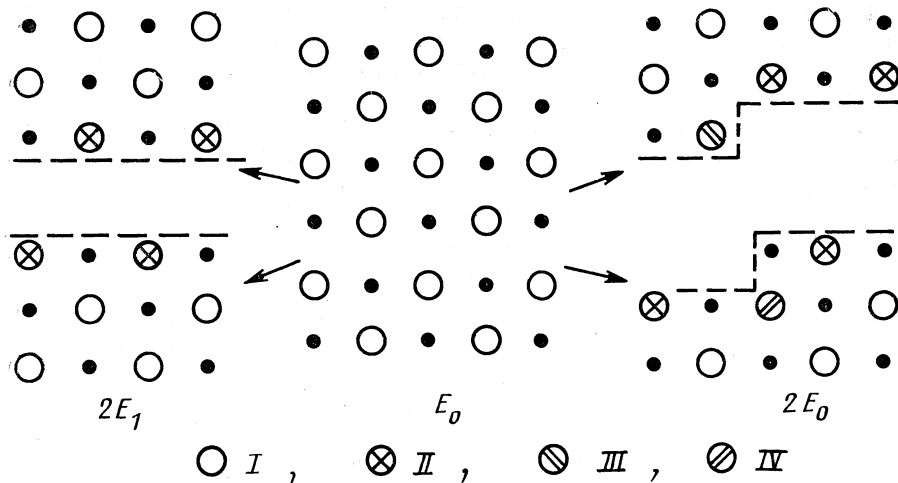


Рис. 1. Деление кристалла на две части (I — объемный анион, II — поверхностный анион, III — анион на ребре ступени, IV — анион в складке ступени) с идеальными (а) и неидеальными (б) поверхностями, E_0 — энергия объемного кристалла; E_1 , E_2 — энергии полукристалла, содержащего идеальную и неидеальную поверхности; W' , W'' — энергии идеальной и неидеальной поверхностей ($2W' = 2E_1 - E_0$, $2W'' = 2E_2 - E_0$)

значительно сложнее. Свободный анион O^{2-} нестабилен и существует только в кристалле. Однако и там он является достаточно рыхлым, так что если представить кристалл как структуру плотноупакованных шаров, то 26,4% заряда иона O^{2-} оказывается в межсферной области.

В [7] рассмотрен анион на (001) поверхности MgO. Было показано, что несмотря на снижение координации, кристаллическое поле на поверхности не слишком отличается от объемного в результате взаимной компенсации дальнедействующей и короткодействующей составляющих. Аналогичная ситуация имеет место для дефектов типа ступени на поверхности [8]. Поэтому можно считать, что кристалл состоит из ионов Mg^{2+} и O^{2-} с перекрывающимися оболочками и рассчитывать волновые функции иона O^{2-} с помощью описанного метода. Таким образом, кристаллическое поле оказывает локализирующее влияние на анион O^{2-} , это влияние описывается локализующим потенциалом (5). Энергию кристалла с дефектной поверхностью определим, рассматривая работу, которую надо совершить при разделении кристалла на две части.

При образовании поверхности происходят релаксационные процессы, в результате которых деформируются электронные оболочки ионов (электронная релаксация), и кристаллические ионы смещаются в новые положения равновесия (ядерная релаксация). Изменение межплоскостного расстояния в приповерхностном слое достаточно мало (3–5%), им можно пренебречь и считать, что ионы находятся в положениях, соответствующих узлам идеальной кристаллической решетки. Кроме того, мы предполагаем, что электронная релаксация имеет место только для ионов самого верхнего (поверхностного) слоя, а структура ионов второго и всех последующих слоев не отличается от структуры ионов в объеме. В случае поверхности с дефектом, релаксация ионов, находящихся непосредственно на дефекте, отличается от релаксации ионов на поверхности вдали от дефекта. Чтобы рассчитать характеристики ионов дефекта.

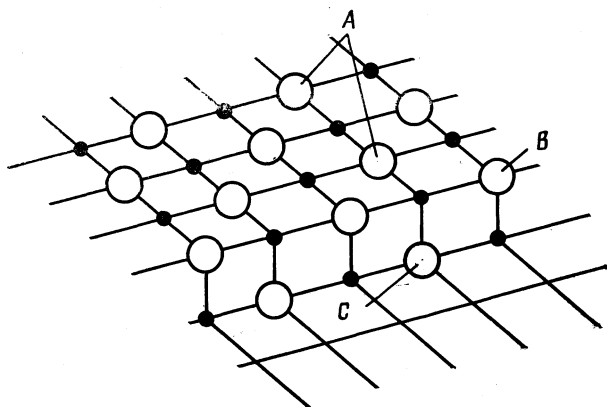


Рис. 2. Поверхность (001) MgO со ступенью: А — анион поверхности, В — анион на ребре ступени, С — анион в складке ступени

необходимо рассматривать только те слагаемые в выражении для энергии, в которые входят волновые функции таких ионов.

Разделим ионный кристалл сначала на две части с идеальными поверхностями, а затем с поверхностями, содержащими ступень (рис. 1). Определим энергию одной поверхности как полуразность между суммарной энергией частей и энергией целого кристалла. При этом энергия идеальной поверхности

$$W' = 1/2(2E_1 - E_0), \quad (6)$$

а энергия поверхности со ступенью

$$W'' = 1/2(2E_2 - E_0), \quad (7)$$

где через E_0 обозначена энергия объемного кристалла, а через E_1, E_2 — энергии полукристалла, содержащего идеальную поверхность и поверхность со ступенью. Энергию ступени определим как разность

$$W = W'' - W' = E_2 - E_1. \quad (8)$$

Если предположить, что электронные оболочки анионов типа А (рис. 2) совпадают с таковыми для ионов идеальной поверхности, а электронная структура подповерхностных областей остается неизменной, то в (8) вносят вклад лишь слагаемые, обусловленные взаимодействиями анионов типа В и С как между собой, так и со всеми остальными ионами.

Процесс разделения кристалла на две части можно считать происходящим в три последовательные стадии. 1) Рвутся связи между частями кристалла, но при этом электронные конфигурации ионов остаются неизменными (жесткие ионы). 2) Происходит релаксация электронных оболочек, но ионы не смещаются из своих положений в узлах идеальной кристаллической решетки. 3) Происходит смещение ионов и соответствующая дополнительная релаксация электронных оболочек. В соответствии с этим энергия является суммой трех слагаемых

$$W = W_1 + W_2 + W_3, \quad (9)$$

где W_1 — энергия разрыва связей, W_2 — энергия релаксации электронных оболочек ионов поверхности при неизменном положении ионов каждого полукристалла, W_3 — энергия ядерной и сопутствующей электронной релаксации. Вкладом величины W_3 в данной работе пренебрегаем. Исходя из определения (8)

$$W_1 = W_1'' - W_1'.$$

В случае поверхности со ступенью можно выделить поверхностную элементарную ячейку, так как имеется одномерная периодичность. Энергия на такую элементарную ячейку

$$W_1 = 2(-P_{ка} - P_{00} + P_{0а} - P_{аа}) + 20,025\sigma_{к0} + 5,941\sigma_{ка} + 1,814\sigma_{00} - 2,277\sigma_{0а} + 1,763\sigma_{аа}. \quad (10)$$

Эта величина конечна, несмотря на бесконечные размеры элементарной ячейки, за счет сокращения бесконечных вкладов в параметры W_1'' и W_1' .

Рис. 3. Зависимость W_2 от параметра α модельного потенциала (5) для аниона на ребре ступени

Расчет электронной структуры анионов ступени производился в двух приближениях. В первом предполагалось, что анионы типа А (рис. 2) соответствуют ионам идеальной поверхности, а анионы типа С — анионам объема. Рассматривалась релаксация электронных оболочек аниона только на ребре ступени (анион типа В на рис. 2). Выражение для энергии релаксации на элементарную ячейку имеет вид

$$W_2 = W_B - W_A + \sum (C_{IJ,KL} \Pi_{IJ,KL} + D_{IJ,KL} \sigma_{IJ,KL}^{\circ}). \quad (11)$$

Суммирование проводится по всем имеющимся комбинациям ионов. Введены обозначения

$$\Pi_{IJ,KL} = \Pi_{IJ} - \Pi_{KL}; \quad \sigma_{IJ,KL}^{\circ} = \sigma_{IJ}^{\circ} - \sigma_{KL}^{\circ}. \quad (12)$$

Коэффициенты парного $C_{IJ,KL}$ и трехчастичного вклада $D_{IJ,KL}$, вычисленные путем прямого суммирования по решетке, приведены в табл. 1.

Была рассчитана величина W_2 как функция параметра α_B модельного потенциала (5) ($V_{B0} = -0,79$, $n_B = 10$), эта зависимость представлена на рис. 3. Значение W_2 имеет минимум при $\alpha_B = 0,65$, волновые функции аниона на ребре ступени в базисе слетеровских орбиталей приведены в табл. 2. Таким образом, энергия ступени на одну элементарную ячейку в этом приближении равна $W = 0,02184$ а.е.

В рассмотренном приближении релаксацией аниона типа С пренебрегалось, несмотря на то, что он имеет иное число вторых соседей (11 из 12) по сравнению с объемным анионом. В работе произведен также расчет, в котором учитывалась релаксация и аниона типа С. Энергия релаксации на элементарную ячейку при этом имеет вид

$$W_2 = W_B - W_A + W_C - W_0 + \sum (C_{IJ,KL} \Pi_{IJ,KL} + D_{IJ,KL} \sigma_{IJ,KL}^{\circ}), \quad (13)$$

где 0 — индекс объемного аниона, необходимые коэффициенты также при-

Коэффициенты в уравнениях (11) и (13) при парных энергиях $\Pi_{IJ, KL}$ и мультипольных моментах $\sigma_{IJ, KL}^0$ (K – индекс катиона; O, A, B, C – индексы объемного, поверхностного анионов, аниона на ребре и в складке ступени)

Индексы	$C_{IJ, KL}$	$D_{IJ, KL}$	$C_{IJ, KL}$	$D_{IJ, KL}$
	Приближение 1		Приближение 2	
<i>KBKA</i>	4	-4,890	4	-4,890
<i>OBOA</i>	3	2,716	1	0,904
<i>ABAB</i>	3	2,356	3	2,356
<i>KCKO</i>	0	0,0	6	-8,953
<i>OSOO</i>	0	0,0	1	4,380
<i>ASOA</i>	0	0,0	3	2,450
<i>BSOA</i>	0	0,0	2	1,812

Таблица 2

Волновые функции аниона на ребре ступени в базисе слетеровских орбиталей

n_s	ζ	C_{1s}	C_{2s}	n_p	ζ	C_{2p}
1	7,6169	0,8958	-0,1999	2	1,5566	0,5854
1	12,2200	0,0643	-0,0091	2	3,4300	0,3136
2	2,7615	0,0047	0,6453	2	8,1268	0,0098
2	7,0898	0,0521	-0,0721	3	1,2500	0,2286
2	1,4861	-0,0007	0,4632			

ведены в табл. 1. Зависимость величины W_2 от параметров α_B и α_C достигает абсолютного минимума при $\alpha_B=0,65$, $\alpha_C=0,71$. При этом $n_B=n_C=10$, $V_{B0}=-0,79$, $V_{C0}=-0,9$. Ход зависимости $W_2(\alpha_B)$ для фиксированного значения α_C аналогичен таковому для первого приближения. Таким образом, оказывается, что локализация аниона в кристалле происходит не только за счет катион-анионного взаимодействия, но и за счет взаимодействия между анионами.

Рассмотрение радиальной деформации ионов на дефекте типа ступени показывает, что анион становится более рыхлым по сравнению с идеальной поверхностью. Если для объемного аниона в сфере радиусом 1,40 Å, соответствующем ионному радиусу O^{2-} , находится 9,47 электронов, для аниона на поверхности – 9,40 электронов, то для кислорода на ребре ступени в такой сфере содержится 9,36 электронов.

Кроме радиальной деформации необходимо учесть дипольную деформацию ионов O^{2-} электростатическим полем кристалла на ступени. Напряженность поля в этом случае $E=(0; 0,415; 0,295)e/a_0^2$ [8]. Возьмем значение поляризуемости $\alpha=11$ а.е., вычисленное в [9] для объемного аниона в MgO. При этом энергия поляризации $W_{пол}=-0,022$ а.е. Однако для более точного расчета необходимо знать поверхностную поляризуемость и напряженность эффективного поля (см. [7]).

Более детальный учет дипольной деформации, а также ядерной релаксации ионов на ступени предполагается сделать в следующих работах.

Автор выражает искреннюю благодарность И. В. Абаренкову (ЛГУ) за помощь в работе над данной статьей.

Список литературы

1. *Fowler P. W., Tole P.* // *Surface Sci.* 1988. V. 197. P. 457.
2. *Kunz A. B., Goze R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 45. P. 18.
3. *Colbourn E. A., Kendrick J., Macrodt W. C.* // *Surface Sci.* 1983. V. 126. P. 550.
4. *Tsang Y. W., Falicov L. M.* // *Phys. Rev.* 1975. V. B12. P. 2441.
5. *Abarenkov I. V., Antonova I. M.* // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1979. V. 92. P. 389.
6. *Abarenkov I. V., Antonova I. M.* // *Ibid.* 1979. V. 93. P. 371.
7. *Абаренков И. В., Антонова И. М.* // *Физика твердого тела.* 1986. Т. 28. № 12. С. 3583.
8. *Абаренков И. В., Антонова И. М., Френкель Т. Ю.* // *Поверхность.* 1990. № 1. С. 45.
9. *Абаренков И. В., Брагцев В. Ф., Тулуб А. В.* // *Физика твердого тела.* 1982. Т. 24. № 1. С. 272.

Кемеровский государственный
университет

УДК 541.15

© 1991 г.

*Курilenko Л. Н., Саунин Е. И., Громов В. В.*ЦЕНТРЫ КОЛЛОИДНОГО ЛИТИЯ В Li_2MoO_4 И Li_2WO_4

При облучении в интервале флюенсов тепловых нейтронов 10^{16} – 10^{19} н/см² в поликристаллических Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 установлено образование ЭПР-детектируемых центров коллоидного лития $\text{Li}_{\text{кол}}$ ($g=2,0035$ (3), $\Delta H=2,8$ Э и $g=2,003$ (1), $\Delta H=1,7$ Э соответственно при флюенсе $7,2 \cdot 10^{18}$ н/см²). Получены температурные зависимости радиоспектроскопических параметров центров $\text{Li}_{\text{кол}}$. Показано, что термообработка облученных образцов вызывает агрегирование коллоидных центров, эффективно протекающее в интервале 280–570° С. Проведена оценка размеров коллоидных частиц и их изменений с температурой. Отмечена аномально высокая термическая устойчивость центров $\text{Li}_{\text{кол}}$ (температуры гибели и плавления соединений примерно одинаковы) в поликристаллических образцах. В монокристаллах (на примере Li_2MoO_4), облученных в реакторе, центры $\text{Li}_{\text{кол}}$ не обнаружены, но показано, что низкотемпературное (77 К) облучение ускоренными электронами (5 МэВ, доза $\sim 10^5$ Гр) приводит к генерированию коллоидного лития с параметрами $g=2,0026$ (3); $\Delta H=1$ Э. Экспериментальные результаты обсуждены с учетом роли поверхности и радиационно-химических процессов, протекающих на оксианионах исследуемых соединений.

Изучение изменений физико-химических свойств оксидных соединений лития в результате нейтронного облучения представляет самостоятельный научный интерес вследствие уникальных ядерно-физических характеристик лития. Исследования эти, учитывая потребности термоядерной энергетики, имеют и сугубо практическое значение.

Сведения об образовании коллоидного металла в таких соединениях весьма немногочисленны. Возникновение центров коллоидного лития ($\text{Li}_{\text{кол}}$) после воздействия нейтронов установлено для поликристаллического Li_2O [1–3]. В монокристаллах Li_2O центры $\text{Li}_{\text{кол}}$ зарегистрированы в результате облучения ионами [4]. Химическими методами установлено образование сложных электронных центров, в том числе $\text{Li}_{\text{кол}}$, при облучении метасиликата лития Li_2SiO_3 [5]. Очевидно, что образование в оксидных матрицах центров $\text{Li}_{\text{кол}}$, устойчивых при повышенных температурах (вплоть до $\sim 500^\circ\text{C}$), является фактом нетривиальным, требующим пристального внимания.

Цель данной работы — исследование процессов генерирования центров $\text{Li}_{\text{кол}}$ в таких солях лития с оксианионами, как Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 , принадлежащих одному гомологическому ряду, а также оценка энергетических характеристик этих центров.

Экспериментальная часть

Исследовали поликристаллические образцы мономолибдата и моновольфрамата лития — Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 — гексагональной модификации (структурный тип фенакита, тетраэдрическая кислородная координация Li^+ и $\text{Mo}^{6+}(\text{W}^{6+})$). Образцы полу-

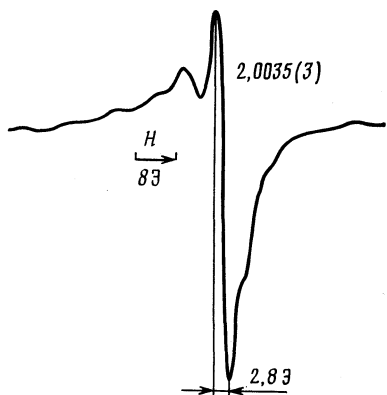


Рис. 1

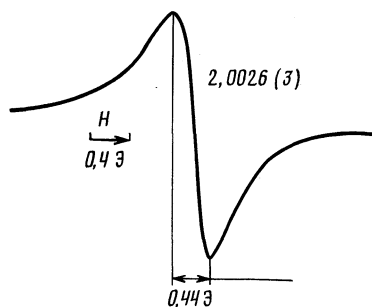


Рис. 2

Рис. 1. Исходный спектр ЭПР поликристаллического ${}^6\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (77 К, $P_{\text{СВЧ}}=2$ мВт, $A=1$ Э) после облучения в реакторе

Рис. 2. Спектр ЭПР центров $\text{Li}_{\text{код}}$ в ${}^6\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (77 К, $P_{\text{СВЧ}}=1$ мкВт, $A=0,05$ Э) после отжига образца при 570°C

чали методом твердофазного синтеза из $\text{MoO}_3(\text{WO}_3)$ и Li_2CO_3 . Синтезировали как образцы с природным содержанием ${}^6\text{Li}$, так и с обогащением по ${}^6\text{Li}$: степень обогащения 89% (далее такие образцы обозначаются как ${}^6\text{Li}_2\text{MoO}_4({}^6\text{Li}_2\text{WO}_4)$). Следует отметить, что сечение ядерной реакции ${}^6\text{Li}(n, \alpha)T - 945$ барн — более чем на 4 порядка превышает сечение реакции ${}^7\text{Li}(n, n'\alpha)T$ и, следовательно, масштаб нарушения при изодозном нейтронном облучении образцов, обогащенных по ${}^6\text{Li}$, существенно выше, чем в случае образцов с природным содержанием этого изотопа (7,5%). Ряд экспериментов был выполнен также на монокристаллах Li_2MoO_4 , выращенных расплавленным методом.

Качество полученных соединений контролировали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, содержание неконтролируемых примесей — методами спектрального анализа (Fe — 0,03–0,003, Mg — 0,003, Ca — 0,01÷0,003, Si — 0,03÷0,05, Al — 0,5÷0,01 масс.%). Различий в качестве образцов ${}^6\text{Li}_2\text{MoO}_4({}^6\text{Li}_2\text{WO}_4)$ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4(\text{Li}_2\text{WO}_4)$ не обнаружено.

Облучение проводили в интервале флюенсов тепловых нейтронов $10^{16} - 10^{19}$ н/см² как в воздушно-охлаждаемом ($1,2 \cdot 10^{13}$ н/см²·с; $t_{\text{обл}} \leq 160^\circ\text{C}$), так и в водоохлаждаемом ($1,2 \cdot 10^{12}$ н/см²·с; $t_{\text{обл}} \leq 80^\circ\text{C}$) каналах реактора.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ESR-230 (Карл Цейсс, Йена) в X-диапазоне при комнатной и азотной температурах. Термоотжиг проводили в интервале $100 - 750^\circ\text{C}$, время выдержки при заданном значении температуры — 2 ч. Также измеряли спектры оптического поглощения (по методике диффузного отражения) в интервале длин волн 200–2000 нм.

Обсуждение результатов

На рис. 1, 2 представлены спектры ЭПР образца ${}^6\text{Li}_2\text{MoO}_4$, облученного флюенсом $7,2 \cdot 10^{18}$ н/см² ($t_{\text{обл}} \leq 160^\circ\text{C}$), как сразу после облучения, так и после отжига до 570°C , т. е. до полной гибели всех дырочных точечных дефектов, идентифицированных ранее [6, 7]. Видно, что после отжига регистрируется только узкий одиночный синглет с параметрами: $g=2,0026(3)$, $\Delta H=0,44$ Э. Интегральные интенсивности этого сигнала I , записанного при комнатной температуре и 77 К, совпадают в пределах ошибки измерений (10%). Подобная независимость величин I от температуры является признаком парамагнетизма Паули, типичного для металлов. Из значения g -фактора центров, ответственных за данный сигнал, близкого к g -фактору свободного электрона, следует, что вклад спин-орбитального взаимодействия очень мал, неспаренные электроны локали-

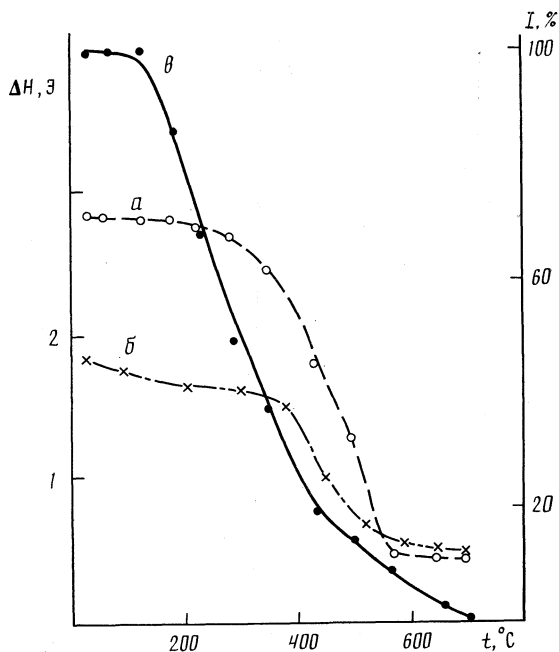


Рис. 3. Температурные зависимости полуширины ΔH (а, б) и относительной интегральной интенсивности I (в) сигнала ЭПР центров $Li_{кол}$ в 6Li_2MoO_4 (а, в) и 6Li_2WO_4 (б)

зованы на s -оболочке. Сигнал очень быстро насыщается с амплитудой ВЧ-модуляции и мощностью СВЧ (насыщение наступает уже около 0,01 мВт). Низкое исходное значение полуширины сигнала (ΔH) и уменьшение ее величины с температурой отжига (рис. 3) также свидетельствуют о том, что этот сигнал обусловлен электронами проводимости. Аналогичные результаты получены и для 6Li_2WO_4 (рис. 3, 4), облученного при тех же условиях.

В идентично облученных и термообработанных образцах Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 центры $Li_{кол}$ не зарегистрированы. Это дает возможность исключить предположения о принадлежности данного сигнала примесным металлическим центрам или, тем более, таким экзотическим металлическим частицам, как Mo и W. Таким образом, полученные результаты позволяют отнести обсуждаемый сигнал ЭПР к коллоидным центрам металлического лития.

Общий вид зависимостей ΔH и I от температуры (рис. 3) для 6Li_2MoO_4 и 6Li_2WO_4 одинаков, различаются только абсолютные значения этих величин. Данные факты свидетельствуют об идентичности характера протекающих термоактивированных процессов в двух изоморфных соединениях одного гомологического ряда, а различия в абсолютных значениях, по-видимому, отражают отличия в физикохимии оксианионов $[MoO_4]^{2-}$ и $[WO_4]^{2-}$. Очевидно, что сужение сигналов ЭПР в ходе термоотжига связано, главным образом, с агрегированием частиц $Li_{кол}$, тогда как падение величины I может быть объяснено, кроме этого, и рекомбинационными процессами. Чувствительность радиоспектроскопических параметров коллоидных металлических центров к размерам этих центров

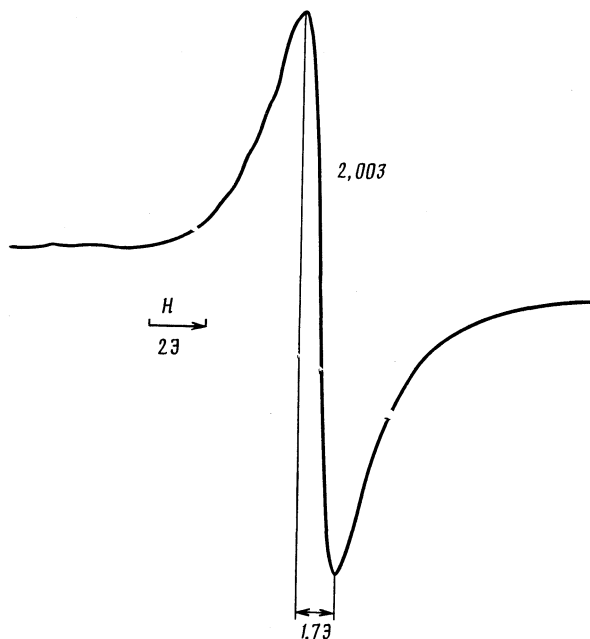


Рис. 4. Спектр ЭПР поликристаллического ${}^6\text{Li}_2\text{WO}_4$ (77 К, $P_{\text{свч}}=1$ мВт, $A=0,5$ Э) после облучения в реакторе

(ΔH) и к их концентрации (I) вытекает из природы парамагнетизма металлов.

Экспериментально влияние размера металлических центров $\text{Li}_{\text{кол}}$ на величину ΔH сигнала ЭПР подробно исследовалось в работах по гидриду и фториду лития (например, [8]). Теоретическое рассмотрение зависимости формы линии ЭПР от размера сферической металлической частицы проведено в работе [9] и экспериментально подтверждено в [10] на примере больших металлических частиц Na в окисной керамике NASICON. Полученные зависимости позволяют, опираясь на данные, представленные на рис. 2–4, а также учитывая отсутствие узких избирательных полос поглощения $\text{Li}_{\text{кол}}$ в оптическом диапазоне, оценить изменение размеров коллоидов лития в облученных ${}^6\text{Li}_2\text{MoO}_4$ и ${}^6\text{Li}_2\text{WO}_4$ при термообработке от нескольких десятков до сотен нм.

Процесс агрегирования коллоидных центров лития эффективно протекает до температуры $530\text{--}570^\circ\text{C}$, после чего радиоспектроскопические параметры $\text{Li}_{\text{кол}}$ стабилизируются. Следует отметить, что температуры начала заметного уменьшения ΔH ($280\text{--}350^\circ\text{C}$) и начала падения I ($130\text{--}180^\circ\text{C}$) различаются. Так как последние лежат в области плавления металлического лития ($t_{\text{пл}}=179^\circ\text{C}$), естественно оценить возможный вклад подобного процесса. Судя по отсутствию изменений в величине параметра ΔH , очевидно, что этот процесс не является определяющим.

Как показано ранее [6, 7], именно в интервале температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается максимальная скорость термостимулированной гибели точечных радиационных дефектов дырочной природы, локализованных в анионной подрешетке исследуемых соединений. Не исключено, что точечные дефекты участвуют в рекомбинации некоторой доли центров метал-

лического лития уже в указанном интервале температур, что проявляется в предшествующем агрегированию падении интенсивности I сигналов $Li_{кол}$.

В спектрах ЭПР соединений Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 , облученных флюенсами $\leq 5 \cdot 10^{16}$ н/см² ($t_{обл} \leq 80^\circ C$), сигналы от $Li_{кол}$ не наблюдаются. Однако последующий термический отжиг образцов при температурах выше $250^\circ C$, как правило, сопровождается появлением характерного узкого сигнала от $Li_{кол}$ с $g=2,003(1)$ низкой интенсивности, причем величина ΔH этих синглетов различна для образцов, обогащенных по 6Li и с природным содержанием этого изотопа. Температурная зависимость ΔH аналогична приведенной на рис. 3. В любом случае, однако, ΔH сигнала $Li_{кол}$ в спектре ЭПР образца с природным литием существенно больше, чем в случае образца, обогащенного по 6Li . Этот факт объясняется, очевидно, различными размерами образующихся коллоидов.

Были проведены измерения на монокристаллах Li_2MoO_4 , облучавшихся в реакторе как в «высокотемпературном», так и в «низкотемпературном» режимах. Однако ни по спектрам ЭПР, ни по электронным спектрам образование $Li_{кол}$ не обнаружено. Аналогичные результаты получены в [3] и для монокристаллов Li_2O . Указанные факты однозначно свидетельствуют о важной роли поверхности в процессах коллоидообразования.

Эффективное генерирование коллоидов металлического лития, однако, наблюдается и в монокристаллах Li_2MoO_4 при низкотемпературном ($77 K$) облучении ускоренными электронами ($E_e=5$ МэВ, $D \sim 10^5$ Гр), причем регистрируемый изотропный интенсивный сигнал ЭПР ($g=2,0027(1)$, $\Delta H=1$ Э при $P_{свч}=2$ мкВт) не зависит от ориентации образца, а после дополнительного электронного облучения при $t_{комн}$ его ΔH изменяется до $0,37$ Э. Облучение свежих монокристаллов Li_2MoO_4 ускоренными электронами при комнатной температуре дозой $\sim 10^5$ Гр не сопровождалось регистрацией $Li_{кол}$.

Полная гибель центров $Li_{кол}$ в исследованных образцах наблюдается при температурах предплавления соединений ($t_{пл}=704^\circ C$ (Li_2MoO_4) и $742^\circ C$ (Li_2WO_4)). В этом факте наиболее ярко проявляется различие в свойствах $Li_{кол}$ в исследуемых соединениях и в Li_2O . Так, в керамике Li_2O [1] эти центры разрушаются уже при $400^\circ C$, тогда как $t_{пл}(Li_2O)$ равна $1570^\circ C$. Очевидно, что одним из существенных факторов, определяющих высокую термическую устойчивость $Li_{кол}$ в Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 , является наличие в структуре этих матриц оксианионов.

Дырочные и электронные дефекты, локализованные на тетраэдрических оксианионах матрицы, а также на октаэдрических оксианионах «собственных» примесных структурных образований, возникающих вследствие радиационно-химических процессов [14], гибнут в том же интервале температур ($300-500^\circ C$ — дырочные, $530-t_{пл}$ — электронные), в котором протекают события, связанные с превращениями центров коллоидного лития в молибдате и вольфрамите. Оценить конкретно вклад точечных дефектов и эффектов, с ними связанных, в процессы стабилизации и рекомбинации $Li_{кол}$ в исследованных матрицах в настоящее время не представляется возможным.

Список литературы

1. Ueda Y., Kasumata Y., Nishi M. // Japan. J. Appl. Phys. 1977. V. 16. N 10. P. 1743.
2. Noda K., Ishii Y., Matsui H., Watanabe H. // Radiat. Eff. 1986. V. 97. N 3-4. P. 297.
3. Nođa K., Ushida K., Tanifuji T., Nasu S. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 234.

4. *Noda K., Ushida K., Tanifuji T., Nasu S.* // Phys. Rev. 1981. V. 24. N 7. P. 2736.
5. *Тиликс Ю. Г., Суне А. А., Дзелме Ю. Р. и др.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн. наук. 1984. № 2. С. 3.
6. *Куриленко Л. Н., Сауниин Е. И., Громов В. В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С. 1095.
7. *Куриленко Л. Н., Сауниин Е. И., Громов В. В.* // Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующих излучений и света на гетерогенные системы. Кемерово. 4-7 июня 1986 г. Кемерово, 1986. С. 40-41.
8. *Опарин Д. В., Пилипенко Г. И., Тютюнник О. И. и др.* // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Вып. 153. Свердловск: Изд. УПИ, 1983. С. 56-62.
9. *Hugues A. E., Jain S. C.* // Advan. Phys. 1979. V. 28. P. 717.
10. *Gourier D., Barret J. P., Vivien D.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 301.
11. *Куриленко Л. Н., Серебрякова Н. В., Сауниин Е. И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 966.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

УДК 541.14

© 1991 г.

*Суровой Э. П., Захаров Ю. А., Грибанова Т. И.,
Власов А. П.*

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ АЗИД ТАЛЛИЯ — МЕТАЛЛ

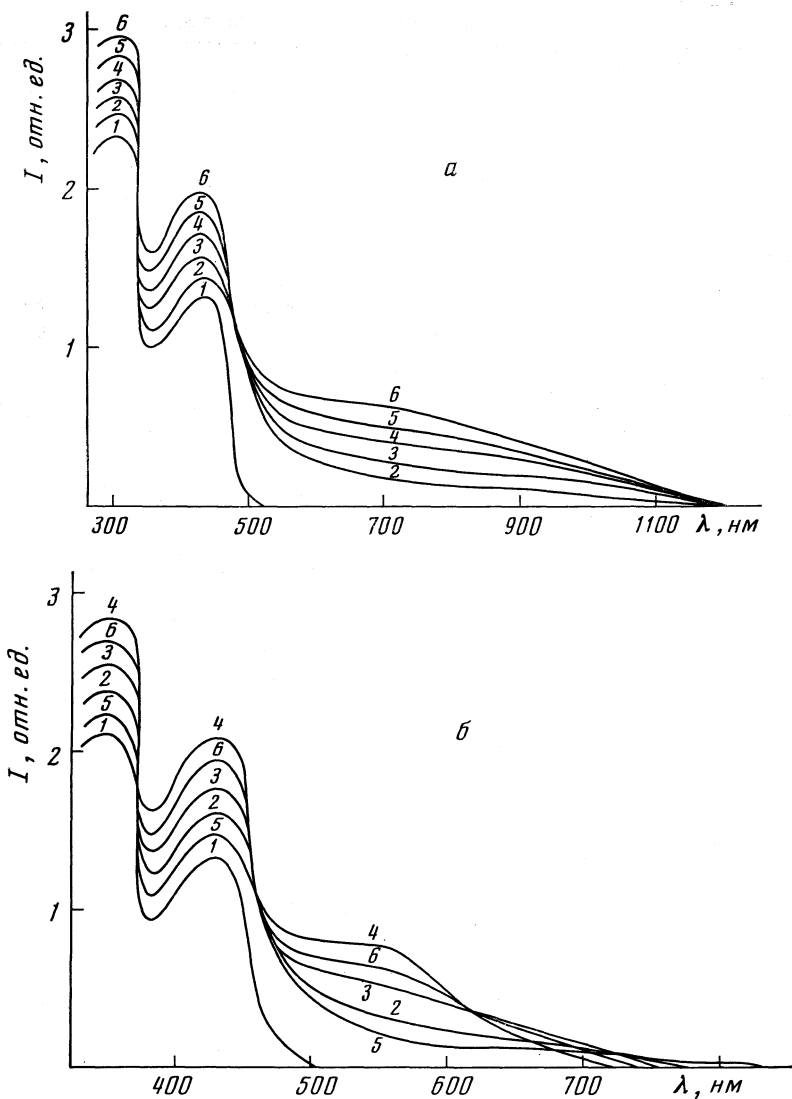
Показано, что при линейном разогреве (77–300 К) образцов гетеросистем азид таллия — металлы (таллий, серебро, свинец, индий, никель), предварительно возбужденных при 77 К светом из различных спектральных областей, реализуется термостимулированное газовыделение. Установлено, что положение и интенсивность максимумов на кривых температурного распределения термостимулированного газовыделения зависят от интенсивности и спектрального состава падающего на охлаждаемые образцы света, продолжительности предварительного облучения, предистории образцов. Методом «начального наклона» определены энергетические параметры центров захвата неравновесных носителей заряда. Показано, что термостимулированное газовыделение из предварительно возбужденных светом гетероструктур азид таллия — металл является результатом процессов генерации, захвата, термического освобождения, рекомбинации неравновесных носителей заряда с образованием газообразного азота.

Изучение природы и закономерностей контактного катализа и ингибирования металлами фотопроцессов в светочувствительных солях различных типов представляется необходимым для решения научных задач, а также задач направленного регулирования фоточувствительности светочувствительных соединений. Важная особенность процессов в рассматриваемых системах «светочувствительная соль — металл» по сравнению с изученными в достаточной степени процессами, протекающими в системах «металл — полупроводник» [1, 2] состоит в том, что при освещении светом определенного спектрального состава один из компонентов необратимо разлагается [3].

Ранее [4, 5] было показано, что существенный вклад в понимание механизма фотолиза индивидуальных азидов тяжелых металлов дают результаты исследований термостимулированного газовыделения. В настоящей работе представлены результаты исследований термостимулированного газовыделения, реализуемого при линейном разогреве (77–300 К) образцов гетеросистем азид таллия — металл (таллий, серебро, свинец, индий, никель), предварительно возбужденных при 77 К светом из различных спектральных областей (2500–200 нм).

Экспериментальная часть

Азид таллия синтезировали по обменной реакции между водными растворами нитрата таллия (марки «х.ч.») и дважды перекристаллизованного азид натрия. Металлы наносили путем термического испарения



Спектральные распределения термостимулированного газовыделения азида таллия (1) и гетеросистем азид таллия – алюминий (2), серебро (3), таллий (4), никель (5), индий (6) без (а) и после предварительного прогрева (б)

в вакууме ($p=1 \cdot 10^{-4}$ Па) в виде тонких полупрозрачных (1000–4000 Å) слоев на таблетки азид таллия, спрессованные при давлении $1 \cdot 10^3$ кг/см². Эксперименты проводили на установке, схема которой, а также условия и порядок проведения опытов даны в [6].

Обсуждение результатов

Систематические исследования температурных зависимостей термостимулированного газовыделения (ТСГ) систем азид таллия – металл показали, что положение и интенсивность максимумов на кривых температурного распределения ТСГ зависит от спектрального состава и ин-

тенсивности падающего на охлажденные образцы света, продолжительности предварительного облучения, времени выдержки образцов в вакууме после облучения до начала разогрева, предварительной (до начала охлаждения и облучения) тепловой обработки образцов в высоком вакууме.

В результате исследования влияния спектрального состава падающего на охлажденные образцы света было установлено, что длинноволновый порог ТСГ свежеприготовленного азида таллия лежит в области 500 нм. Контактное взаимодействие азидов таллия с металлами наряду с повышением интенсивности ТСГ при экспозиции в собственной области поглощения азидов приводит к появлению новых областей ТСГ, длинноволновый порог которых для всех рассматриваемых гетеросистем лежит в области 1200 нм (рисунок), причем расположение металлов в порядке повышения их интенсивности ТСГ, а также положения длинноволнового порога ТСГ (коррелируя с кривыми спектрального распределения скорости фотолитического «продольного» фотопротопроводимости, контактной фото-ЭДС [7, 8]) не соответствуют ожидаемым из соотношения термоэлектронных работ выхода, определенных нами методом контактной разности потенциалов (табл. 1), из контактирующих азидов таллия и металлов [9].

Предварительная (до начала охлаждения и облучения) тепловая (370 К в течение 1,5 ч) в высоком вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Па обработка образцов гетеросистем наряду с изменением порядка расположения металлов в ряду при повышении их интенсивности ТСГ в собственной области поглощения азидов таллия влияет на положение длинноволновых порогов ТСГ. Причем расположение металлов в порядке повышения их интенсивности ТСГ азидов таллия, а также положения длинноволновых порогов ТСГ, четко коррелируя с кривыми спектрального распределения скорости фотолитического «продольного» фотопротопроводимости и контактной фото-ЭДС [7, 8] соответствуют ожидаемым из соотношений термоэлектронных работ выхода (табл. 1) из контактирующих партнеров (рисунок, б).

Общим для всех исследованных гетеросистем азидов таллия — металл является увеличение интенсивности ТСГ с возрастанием интенсивности и продолжительности предварительного возбуждения, в то время как увеличение времени выдержки образцов в вакууме после облучения до начала разогрева (до 5 мин) приводит к незначительному уменьшению интенсивности термостимулированного газовыделения.

В результате обработки температурных кривых ТСГ по методу «начального наклона» были определены энергетические параметры центров захвата неравновесных носителей заряда, генерированных при 77 К в гетеросистемах светом из различных спектральных областей и ответственных за ТСГ (табл. 2). В соответствии с выводами работ [4–6] и результатами настоящего исследования, ТСГ из индивидуальных азидов свинца, серебра, таллия и гетеросистем азид — металл является результатом следующих процессов: захвата неравновесных носителей заряда N_3^0 (генерированных светом различного спектрального состава, интенсивности и дозы облучения при 77 К) на уровни, локализованные вблизи потолка валентной зоны в области пространственного заряда азидов таллия и на границе контакта азидов таллия — металл; термического освобождения N_3^0 при последующем линейном разогреве образцов; взаимодействия неравновесных N_3^0 с образованием фиксируемого экспериментально газообразного азота.

Полученные в настоящей работе и ранее [7, 8] результаты исследований свидетельствуют о контактной фотоэлектрической природе наблю-

Значения контактных потенциалов для гетеросистем азид таллия – металл при различных значениях p

Me	10^5 Па	10^{-5} Па	10^{-5} Па *
Pt	+0,7	+0,5	+0,1
Ag	+0,6	+0,1	-0,3
Ni	+0,4	+0,2	-0,2
Tl	-0,3	-0,4	-0,9
In	-0,2	-0,4	-0,8
Al	+0,3	+0,1	-0,3

* После предварительного прогрева.

Таблица 2

Положения максимумов (T_m) и энергии активации (E) центров захвата в системах азид таллия – металл в интервале 90–170 К

Me	T_m , К	E , эВ
—	100, 126	0,19; 0,23
Ag	126, 140, 154	0,23; 0,27; 0,39
Ni	126, 142, 154	0,23; 0,27; 0,39
Tl	126, 140, 152	0,23; 0,27; 0,39
In	126, 141, 153	0,23; 0,27; 0,39
Pb	125, 141, 153	0,23; 0,27; 0,39

даемых эффектов изменения металлами ТСГ из азид таллия. Характер приповерхностных изгибов зон, определяющий направление перераспределения генерированных светом в гетеросистемах азид таллия – металл неравновесных носителей зарядов, представлен на рис. 4 в работе [10]. Генерированные при 77 К в области пространственного заряда светом из области собственного поглощения азид таллия электрон-дырочные пары ($e-N_3^0$) разделяются в контактном поле, обусловленном наличием поверхностных электронных состояний либо несоответствием термоэлектронных работ выхода из металлов и азид таллия, с переходом электронов на уровни поверхностных электронных состояний контакта или непосредственно в металл, а подвижных дырок N_3^0 – в глубь области пространственного заряда. Повышение концентрации N_3^0 в области пространственного заряда азид таллия, естественно, должно вызвать и наблюдаемое экспериментально симбатное увеличение интенсивности ТСГ, скорости фотолиза, «продольной» фотопроводимости и контактной фото-ЭДС в собственной области поглощения азид таллия [7, 8].

При освещении гетеросистем азид таллия – металл в длинноволновых областях спектра, в которых азид таллия не обладает заметной фоточувствительностью, в соответствии с направлением контактного поля, имеет место фотоэмиссия положительных дырок из металла (либо с уровней поверхностных электронных состояний контакта) в валентную зону азид таллия, что должно привести к появлению фотохимической и фотоэлектрической чувствительности [7, 8], а также ТСГ у азид таллия (рису-

нок) в длинноволновой области спектра. Наблюдаемые закономерности изменения металлами фоточувствительности ТСГ в разных спектральных областях согласуются с изложенным.

Список литературы

1. *Стрижа В. И.* Теоретические основы работы контакта металл – полупроводник. Киев: Наук. думка, 1974. 264 с.
2. *Милнс А., Фойхт Д.* Гетеропереходы и переходы металл – полупроводник. М.: Мир, 1975. С. 432.
3. *Суровой Э. П.* Катализ металлами и полупроводниками фотолиза азидов свинца и серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1977. 20 с.
4. *Захаров Ю. А., Руколеев С. И., Лоскутов В. С.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 61.
5. *Суровой Э. П., Грибанова Т. И., Лоскутов В. С., Шевчук Н. Н.* // Матер. науч.-практ. конф., посвященной 85-летию химико-технолог. фак-та. Томск, 1985. С. 57–63. Деп. в НИИТЭХИМ 21.08.85, № 863 хп-Д85.
6. *Суровой Э. П., Грибанова Т. И., Толкачева Н. В.* // Матер. науч.-практ. конф. «Методы исследования в химии и химической технологии». Томск, 1986. С. 341–352. Деп. в НИИТЭХИМ 26.09.86, № 1075 хп-Д86.
7. *Суровой Э. П., Бугерко Л. Н.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 2. С. 52.
8. *Суровой Э. П., Грибанова Т. И., Лоскутов В. С. и др.* // Матер. науч.-практ. конф., посвященной 85-летию химико-технолог. фак-та. Томск, 1985. С. 80–85. Деп. в НИИТЭХИМ 21.08.85, № 863 хп-Д85.
9. *Суровой Э. П., Яшина О. С., Грибанова Т. И.* // Матер. науч.-практ. конф. «Методы исследования в химии и химической технологии». Томск, 1986. С. 316–330. Деп. в НИИТЭХИМ 26.07.86, № 1075 хп-Д86.
10. *Власов А. П., Суровой Э. П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6.

Жемеровский государственный университет

УДК 541.14

© 1991 г.

*Картужанский А. Л., Гудряшова Л. К., Резников В. А.,
Бармасов А. В.*

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Описаны и исследованы разнообразные формы фотоиндуцированной перекристаллизации и фотолиза в неорганических кристаллах (AgI , Ag_2HgI_4 , Ag_4RbI_5 , AgBr , AgCl , LiIO_3 , CdS), различающихся наличием или отсутствием полиморфизма, уровнем темновой ионной проводимости, способностью к переходу в суперионную фазу, а также историей и связанными с ней дефектами структуры и огранки. Обсуждены возможные механизмы наблюдавшейся перекристаллизации, пределы их общности и индивидуальные особенности в разных веществах.

Ранее [1–3] мы описали фото- и электроиндуцированную перекристаллизацию в кристаллах AgI и интерпретировали ее в рамках механизма, известного [4] как ПЖК (пар — жидкость — кристалл), понимая под паром подвижные продукты фотолиза и межузельные катионы; при этом жидкая фаза возникала через фазу твердого раствора продуктов фотолиза в матрице, как его конечная стадия. Определяющие факторы перекристаллизации — высокая степень разупорядочения решетки и высокая концентрация подвижных ионов; то и другое наиболее вероятно в полиморфных соединениях, способных переходить в суперионное состояние, в том числе под действием света [5]. Подтверждением этого и уточнением механизма перекристаллизации послужили описываемые здесь опыты по облучению различных кристаллических неорганических веществ и сопоставлению фотоиндуцированных изменений при разных структурах и ионных подвижностях при прочих равных условиях.

При фотооблучении кристаллов $\beta\text{-AgI}$ в них кристаллизовалась новая фаза. Ее состав и морфология (нитевидное или игольчатое Ag , нитевидный AgI плоского или цилиндрического сечения, кристаллы красного AgI) зависели от спектрального состава, интенсивности и длительности действия излучения, определяющих концентрацию продуктов фотолиза в месте кристаллизации. Кроме того, в объеме прозрачных кристаллов замечено [6] образование полостей треугольной формы в осевом сечении, ориентированных вдоль гексагональной оси кристалла. Эти полости суть отрицательные кристаллы, возникшие за счет диффузии и коалесценции фотоиндуцированных точечных дефектов, включающих вакансии. Отрицательная кристаллизация в AgI требует кристаллизации фотолитического Ag в виде отдельной фазы или его растворения в решетке, например, атомарного перераспределения по межузельным тетраэдрическим позициям с образованием ГЦК-решетки (это и наблюдалось); иод же образует парные центры в объеме или на поверхности, сублимируя на ней. Отрицательные кристаллы можно считать результатом фототрав-

ления, так как их форма согласуется с формой фигур травления в структурах с гексагональной решеткой.

Кристаллы красного AgI (кубической модификации) обладают выраженной осью симметрии 3-го порядка, что в решетке Браве отвечает направлению диагонали куба. Следовательно, эти кристаллы возникают путем диффузии точечных дефектов в ГЦК-решетке, уже сформированной вдоль базисной плоскости $\beta\text{-AgI}$; на это же указывает направление роста красных кристаллов [7].

Уже упоминался рост игольчатых кристаллов $\beta\text{-AgI}$ на его поверхности вдоль ребер или в местах структурных макродефектов, что типично для кристаллизации из расплава или раствора на свободной поверхности при стехиометрическом составе или небольшом избытке иода. Расплавно-растворный механизм игольчатой кристаллизации непосредственно наблюдался в опыте с УФ-облучаемым порошком $\text{AgI} + \text{RbI}$ в герметической оптически прозрачной ампуле. После нескольких суток облучения на стенках ампулы возникали красные кристаллы AgI и капли комплексной соли, из которых росли иглы $\beta\text{-AgI}$. Это прямо показывает испарение и конденсацию твердого раствора, а идентичность форм кристаллизации и состава означает совпадение механизма кристаллизации. Сходные процессы имеют место в спиртовом растворе иода с гранулами AgI , где конечным результатом также является рост игл $\beta\text{-AgI}$.

Одним из подтверждений расплавной фазы при фотоиндуцированной перекристаллизации $\beta\text{-AgI}$ служит изменение кристаллического габитуса до сферического [4, 3, 6], причем последующее облучение преобразует сферическую частицу либо в систему плоских нитей, лежащих в одной плоскости, либо в Ag -гранулу, либо (при длительном действии малоинтенсивного видимого света) в тонкопленочную сферу, поверхность декорированную сеткой пятиугольников фотолитического Ag , разбиение на которые для сферической поверхности естественно. Коллективный характер перекристаллизации в объеме такой частицы очевиден, а конкретный результат обусловлен кристаллизацией вакансий в структуре со сферической симметрией и разбиением пленочной сферической поверхности на декорируемые граничным отложением Ag -домены. Тем самым, расщепление кристалла при его облучении [6], расщепление цилиндрических нитей AgI на концах [1], рост отрицательных кристаллов в $\beta\text{-AgI}$ [6], формирование полости в сферической частице представляют собой проявления единого процесса кристаллизации вакансий.

Диффузия продуктов фотолиза в объеме AgI , возможно, не единственная причина всех эффектов перекристаллизации. Частично процессы могут быть приписаны и локализации возбуждения или локальному образованию самих продуктов фотолиза вследствие вторичных процессов. Поэтому потребовалось сравнение фотоиндуцированных изменений в AgI и в каком-либо суперионном соединении сходного состава. Таковы, например, Ag_4RbI_5 , суперионный от 122 К, и Ag_2HgI_4 , становящийся суперионным при комнатных температурах под действием света [5].

Ультрафиолетовое облучение Ag_4RbI_5 создает равномерное серое окрашивание, вероятно, металлизацию, при сохранении оптической прозрачности как при импульсном, так и при непрерывном облучении [2]. Частичная металлизация суперионика при фотооблучении заметна и по росту диэлектрической проницаемости его пленки в конденсаторе [5]. Изучен также спектр наведенного поглощения микрокристаллов (MK) Ag_2HgI_4 ; использование Ag_4RbI_5 здесь невозможно, так как в интересующем нас участке спектра имеют место изменения, связанные с супер-

ионным переходом (в частности, сдвиг длинноволнового края поглощения).

В поглощении Ag_2HgI_4 -МК обнаружена полоса 360–370 нм. Ее положение устойчиво до 27–28° С, а выше максимум батохромно смещается, уширяется, интенсивность его убывает при неизменной дозе зондирующего излучения. С ростом интенсивности актиничного облучения интенсивность полосы сначала растет, а затем, как и при росте температуры, полоса батохромно смещается и уширяется. В Ag_2HgI_4 образование устойчивых частиц Ag при относительно слабой зондирующей засветке спектрофотометра исключено, и эту полосу следует приписать поглощению поверхностных плазмонов в малоатомных Ag-агрегатах [8]. Тогда смещение и уширение полосы по мере перехода МК в суперионное состояние означает, что размер Ag-кластеров растет лишь до определенного предела. Что касается кристаллов Ag_4RbI_5 , то, учитывая их оптическую прозрачность, можно считать, что размер Ag-кластера является динамической характеристикой, причем фотоэлектроны обобществляются через сетку Ag-кластеров в структуре суперионика (см. выводы в [9]). Уровень актиничного облучения, соответствующий металлизации в суперионике, на 2–3 порядка ниже, чем в AgI [2]. Нитевидная кристаллизация в Ag_4RbI_5 происходит лишь при разложении его до AgI. Тем самым, логично принять, что фотоиндуцированная кристаллизация в AgI невозможна без локализации фотолиза, а значит и твердого раствора.

Учитывая общеизвестную фотохимическую активность соединений Ag, целесообразно было изучить фотоиндуцированные структурные изменения на кристаллах не фотоактивных соединений с высокой ионной подвижностью. Таков, к примеру, LiIO_3 с ионной подвижностью, регулируемой условиями синтеза из водных растворов: меньшим pH соответствует более высокая катионная подвижность, а при $\text{pH} < 2,5$ возникает суперионность [10]. В LiIO_3 известны [11, 12] радиационно-стимулированные дефекты структуры и формирование нитевидных структур вдоль гексагональной оси, связанное со спецификой роста кристаллов из водных растворов [13].

Мы экспонировали кристаллы α - LiIO_3 ультрафиолетовым и видимым излучением в отпаянных кварцевых ампулах или ампулах с силикагелем для предотвращения фотохимического травления в парах воды. Как и в случае AgI, при облучении LiIO_3 наблюдался рост нитей собственной фазы с плоским или цилиндрическим сечением [2]. Многие нити были поверхностно металлизированы, причем примесями кристаллов (Zn, Fe, Mn); примеси кристаллизуются также и в отдельной фазе. Примеси в номинально чистых кристаллах, вероятно, занесены из воды при кристаллизации, так как даже в дистиллированной воде содержание их не мало. Фотооблучение LiIO_3 увеличивает подвижность примеси и концентрирует ее. Напрашивается аналогия с AgI, если считать френкелевские дефекты собственной примесью.

Растворение и перенос примеси в LiIO_3 показаны прямым опытом с пластинкой этого кристалла, выпиленной вдоль базисной плоскости. На пластинку напыляли Ag и экспонировали УФ-излучением, поглощаемым примесями (спектрально это поглощение лежит на длинноволновом краю фундаментального поглощения). При относительно низкой катионной подвижности в LiIO_3 происходили разрушение Ag-слоя и кристаллизация Ag в дефектах структуры, преимущественно на торцевых поверхностях. В суперионных образцах выделение Ag или фазы иного примесного состава, а также нитевидная кристаллизация, не наблюдались.

Вместо этого обнаружены малоатомные Ag-агрегаты в объеме пластинки, проявившие себя по наведенному поглощению (широкая полоса вблизи 340–350 нм).

В отличие от AgI, на гравях (1010) LiIO₃ и дефектах огранки образуются фигуры травления. На дефектах огранки со стороны, противоположной фигурам травления, также наблюдается рекристаллизация с ориентацией вдоль гексагональной оси основного кристалла. Во всех случаях эффективность перекристаллизации убывает с ростом ионной проводимости. В суперионных образцах в местах сколов и иных дефектов огранки при фотооблучении образуются параллельные наплывы, ранее замеченные и на кристаллах Ag₄RbI₅.

Разные формы фотоиндуцированной перекристаллизации LiIO₃ можно рассматривать как диффузионный массоперенос под действием фотогенерируемой разности потенциалов. С этой точки зрения фотоиндуцированные изменения в суперионике, затрагивающие весь объем кристалла или его значительную часть, не должны дать (и не дают) видимой перекристаллизации. Массоперенос в нем происходит преимущественно в одной из подрешеток кристалла (для рассматриваемых соединений катионной), хотя частичное разупорядочение затрагивает и вторую подрешетку [14, 15]. В то же время разнообразные формы перекристаллизации в AgI и LiIO₃ показывают, что диффузионный массоперенос осуществляется и иными частицами, например, комплексами дырка — вакансия (случаи полостей и отрицательных кристаллов). Структура LiIO₃ [10], его красно-фиолетовое окрашивание при нагреве и облучении, кристаллизация иода на стенках ампулы указывают на достаточно высокую подвижность анионов в LiIO₃. В этом аспекте интересно сравнить фотоиндуцированные изменения LiIO₃ и какого-либо не суперионика со свойствами полиморфизма и достаточно высокой френкелевской дефектности. То и другое сочетать в одном соединении трудно, и поэтому мы разделили эксперимент, выбрав для сравнения CdS, AgBr и AgCl.

Из трех названных два последних — фотоэлектрически активные ионные кристаллы, по структуре, элементному составу, физико-химическим свойствам близко родственные AgI, но не обладающие полиморфизмом. Напротив, CdS полиморфен, но ионная подвижность в нем невелика. Сходство физико-химических свойств AgI и CdS, если оно обнаружится, будет определяться одинаковым типом решетки, идентичностью положений Ag⁺ и Cd²⁺ в ней, близкими значениями энергии ионизации [16], что в совокупности приводит к сходному характеру химической связи (смешанному ионно-ковалентному) и одинаковому набору первичных продуктов фотолиза. Отличиями AgBr и AgCl от AgI, кроме отсутствия полиморфизма, являются еще и разные вклады ионной связи, закономерно убывающие от AgCl к AgI [17].

Мы использовали кристаллы CdS как номинально чистые с четкой огранкой, так и с высоким уровнем структурных дефектов (при исходно неравновесном газотранспортном синтезе или при зонной плавке в неоднородном поле температур). Использованы также МК среднего размера 10–30 мкм, осажденные в водных растворах путем химической реакции.

При облучении кристаллов с исходно высоким уровнем структурных дефектов от Ar⁺-лазера (488 и 514 нм, средняя мощность ~1 Вт), помимо выделения Cd на дефектах огранки и свободных поверхностях, наблюдался также рост красных кристаллов CdS кубического габитуса, темных на просвет в скрещенных поляризаторах и содержащих повышенную концентрацию Cd по сравнению с исходной. Формирование кубического CdS

в условиях избытка Cd подобно фотокристаллизации красного AgI, но дозы облучения для CdS, по крайней мере, на порядок выше, чем для AgI. Наблюдались также плоские нитевидные кристаллы CdS.

Кристаллы CdS с совершенной огранкой при тех же условиях облучения лишь равномерно окрашиваются, что показывает определяющую роль структурных дефектов в локализации продуктов фотолиза. Если в качестве структурного дефекта на поверхности CdS эпитаксировали AgI, то после облучения из области поглощения CdS наблюдалось разупорядочение структуры отдельных эпитаксов и их конвертирование в Ag_2S ; одновременно в объеме CdS формировались отрицательные кристаллы. Этот результат качественно совпадает с результатом фотохимического травления CdS в водном растворе $KI \cdot AgI$ [18] и прямо указывает на вакансионный механизм отрицательной кристаллизации CdS, как и AgI.

Большая энергия связи в CdS не позволила прямо получить в нем жидкофазную структуру при облучении. Однако аналогия результатов фототравления и фотохимического травления в нем и фотооблучения CdS в воде [19] позволяет допустить, что при контакте лабильной S и фотолитического Cd в свободном объеме возможна нитевидная кристаллизация CdS по механизму ПЖК. Для проверки этого мы облучали порошкообразный CdS ультрафиолетовым и видимым излучением в 0,01 М растворе Na_2S и наблюдали рост нитевидных и пластинчатых кристаллов CdS над поверхностью порошка, что служит подтверждением механизма ПЖК. При кристаллизации Cd, как и Ag, образует ГЦК-решетку, т. е. в полупроводнике металлическая фаза может возникать либо вблизи структурного дефекта, где концентрация катионных вакансий велика, либо в решетке с кубической симметрией. Поэтому формирование металлической фазы, в частности малоатомных агрегатов Cd в CdS, могло бы служить подтверждением изменения структуры кристаллической решетки.

О низкотемпературном фотолизе в разупорядоченной структуре МК AgI и обратимой регрессии его продукта путем термолиза уже сообщалось [20]; теперь тот же эффект обнаружен нами в МК CdS, выращенных в матрице пористого стекла, что показывает сверхстехиометрическое содержание Cd в этих МК и влияние подложки на структуру этих МК [21]. Таким образом, эффекты фотоиндуцированной перекристаллизации в CdS и AgI в основном аналогичны, и знание закономерностей фотоиницированных эффектов, включая фотолиз, в AgI и других галогенидах Ag может оказаться своего рода путеводителем в поиске и интерпретации аналогичных эффектов в кристаллах CdS.

Список литературы

1. Бармасов А. В., Каргужанский А. Л., Резников В. А. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Химия. 1989. № 3. С. 120.
2. Бармасов А. В., Гайсин В. А., Каргужанский А. Л. и др. // Тез. докл. 10-го всесоюз. совещ. по кинетике и механизмам химических реакций в твердой фазе. Черногоровка. 1989. Т. 2. С. 167.
3. Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А. // Журн. техн. физики. 1989. Т. 59. № 10. С. 140.
4. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. С. 117–118, 170–199.
5. Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Трофимов О. А. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 6. С. 1196.
6. Бармасов А. В., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Каргужанский А. Л. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 16. С. 83.
7. Бармасов А. В., Резников В. А. // Там же. 1990. Т. 16. № 1. С. 41.

8. *Петров Ю. И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. С. 259.
9. *Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1988. Т. 33. № 3. С. 206.
10. *Йодат лития* (выращивание кристаллов, их свойства и применение)/Под ред. С. В. Богданова. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
11. *Кострицкий С. М.* // Автометрия. 1988. № 5. С. 12.
12. *Исаенко Л. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Тюриков В. И.* // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 2. С. 348.
13. *Головей А. Д., Семенов С. В., Сафонов Ю. Н. и др.* // Тез. докл. 7-й всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Ч. 1. С. 204.
14. Физика суперионных проводников/Под ред. М. Б. Саламона. Пер. с англ. Рига: Зинатне, 1982. С. 41–125.
15. *Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И.* // Суперионная проводимость твердых тел. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 4. С. 15–31.
16. Свойства неорганических соединений (справочник). Л.: Химия. 1983. С. 14–20.
17. *Майклар П. В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 52.
18. *Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Бармасов А. В., Резников В. А.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35. № 1. С. 63.
19. *Игнатков В. Д., Камуз А. М., Орешко В. В. и др.* // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 1. С. 95.
20. *Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А.* // Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. Кемерово: Изд. КГУ, 1986. С. 45.
21. *Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. № 6. С. 1323.

Ленинградский институт советской торговли
им. Ф. Энгельса

УДК 541.16.543:546.161

© 1991 г.

Минаев С. М., Захарова Л. В., Минаева Г. Г.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ И КОАГУЛЯЦИИ
ЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ
В НИТЕВИДНЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОГЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Показано, что действие электрического поля на электронные процессы сводится к пространственному разделению заряженных частиц, т. е. к уменьшению вероятности их рекомбинации. Экспериментально установлено возрастание скорости радиационного разрушения F_2 -центров и уменьшение эффективности их коагуляции с ростом напряженности постоянного электрического поля.

Равновесная концентрация радиационных дефектов определяется условиями как их создания, так и разрушения. Основной вклад в разрушение электронных центров (F_1 , F_2 , F_3 и др.) могут вносить подвижные элементарные возбуждения, несущие дырку: междоузельные атомы галогенов (i_a^0), т. е. подвижные Н-центры, экситоны (e^0) и нелокализованные дырки (V_k -центры). Соответственно возможны три механизма разрушения F-центров: аннигиляция с междоузельным атомом, рекомбинация экситона и дырочная рекомбинация:



где F_2^+ — однократно ионизованный F_2 -центр, e^- — электрон. Эти механизмы разрушения приводят к различным продуктам.

Очевидно, только первый механизм приводит к исчезновению анионной вакансии (v_a^+). Однако экспериментально установлено, что при разрушении F_2 -центров входящие в них анионные вакансии сохраняются. После разрушения F_2 -центров последующее кратковременное облучение кристалла малой интенсивностью восстанавливает эти центры со скоростью, на порядки большей скорости их накопления. Таким образом, восстановление F_2 -центров практически сводится к заполнению электронами анионных вакансий, расположенных рядом с F_1 -центрами, т. е. в соответствии с реакцией



Разделить вклады дырочного и экситонного механизмов, используя только температурные зависимости кинетики разрушения, невозможно, так как и дырки, и экситоны автолокализуются в одной температурной области. Однако известно, что при взаимодействии с примесями экситоны

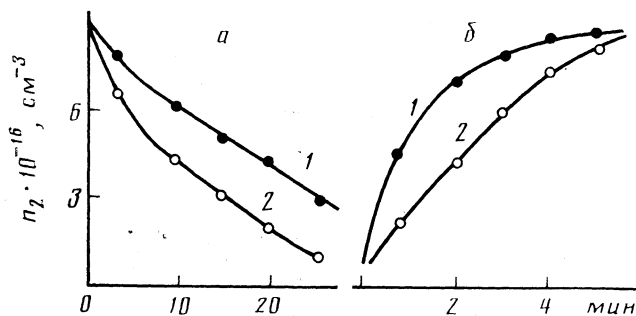


Рис. 1. Разрушение (а) и восстановление (б) F_2 -центров в нитевидных кристаллах NaCl толщиной 115 мкм; 1 — без поля, 2 — в поле $4 \cdot 10^5$ В/см

либо диссоциируют, либо рекомбинируют. Поэтому введение в кристалл примесей приводило бы только к уменьшению скорости разрушения F_2 -центров. Если сечение разрушения F_2 -центра дыркой больше, чем экситоном, то введение в кристалл примесных центров захвата дырок должно уменьшать скорость разрушения, а введение в кристалл центров захвата электронов — увеличивать скорость разрушения F_2 -центров.

Ранее было доказано уменьшение скорости разрушения F_2 -центров в щелочно-галогенных кристаллах (ЩГК), активированных Ca^{2+} (центрами захвата дырок), и увеличение этой скорости в ЩГК, активированных примесями Pb^{2+} (центрами захвата электронов). Таким образом, увеличение концентрации центров захвата дырок приводит к уменьшению скорости разрушения F_2 -центров, а увеличение центров захвата электронов — к ее росту. Следовательно, основной вклад в разрушение F_2 -центров вносит дырочный механизм, т. е. процесс рекомбинации V_k -центров с электронами F_2 -центрами.

Экспериментально показано (рис. 1), что электрическое поле способствует разрушению F_2 -центров вследствие уменьшения вероятности их восстановления с электронами. По этой же причине скорость восстановления F_2 -центров в поле меньше, чем без поля.

С ростом поглощенной дозы ионизирующего излучения увеличивается концентрация F_1 -центров в нитевидных щелочно-галогенных кристаллах (НЩГК) и происходит их коагуляция в более сложные электронные центры: F_2 , F_3 и т. д. Механизм коагуляции должен объяснять, каким образом происходит объединение пространственно-разделенных электронных центров. Широко известны следующие механизмы преобразования F_1 -в F_2 -центры:

механизм Делбека [1]



механизм Люти и Пика [2, 3]



Миграция F_1 -центров и входящих в них анионных вакансий незначительна. Поэтому в этих реакциях важную роль играют анионные вакансии

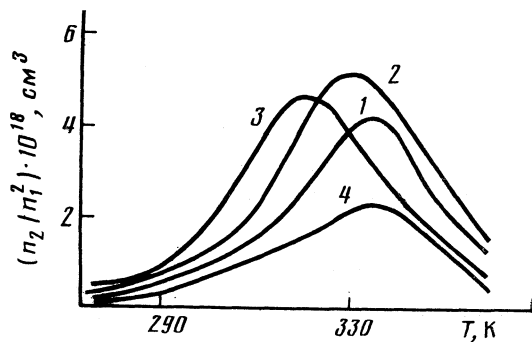


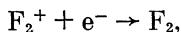
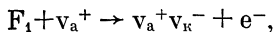
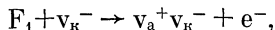
Рис. 2. Температурные зависимости эффективности коагуляции в нитевидных кристаллах NaCl в отсутствие поля (1–3) и в поле $4 \cdot 10^5$ В/см (4), без добавок (1) и с добавками Ca (2) и Pb (3)

v_a^- для соединения пространственно-разделенных F_1 -центров (они выполняют роль подвижных дефектов). Равновесная концентрация анионных вакансий мала, так как им энергетически выгодно объединяться с катионными вакансиями v_K^- в дивакансии $v_a^+v_K^-$. Эти механизмы существенны в процессах фотокоагуляции, когда под действием света из F-полосы поглощения происходит разрушение F_1 -центров с образованием анионных вакансий.

Коагуляцию F_1 - в F_2 -центры удобно оценивать отношением концентрации F_2 - к квадрату F_1 -центров, т. е. n_2/n_1^2 . Экспериментально установлены следующие закономерности (рис. 2): 1) эффективность коагуляции электронных центров в области низких температур (80–300 K) очень незначительна (два F-центра объединяются в один F_2 -центр без миграции только в том случае, если два F_1 -центра создаются излучением в объеме их электрического взаимодействия); 2) с повышением температуры эффективность преобразования электронных центров возрастает вместе с ростом ионной проводимости НЦГК, т. е. она обусловлена увеличением подвижности катионных вакансий; 3) эффективность коагуляции выше в ЦГК, активированных примесями Ca и Pb, т. е. содержащих $Ca^{2+}v_K^-$ и $Pb^{2+}v_K^-$ с катионными вакансиями; 4) процессы коагуляции электронных центров чувствительны к действию электрического поля. С увеличением напряженности электрического поля эффективность преобразования электронных центров уменьшается.

Таким образом, экспериментальные результаты указывают на существенную роль катионных вакансий в процессах коагуляции электронных центров, которых нет в указанных выше механизмах. Роль электрического поля существенно проявляется в подавлении реакции (6), которая ранее была изучена при фотокоагуляции и в процессах фоторазрушения F-центров [1]. Электрическое поле подавляет процессы захвата электронов F_2^+ -центрами.

Реакция коагуляции электронных центров должна начинаться с разрушения F-центров:



тогда транспортировка анионных вакансий может осуществляться катионными вакансиями в составе дивакансий.

Максимум коагуляции соответствует максимальной скорости накопления F_1 -центров на быстрой стадии кинетики и распаду комплексов $Me^{2+}v_k^-$ при захвате электронов. Спад эффективности коагуляции обусловлен термической нестабильностью F_2 -центров, что приводит к уменьшению величины n_2 .

Список литературы

1. *Delbecq U.* // Z. Phys. 1963. В. 171. S. 560.
2. *Lüty I.* // Ibid. 1961. В. 165. S. 17.
3. *Pick H.* // Ann. Phys. 1939. В. 35. S. 73.

Кузбасский политехнический институт
Кемерово

УДК 541.15 : 662.232

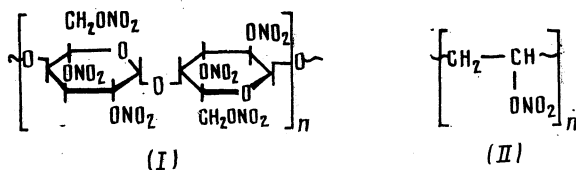
© 1991 г.

Говорков А. Т., Волхонская Л. И., Баннова Е. А.

РАДИОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ НИТРОЭФИРОВ

Методами газовой хроматографии, капиллярной вискозиметрии и ЭПР изучены радиоллиз и влияние продуктов радиоллиза на термическую стабильность полимерных нитроэфиров: нитроцеллюлозы (НЦ) и поливинилнитрата (ПВН). Определены радиационно-химические выходы разрывов связей в макроцепи, свободных радикалов, образования газообразных продуктов радиоллиза, а также параметры термического разложения исследуемых полимеров. Показано, что их термическая стабильность снижается с увеличением поглощенной дозы. Рассмотрены общие закономерности радиоллиза полимерных нитроэфиров.

Нитроцеллюлоза (I) и поливинилнитрат (II) являются энергоемкими полимерными нитроэфирами, существенно различающимися по своему химическому строению:



Влияние γ -излучения на I исследовано в работах [1, 2] и показано, что I деструктурирует с разрывом гликозидных связей и элиминированием диоксида азота. Данные о газовом составе продуктов радиоллиза полимерных нитроэфиров, а также о радиационно-химических процессах в II отсутствуют. В настоящей работе исследованы процессы радиоллиза I и II, а также влияние продуктов радиоллиза на термическую стабильность данных полимеров.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали промышленную стабилизированную нитроцеллюлозу с содержанием азота 12,1% и поливинилнитрат, полученный нитрованием поливинилового спирта в соответствии с [3] с содержанием азота 14,5%.

В качестве источника излучения использовали установку МРХ- γ -20 с мощностью дозы 1,39 Гр/с. Образцы полимеров облучали в предварительно вакуумированных и запаянных ампулах. Кинетику радиоллиза полимеров изучали методом газовой хроматографии. Анализ газообразных продуктов, выделившихся при γ -облучении, проводили на хроматографе «Хром-5» с детектором по теплопроводности. Использовали стеклянную колонку длиной 3 м и $d=3$ мм. Скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин, программирование температуры от 30 до 125°С со скоростью программирования 4 К/мин. Появление пиков на хроматограмме отнесено к наличию газов N_2O , $NO+N_2$, CO_2 , CO , CH_2O [4]. Количество параллельных испытаний не менее двух. Количественный анализ проводили методом абсолютной калибровки по индиви-

Радиационно-химические выходы разрывов связей (G_g , разрыв/100 эВ) в макроцепи и газообразных продуктов радиолиза (G , молек/100 эВ) полимерных нитроэфиров

Полимер	D , кГр	G_g	NO+N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂
I	0–150	1,2	0,4	0,3	0,5	1,1
	150–370	5,0				
II	0–500	2,1	1,3	0,6	0,8	1,0

дуальным компонентам, полученным по известным методикам [5].

Среднемассовую (\bar{M}_w) и среднечисленную (\bar{M}_n) молекулярные массы определяли методом гель-проникающей хроматографии в соответствии с работами [6, 7]. Характеристическую вязкость находили методом капиллярной вискозиметрии [8] из растворов I в ацетоне при 20° С и II в тетрагидрофуране при 25° С.

Низкотемпературный радиолиз полимерных нитроэфиров изучали методом ЭПР. Регистрацию парамагнитных центров (ПЦ) осуществляли при 77 К в присутствии кислорода воздуха. Запись спектров производили на радиоспектрометре РЭ-1306.

По данным масс-спектрокопии в диапазоне поглощенных доз 0–600 кГр в состав газообразных продуктов радиолиза полимеров входят CO, NO, CH₂O, CO₂, N₂O, H₂O, N₂.

Кинетику элиминирования газов из полимерных нитроэфиров при действии γ -излучения исследовали методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены радиационно-химические выходы G газообразных продуктов радиолиза I и II. Анализ данных табл. 1 показывает, что их величины практически одинаковы. Методом химического анализа установлено, что в процессе облучения идет денитрация с отрывом NO₂ как от I, так и от II с радиационно-химическим выходом, равным 8–10 молек/100 эВ. Если сравнивать данные по суммарному выходу (см. табл. 1) с данными по элиминированию групп –ONO₂, то можно видеть, что радиационно-химический выход газообразных продуктов значительно ниже. Этот факт можно объяснить тем, что вследствие высокой плотности полимеров (1,4–1,6 г/см³) диоксид азота частично остается в полимерной матрице и вступает в дальнейшие радиационно-химические превращения.

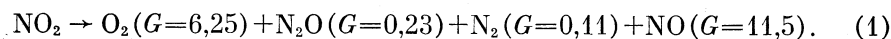
Методом капиллярной вискозиметрии исследовано изменение характеристической вязкости $[\eta]$ и \bar{M}_v в зависимости от поглощенной дозы (рис. 1). Из рис. 1 видно, что исследуемые полимеры разрушаются под действием γ -излучения.

На зависимости $(1/\bar{M}_n - 1/\bar{M}_{n_0})$ от поглощенной дозы для I наблюдается излом, что свидетельствует об изменении скорости процесса. С использованием соотношения [9]

$$G_g = (1/\bar{M}_n - 1/\bar{M}_{n_0}) N_A \cdot 100 / 6,24 \cdot 10^{18} D,$$

где \bar{M}_{n_0} и \bar{M}_n – среднечисленные массы до и после облучения (определены по данным вискозиметрии и гель-хроматографии), N_A – число Авогадро, D – поглощенная доза в кГр, определены радиационно-химические выходы разрывов связей в макроцепи полимеров (см. табл. 1).

Появление двух участков с разными значениями G_g для I, по-видимому, связано с накоплением продуктов радиолиза NO₂. Так, согласно [10], радиолиз NO₂ протекает по следующей схеме:



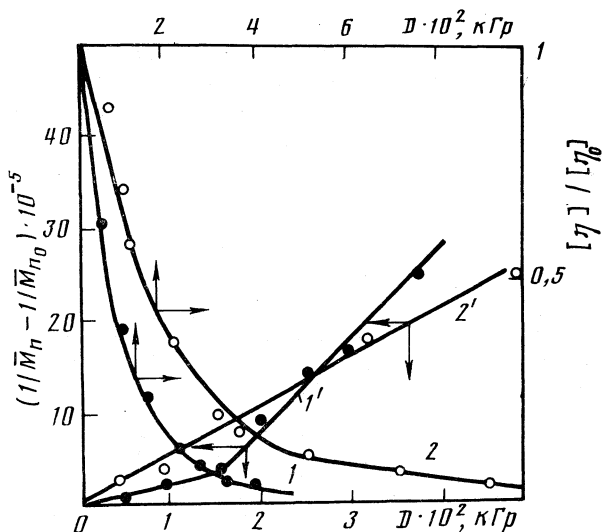


Рис. 4. Влияние поглощенной дозы на изменение относительной характеристической вязкости (1, 2) и \bar{M}_v (1', 2'); 1, 1' — I; 2, 2' — II

Кислород, выделяющийся при этом, участвует в дальнейших окислительных процессах нитроцеллюлозы.

Исследование методом ЭПР показало, что при низкотемпературном радиоллизе полимерных нитроэфиров образуются свободные радикалы. Общий вид спектров НЦ и ПВН практически одинаков (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в ЭПР-спектрах исследуемых полимеров преобладает анизотропный триплет со следующими значениями g -тензора и тензора СТВ: $g_{xx}=2,0040$, $g_{yy}=1,9907$, $g_{zz}=1,9990$, $A_{xx}=56,8$ Гс, $A_{yy}=46,3$ Гс, $A_{zz}=54,1$ Гс. Такой спектр близок известному спектру радикала NO_2 [11]. Кинетические кривые накопления радикалов линейны в исследованном диапазоне доз (до 100 кГр). На основании полученных данных рассчитаны радиационно-химические выходы ПЦ на 100 эВ поглощенной энергии для I и II, равные 3,2 и 2,6 соответственно. В соответствии с [12] были определены радиационно-химические выходы для матричных радикалов R_M и NO_2 . Оказалось, что при низкотемпературном радиоллизе полимерных нитроэфиров происходит преимущественное образование NO_2 ($G_{\text{NO}_2}/G_{R_M} \leq 2 \div 3$).

С увеличением температуры от 77 до 298 К спектр ЭПР необратимо изменяется, причем в спектре как I, так и II в интервале 180–190 К исчезают линии от радикала NO_2 (рис. 3). Стабильность матричных радикалов в полимерных нитроэфирах различна, R_M в I более стабильны, чем в II, и существуют до 280–300 К. Низкую стабильность матричных радикалов в поливинилнитрате, по всей видимости, можно объяснить большей гибкостью макроцепи, а следовательно, и большей вероятностью рекомбинации макрорадикалов по сравнению с полученными в случае I. Этот вывод подтверждается тем, что величина G_g для II выше при поглощенной дозе до 150 кГр, чем для I (см. табл. 1).

Влияние γ -излучения на термическую стабильность полимеров контролировалось методом газовой хроматографии. Установлено, что действие

Параметры термического разложения I и II (A — в с^{-1} , E — в кДж/моль)

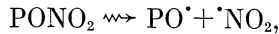
D , кгР	$\text{NO} + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$			CO			CO_2		
	$-\lg A$	E	$-\lg k_{110}$	$-\lg A$	E	$-\lg k_{110}$	$-\lg A$	E	$-\lg k_{110}$
Нитроцеллюлоза									
0	94,8	183,5	6,5	15,5	164,3	6,7	13,8	147,2	6,2
200 *	4,3	65,4	6,0	11,1	128,7	6,3	6,5	89,1	5,6
200 **	0,9	32,6	5,3	2,2	56,6	5,5	9,8	110,3	5,1
Поливинилнитрат									
0	5,4	84,9	6,0	14,8	154,3	6,1	12,5	135,8	5,9
400	2,4	55,1	5,1	2,9	58,1	4,9	4,8	77,7	4,8

* На воздухе, ** — в ампуле.

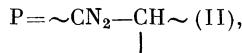
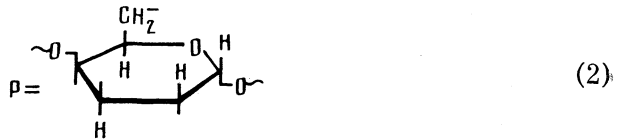
ионизирующего излучения приводит к возрастанию скорости термического разложения. Параметры термического разложения облученных и необлученных I и II представлены в табл. 2.

Радиационно-химические процессы в полимерных нитроэфирах можно представить следующей схемой:

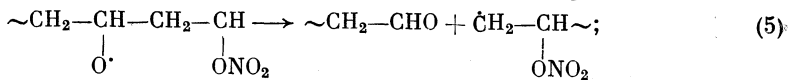
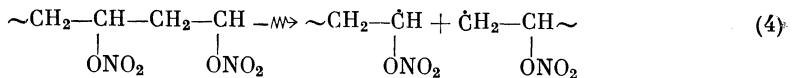
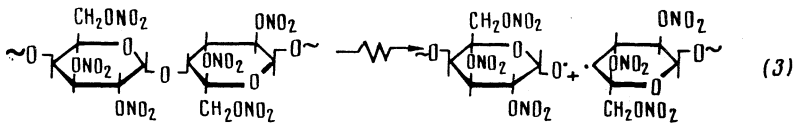
а) денитрация



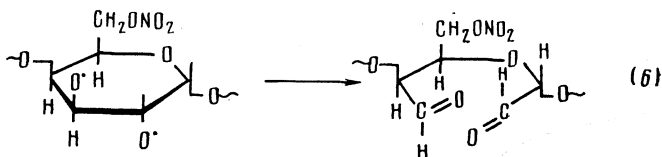
где



б) разрыв связей в макроцепи



в) разрушение пиранового цикла в НИЦ



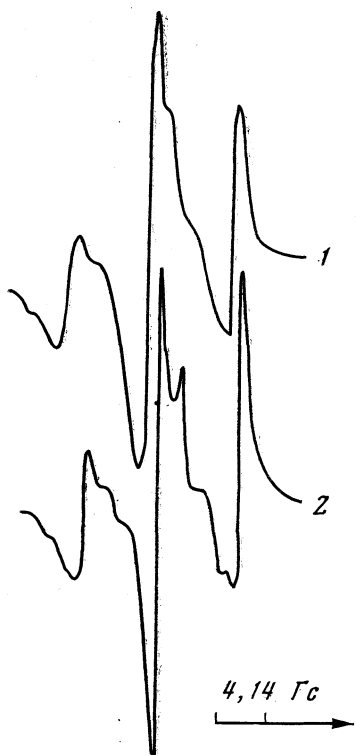


Рис. 2

Рис. 2. ЭПР-спектры облученных I (1) и II (2) при 77 К

Рис. 3. Влияние температуры на стабильность радикалов NO₂ (1, 2) и R_M (1', 2'); 1, 1' - I; 2, 2' - II

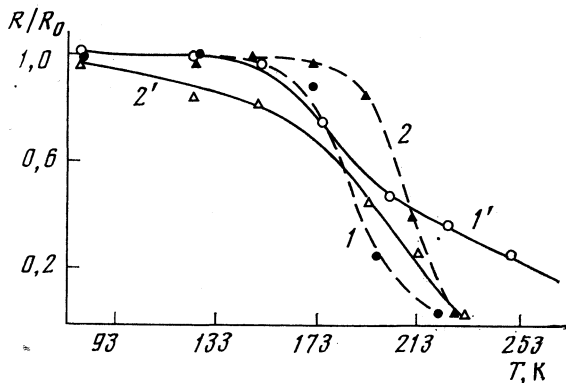


Рис. 3

Разрушение пиранового цикла приводит к увеличению вероятности разрыва связей в макроцепи, что проявляется в увеличении радиационно-химических выходов в I при поглощенных дозах >150 кГр.

Дальнейшие превращения связаны как с разрывом связей в макроцепи, так и радиоллизом диоксида азота (см. (1)). Кислород и оксиды азота, выделяющиеся при радиоллизе NO₂, по-видимому, участвуют в дальнейших окислительных процессах полимерных нитроэфиров с образованием карбонильных и карбоксильных групп:



При радиоллизе органических соединений и полимеров, содержащих карбоксильные группы, одним из продуктов является H₂O [13]. Известно, что скорость разложения I возрастает, если в реакционной среде имеются такие продукты, как H₂O, HNO₂ и др. [14].

Таким образом, повышение скорости газовыделения при термическом разложении I и II после воздействия γ-излучения, как это видно из табл. 2, связано, на наш взгляд, с каталитическим влиянием продуктов радиоллиза на процесс терморазложения.

Список литературы

1. Пасальский Б. К., Мошковский И. С., Старенький А. В., Лавренко Л. И. Действие излучения с различной ЛПЭ на сложные эфиры целлюлозы. М., 1977. 10 с.— Деп. в ВИНТИ, № 1592-77.

2. Бреггер И., Керрол Дж., Болл Р. Действие радиации на органические материалы. М.: Атомиздат, 1965. С. 444–468.
3. Закощиков А. П. Нитроцеллюлоза. М.: Оборонгиз, 1950. С. 281–283.
4. Бескова В. Ю., Бескова Г. С., Бугусова А. И. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 11. С. 2022.
5. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 21.
6. Schurz J., Neas J. // Cellul. Chem. and Technol. 1970. V. 4. № 6. P. 633.
7. Конкина Л. Н., Ермакова В. Д., Таганов Н. Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. № 3. С. 182.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1963. С. 446.
9. Радиационная стойкость органических материалов. Спр./Под ред. В. Р. Миличука, В. И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 93.
10. Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т. Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. С. 184.
11. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. С. 149.
12. Кузина С. И., Стовбун С. В., Салина А. Г. и др. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 5. С. 413.
13. Newton A. S. // Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1764.
14. Willis C., Boyd A. W. // J. Radiot. Phys. and Chem. 1976. V. 8. P. 71.

Кемеровский государственный
университет

УДК 544.145 : 537.37 : 535.346

© 1991 г.

*Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А.***СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ
ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДОВ В ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЯХ**

Проведены комплексные спектральные исследования (спектроскопия фоточувствительности реакций, спектроскопия диффузного отражения, люминесценция) природы активных центров широкозонных оксидов Al, Mg, Be. На основании полученных результатов первичный акт фотоадсорбции кислорода в области несобственного поглощения оксидов связан с фотоактивацией локальных центров F-типа. Спектральными данными в сочетании с анализом термической устойчивости фотоадсорбционных комплексов кислорода и термодесорбционными измерениями показано, что фотостимулированная адсорбция кислорода возможна на дырочных центрах V-типа.

Исследованию природы центров термо- и фотоактивированных адсорбции и катализа на широкозонных оксидах Al, Mg, Be посвящено большое число работ. Широкозонные оксиды проявили наибольшую активность в реакциях разложения воды [1, 2]. Дисперсные MgO и Al₂O₃ существенно влияют на процессы, определяющие состав и стабильность верхних слоев атмосферы [3, 4]. Способность оксидов Al, Mg, Be снижать концентрацию оксидов азота при УФ-облучении [5, 6] делает их перспективными для использования с целью очистки окружающей среды.

В перечисленных фотореакциях активно излучение в ближней УФ-области несобственного поглощения оксидов, т. е. поглощения дефектами (собственными или примесными), собственными поверхностными состояниями (СПС), адсорбционными комплексами. В связи с тем, что многие из поглощающих структур могут быть достаточно надежно идентифицированы по спектрам поглощения и люминесценции, особое значение приобретают спектральные методы исследования. К таким методам следует отнести исследование спектров возбуждения поверхностных реакций (по А. Н. Теренину — «спектральной фоточувствительности реакций» [7]), диффузного отражения, возбуждения и высвечивания люминесценции.

Цель настоящей работы — комплексное спектральное исследование природы активных центров широкозонных оксидов Al, Mg, Be в фотореакциях с участием простых молекул.

Экспериментальная часть

Для определения спектров фоточувствительности реакций измеряли скорость изменения парциального давления компонентов газовой фазы над образцом в ходе его облучения на различных длинах волн. Для этого использовали масс-спектрометрическую установку на базе масс-спектрометра МИ-1201 в сочетании со светосиль-

ным монохроматором МОС-1. Монохроматор [8] рассчитан на работу с лампой ДКСР-3000 и эллипсоидальным концентратором диаметром 310 мм с углом охвата, близким к 2π. Осветительная система обеспечивает световой поток $10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$ квант/с в области 220–400 нм при спектральной ширине щели 5 нм. Установка позволяет проводить термодесорбционные (ТД) измерения с чувствительностью к изменению покрытия 10^{-8} монослоя. Методика масс-спектрометрических исследований кинетики элементарных стадий гетерогенных фотореакций и определения их квантового выхода описана в [9].

Масс-спектрометрическая установка позволяет также регистрировать послесвечение (ПС) и термостимулированную люминесценцию (ТСЛ), наводимые монохроматическим облучением в вакууме, а также влияние на них газовой фазы над образцом. Регистрация ПС и ТСЛ производится ФЭУ с набором сменных светофильтров. Подробное описание масс-спектрометрической установки приведено в [9, 10].

Спектральные исследования поглощения исходных образцов и наводимого УФ-облучением в вакууме и газах проводили методом спектроскопии диффузного отражения (ДО) с помощью спектрофотометра «Beckman UV-5270», снабженного интегрирующей сферой. Спектры ДО ($\rho(\lambda)$) измеряли относительно аттестованного эталона BaSO_4 , спектры наведенного поглощения ($\Delta\rho(\lambda)$) рассчитывали как разность спектров ДО, измеренных до и после хемо- или фотоадсорбции газа: $\Delta\rho(\lambda) = \rho_1(\lambda) - \rho_2(\lambda)$. Термическую устойчивость поглощающих центров определяли методом термoprogramмируемого (ТП) отжига по температурной зависимости $d\Delta\rho_\lambda/dT$ для фиксированной длины волны. Спектрофотометрическая установка и метод ТП отжига описаны в [11].

В работе использовали MgO марки «ОСЧ 11-2» ($s_{\text{уд}}=70 \text{ м}^2/\text{г}$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ лабораторного приготовления с известным содержанием основных примесей ($s_{\text{уд}}=200 \text{ м}^2/\text{г}$) [10] и BeO «для люминофоров» ($s_{\text{уд}}=70 \text{ м}^2/\text{г}$). Конструкция кварцевого реактора, идентичного для масс-спектрометрической и спектрофотометрической установок, методика нанесения образцов в реактор и их тренировки описаны ранее [9, 10, 12].

Обсуждение результатов

В совокупности фотостимулированных молекулярных превращений в гетерогенных системах А. Н. Теренин выделил четыре процесса [7]: фотоадсорбцию, фотодесорбцию, фоторазложение адсорбированных молекул и их фотореакцию с поверхностью, которые последовательно и (или) параллельно протекают при облучении. Прямые экспериментальные доказательства сосуществования перечисленных процессов получены даже в простейшей системе $\text{O}_2 - \text{MeO}$ [9, 13, 14]. Большое количество экспериментальных фактов указывает на неэлементарность каждого из перечисленных фото процессов.

Для фотоадсорбции удастся выделить два этапа — фотогенерацию центров и адсорбцию на них молекул газовой фазы, проводя отдельно засветку в вакууме и напуск газа на облученный образец (адсорбцию «по памяти») [9, 13]. Установлено, что УФ-облучение в вакууме оттермированных в O_2 и вакууме оксидов Al , Mg , Be приводит к длительному (десятки секунд при комнатной температуре) ПС, которое описывается рекомбинационной кинетикой [10, 12, 15]. Последующий нагрев выше 300 К приводит к ТСЛ. Основные характеристики ТСЛ представлены в таблице, где также указаны известные значения максимумов полос поглощения и люминесценции собственных дефектов F-типа (анионной вакансии, захватившей один (F^+ -центр) или два (F-центр) электрона). Из представленных данных следует, что F-центры BeO и Al_2O_3 и F^+ -центры MgO и BeO могут являться центрами рекомбинационной люминесценции. Фотогенерированные электроны рекомбинируют с F^- - или F^{2+} -центрами, приводя к излучению соответственно $[\text{F}]^*$ - или $[\text{F}^+]^*$ -центров. Люминесценция $[\text{F}^+]^*$ -центра может быть также результатом рекомбинации F-центра с делокализованной дыркой.

Для всех трех оксидов показано [10, 12, 15], что ПС и ТСЛ гасятся при напуске O_2 ($p \geq 10^{-2}$ Торр) полностью (BeO , Al_2O_3) или частично

Оксид	ТСЛ в вакууме			Фотоадсорбция O ₂			Собственные дефекты					
	T _{л.} , К	hν _{л.} , эВ	O ₂	hν _{ф. а.} , эВ	hν _{п. п.} , эВ	T _{отж.} , К	hν _{п. п.} , эВ			hν _{л.} , эВ		T _{отж.} , К
							F	F+	V-	F	F+	
BeO	390 440 [15]	3,4- 4,4 [15]	+ + [15]	6,6	3,6 [6]	550- 650 [6]	6,6	5,4	3,65	3,4	3,9	450- 650 [34]
Al ₂ O ₃	380 500 [10]	2,7- 2,9 [10]	+ + [10]	5,5	3,1 [25]	490 550 [25]	6,1	5,4 4,8	3,1	3,0	3,8	380- 520 [31]
MgO	325 380 450 500 [12]	3,1 2,4- 2,5 — [12]	+ — — — [12]	5,1	3,0 [11]	360- 420 480 [11]	5,0	5,0	2,3- 1,8	2,4	3,1	330- 420 [30]

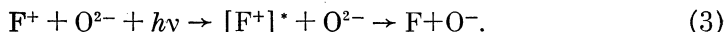
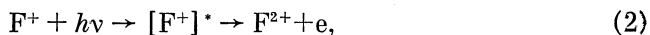
Обозначения: T_{л.} — максимум кривой высвечивания ТСЛ, hν_{л.} — спектральная область ТСЛ, O₂ — влияние напуска кислорода («+» соответствует гашению ТСЛ), hν_{ф. а.} — максимум спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода, hν_{п. п.} — максимум п. п. наводимой УФ-облучением в кислороде, T_{отж.} — максимум эффективности программируемого отжига наведенного поглощения, hν_{п. п.} — максимум п. п. центра, hν_{л.} — максимум спектра люминесценции, T_{отж.} — область распада (отжига) дырочных центров V-типа.

(MgO). Свечение практически не восстанавливается при откачке газа, следовательно, молекулы кислорода адсорбируются (по памяти) на фотоактивированной поверхности, образуя прочную связь с центрами F-типа или (и) локализованными носителями заряда.

Спектральные зависимости квантового выхода фотоадсорбции O₂ для оксидов Al, Mg и Be приведены на рис. 1. Для оксидов Al и Mg (кривые 1 и 2) эти зависимости имеют максимумы при 5,5 и 5,1 эВ соответственно, которые с точностью до 0,1 эВ совпадают с максимумами полос поглощения центров F-типа (см. таблицу). Спектры возбуждения ПС (Al₂O₃) и ТСЛ (MgO) в вакууме (рис. 1, кривые 1а и 2а) сходны со спектрами возбуждения фотоадсорбции O₂.

Для BeO (кривая 3) спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции O₂ в области, доступной для монохроматического возбуждения, максимума не имеет. Его положение определено с помощью водородной лампы и краевых светофильтров (см. врезку на рис. 1). Таким образом, и для BeO максимум зависимости Ф(hν) совпадает с максимумом поглощения F-центра (см. таблицу).

Исходя из литературных данных, можно рассмотреть несколько возможных процессов фотогенерации носителей заряда при облучении в полосах поглощения центров F-типа:



Фотогенерация свободных электронов при поглощении центром F-типа возможна, если его возбужденное состояние лежит в зоне проводимости или вблизи ее дна. Экспериментальные доказательства возбуждения фо-

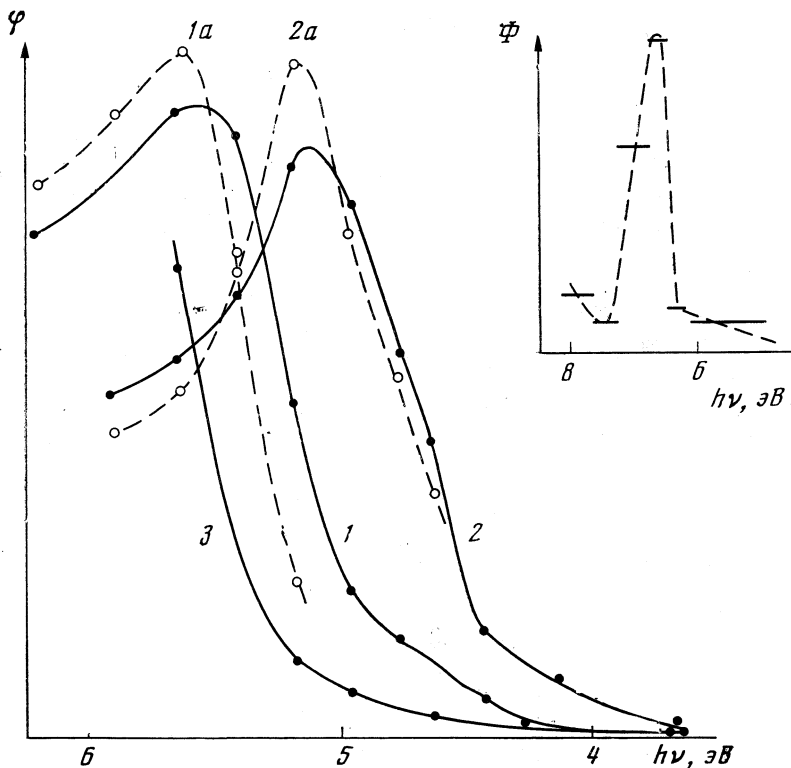


Рис. 1. Спектральные зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода на Al_2O_3 (1), MgO (2), BeO (3). Спектры возбуждения послесвечения Al_2O_3 (1a) и ТСЛ MgO (2a) в вакууме. На врезке — спектральная зависимость интегрального квантового выхода фотоадсорбции O_2 на BeO в ВУФ-области спектра

топроводимости в полосе поглощения F- или F^+ -центров получены лишь для Al_2O_3 [16]. Свидетельством фотоионизации центров может также являться фотоконверсия $\text{F} \xrightarrow{h\nu} \text{F}^+$, отражающая трансформацию F-центра в схеме (1). Фотоконверсию наблюдали оптически для монокристаллов MgO [17], причем исходное соотношение интенсивности полос поглощения F- и F^+ -центров практически полностью восстанавливалось после прогрева при 1000 K [17]. Механизм (3), проанализированный в [16], предполагает туннелирование электрона с ближайшего аниона O^{2-} на незанятый уровень $[\text{F}^+]^*$ -центра. Для реализации процесса (3) согласно [16] основное состояние F^+ -центра должно лежать ниже уровня O^{2-} , т. е. ниже потолка валентной зоны.

Таким образом, вероятность фотоионизации F- и F^+ -центров, а также механизм фотогенерации дырки (иона O^-) при поглощении кванта F^+ -центром (схема (3)) определяется положением основного и возбужденного состояний этих центров относительно валентной зоны и зоны проводимости. По нашему мнению, эффективность фотогенерации носителей в схемах (1)–(3) должна возрастать для центров, расположенных вблизи поверхности, поскольку ширина запрещенной зоны в этой области за счет уровней, образованных СПС, меньше чем в объеме [18–20]. Так, возбужденное состояние центров F-типа может оказаться в зоне прово-

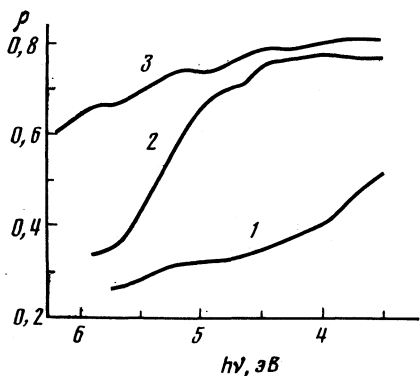


Рис. 2

Рис. 2. Спектры диффузного отражения Al_2O_3 (1), MgO (2), BeO (3) в вакууме (1), кислороде (2) и атмосфере (3); 1 и 2 — образцы термовакуумированы при 1000 К после тренировки в O_2

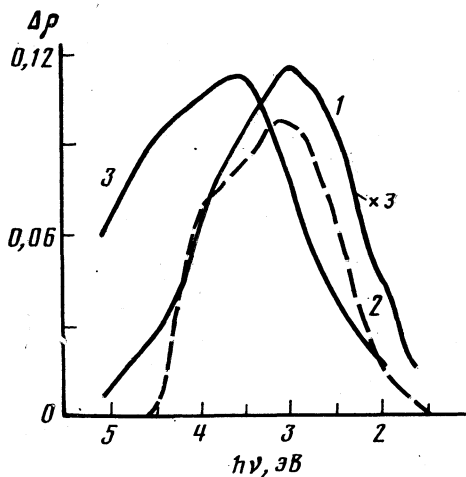


Рис. 3

Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения, иллюстрирующие поглощение, наводимое УФ-облучением Al_2O_3 (1), MgO (2), BeO (3) в O_2 или N_2O

димости, что повышает вероятность потери электрона. Рост концентрации Fe^{2+} -центров также может способствовать генерации дырок за счет переноса заряда с аниона O^{2-} . Высокая эффективность фотогенерации носителей при возбуждении центров F-типа должна, таким образом, проявляться у дисперсных оксидов.

Для дисперсных оксидов, исследованных в нашей работе, спад коэффициента ДО, обусловленный ростом поглощения (рис. 2), наблюдается в области их фотоадсорбционной и фотокаталитической активности, однако, поглощение F^+ - и F-центров в спектрах отражения надежно не выявляется. Это указывает на определяющий вклад в поглощение СПС и примесных центров. Так, для MgO поглощение при 4,62 и 5,75 эВ связывают именно с СПС, создаваемыми четырех- и трехкоординированными поверхностными анионами [21]. Однако схемы оптических переходов с участием СПС и механизм трансформации поглощенной ими энергии кванта являются дискуссионными [21, 22]. В настоящее время не обнаружено фотогенерации носителей или фотостимулированной адсорбции при облучении в полосах, приписываемых СПС. Это позволяет заключить, что хотя поглощение в УФ-области широкозонных оксидов определяется центрами нескольких типов, к фотогенерации центров прочной адсорбции (разделению зарядов) приводит только поглощение центрами F-типа (рис. 1). По нашему мнению, СПС в этом процессе могут увеличивать эффективность фотоионизации и фотогенерации дырок (схемы (1) — (3)), поскольку соответствующие указанным СПС уровни, как предполагалось выше, способствуют переносу заряда с возбужденных центров.

Исследование следующего этапа фотоадсорбции — образования адсорбционных комплексов проведено ранее методами манометрии, ТД-спектроскопии, ЭПР [14, 23, 24]. Данные о проявлении адсорбционных комплек-

сов фотоадсорбированных молекул в оптических спектрах практически отсутствуют. Поглощение квантов адсорбционными комплексами может стимулировать «вторичные» фотопроцессы, например, их фотодиссоциацию и (или) фотодесорбцию.

С помощью спектроскопии ДО исследовано оптическое проявление УФ-стимулированной адсорбции O_2 и N_2O на оксидах Al , Mg , Be [6, 11, 25]. Установлено, что облучение в вакууме не изменяет спектров ДО, что можно объяснить высокой эффективностью рекомбинации фотогенерированных носителей с ионизованными центрами; УФ-облучение в O_2 или N_2O при комнатной температуре наводит сходные широкие полосы поглощения (п.п.) (рис. 3). Значения максимумов наведенных п.п. приведены в таблице. Методом ТП-отжига установлено, что кривые отжига полос, представленные в дифференциальной форме $d\Delta\rho_x/dT$, содержат несколько пиков [11, 25]. Значения максимумов этих кривых и наиболее разрешенных пиков приведены в таблице.

Сравнение кривых отжига $d\Delta\rho_x/dT$ и ТД-спектров кислорода, измеренных в одинаковых условиях, для MgO позволило установить, что отжиг полос 3,0 и 3,9 эВ сопровождается десорбцией фотоадсорбированного кислорода, причем максимумы кривых отжига и пиков ТД-спектра совпадают [11]. Для Al_2O_3 в интервале отжига п.п. 3,1 эВ также наблюдается десорбция фотоадсорбированного кислорода [26].

При фотоадсорбции O_2 и фоторазложении N_2O накапливаются одинаковые адсорбционные формы, что проявляется в сходстве ТД-спектров и объясняет идентичность п.п., наводимых в этих газах [11]. Аналогичные результаты получены для BeO ранее [6].

По спектральному положению и термической устойчивости п.п., наводимые УФ-облучением в O_2 или N_2O , отнесены к центрам V-типа, характеристики которых приведены в таблице. Центры V-типа — катионные вакансии, захватившие на ионы кислорода первой координационной сферы одну или две дырки. Эти центры могут быть ассоциированы с примесными ионами (Al , OH) или образовываться в результате замещения ими катиона. Известно [27], что молекула O_2 способна стабилизировать дырку, образуя O_3^- . Дырка, локализованная молекулой O_2 на центре V-типа, и определяет, на наш взгляд, структуру адсорбционных комплексов, которые проявляются в спектрах ДО. Ранее [28] поглощение при 3,0 эВ, наводимое γ -облучением MgO в O_2 , было приписано собственно форме O_3^- . Отжиг центров V-типа связывают с делокализацией дырки [30, 31, 34]. По такому же механизму, в соответствии с предлагаемой нами моделью, распадаются оптически активные адсорбционные комплексы кислорода на широкозонных оксидах.

Список литературы

1. Басов Л. Л., Ефимов Ю. П., Солоницын Ю. П. // Успехи фотоники. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. С. 12.
2. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А., Вилесов Ф. И. // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 3. С. 230.
3. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.; Изд-во ЛГУ, 1982.
4. Klimovskii A. O., Bavin A. V., Tkulich V. S., Lisachenko A. A. // React. Kinet. Catal. Letters. 1983. V. 23. № 1—2. P. 95.
5. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А., Скалецкая Т. К. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 6. С. 1442.
6. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А., Скалецкая Т. К. // Там же. 1985. Т. 26. № 2. С. 368.

7. Теренин А. Н. Избранные труды. Т. 3. Л.: Наука, 1975.
8. Васильев В. А., Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А. // ПТЭ. 1984. № 4. С. 151.
9. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 648.
10. Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Хим. физика. 1987. Т. 5. № 7. С. 909.
11. Кузнецов В. Н., Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 659.
12. Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 7. С. 969.
13. Басов Л. Л., Котельников В. А., Лисаченко А. А. и др. // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. Вып. 1. С. 78.
14. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А. // Там же. 1980. Вып. 7. С. 48.
15. Кузнецов В. Н., Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1986. № 11. С. 99.
16. Crawford J. H. // Semiconductors and Insulators. 1983. V. 5. P. 599.
17. Kappers L. A., Kroes R. L., Hensley E. B. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 10. P. 4151.
18. Levine J. D., Mark P. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 751.
19. Smirnov E. P., Filimonov V. N. // React. Kinet. Catal. Letters. 1980. V. 13. № 4. P. 367.
20. Tsukada M., Adachi H., Satoko C. // Progr. Surf. Sci. 1983. V. 14. № 2. P. 113.
21. Garrone E., Zecchina A., Stone F. S. // Philos. Magazine B. 1980. V. 42. № 5. P. 683.
22. Duley W. W. // Ibid. 1984. V. 49. № 2. P. 159.
23. Котельников В. А., Скалецкая Т. К. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 3. С. 263.
24. Прудников И. М., Солоницын Ю. П. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 426.
25. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А. // Там же. 1991. Т. 32. № 1.
26. Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 4. С. 466.
27. Прудников И. М., Солоницын Ю. П. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 3. С. 735.
28. Che M., Tench A. J. // Adv. in Catal. 1983. V. 32. P. 1.
29. Henderson B., Werts J. E. // Defects in the alkaline earth oxides with application to radiation damage and catalysis. L.: Taylor & Francis LTD. 1977. 152 p.
30. Карнер Т. Н., Малышева А. Ф., Маароос А. А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1979. Т. 50. С. 35.
31. Lee K. H., Holmberg G. E., Crawford J. H. // Phys. Stat. Sol. (a) 1977. V. 39. № 2. P. 669.
32. Кружалов А. В., Горбунов С. В., Шульгин Б. В., Маслов В. А. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 24. С. 1503.
33. Горбунов С. В., Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 606.
34. Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Огородников И. Н. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983. С. 357.
35. Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Шульгин Б. В. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Вып. 4. Свердловск, 1982. С. 3.

Научно-исследовательский институт физики,
Ленинградский государственный университет

УДК 541.53

© 1991 г.

*Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Замаев К. И.***ПРОЦЕССЫ ТУННЕЛЬНОЙ ГИБЕЛИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ
В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ОКИСЛАХ**

Экспериментально показано, что пострадиационные процессы гибели радиационных дефектов в высокодисперсных диэлектрических окислах различного состава (MgO , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Sc_2O_3) могут протекать по механизму прямого туннельного переноса электрона на большие расстояния. Для всех исследованных реакций изучены их кинетические закономерности в широком интервале времен и температур, включая температуру жидкого гелия. Получены значения параметров ν и α , определяющих скорость туннелирования, а также расстояния переноса. Показано, что в изученных системах при 77 К расстояние туннельного переноса электрона за время $t \approx 10^3$ с для различных реакций изменяется от 15 до 35 Å. Получены аналитические уравнения, описывающие кинетику туннельной гибели радиационных дефектов в рамках фрактальной модели дисперсной среды и в предположении о сферической форме частиц дисперсной матрицы.

Переход на новый уровень понимания явлений радиационного гетерогенного катализа требует детального изучения кинетики и механизма элементарных физико-химических процессов, протекающих в дисперсных средах в поле ионизирующего излучения. Среди таких процессов большое значение имеют реакции рекомбинации образующихся при радиоллизе активных частиц (радикалов, ионов и т. д.), поскольку протекание именно этих процессов является основным препятствием на пути эффективного использования ионизирующего излучения для ускорения химических реакций, а также реакций указанных частиц с молекулами, адсорбированными на поверхности катализаторов. Обычно полагают, что рекомбинация и реакции с адсорбированными молекулами осуществляются при непосредственном контакте реагентов путем их диффузионного сближения. Однако многочисленные исследования реакций образующихся при радиоллизе радикалов и ионов в гомогенных средах показали, что еще одним возможным механизмом этих реакций является прямой туннельный (подбарьерный) перенос электрона от одной частицы к другой [1–3].

Доказательства туннельного механизма переноса электрона на большие расстояния опираются обычно на следующие аргументы: отсутствие непосредственного контакта реагентов в момент начала реакции; протекание процесса при низких температурах (вплоть до температуры жидкого гелия), при которых диффузию реагентов можно исключить; слабая температурная зависимость скорости переноса (в предельном случае ее отсутствие) и характерные кинетические закономерности процесса [1, 4].

Действительно, если в начальный момент реагенты (в нашем случае

радиационные дефекты) не находятся в прямом контакте, а их диффузионное сближение (равно как и возможность переноса электрона по зоне проводимости) можно исключить, туннельный механизм процесса становится единственно возможным. В данной работе информацию о расстояниях между парамагнитными радиационными дефектами получали путем анализа вклада диполь-дипольного взаимодействия в форму их линий ЭПР [5].

Характерной особенностью большинства туннельных процессов в конденсированных средах (в том числе и дисперсных) являются их необычные кинетические закономерности — изменение концентраций реагентов обычно описывается полиномом от логарифма времени наблюдения [1—3, 6]. Такой необычный вид кинетических кривых обусловлен резкой зависимостью скорости переноса W от расстояния R между донором и акцептором электрона

$$W(R) = v \exp(-2R/a), \quad (1)$$

где v и a — параметры, и существованием в твердом теле пар реагентов с различными расстояниями R [1, 6]. Ниже (см. также [7—9]) рассматриваются особенности кинетики туннелирования электрона в дисперсных средах и обсуждаются условия, необходимые для их экспериментального обнаружения (в основном используются уравнения, полученные ранее для гомогенных сред [1, 6, 10—12]).

В данной работе изложены результаты систематических исследований пострадиационных туннельных реакций переноса электрона в высокодисперсных диэлектрических окислах алюминия, магния, кальция, кремния и скандия, рассмотрены их специфика и возможная роль в протекании гетерогенных радиационно-каталитических процессов.

Экспериментальная часть

Образцы CaO получали разложением в вакууме CaCO₃ (марки «ос. ч.») при 723 К с последующей тренировкой в вакууме при той же температуре до остаточного давления $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па (в течение ~6 ч).

Образцы MgO приготавливали разложением в вакууме или в атмосфере гидроксида магния марки «ос. ч.» (обозначаются далее MgO 1 и MgO 1a) и в вакууме карбоната магния марки «ос. ч.» (MgO 2). Образцы 1 и 1a предварительно тренировали в вакууме при 723 К, а образец 2 — при 823 К до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па (~10 ч). Для проверки влияния способа тренировки образцы MgO 2 тренировали 1 ч в вакууме, затем 3 ч в кислороде (при $p=4 \cdot 10^4$ Па) и снова в вакууме до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па (образец MgO 2a).

Образцы γ -Al₂O₃ получали разложением в вакууме гидроксида алюминия при 873 К, после чего тренировали последовательно при этой температуре в вакууме 5 ч, в атмосфере кислорода ($p=5 \cdot 10^3$ Па) 2 ч и снова в вакууме до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. После тренировки ампулы с образцами заполняли гелием при давлении $(2,5-4) \cdot 10^4$ Па, затем отпайвали и охлаждали. Содержание наиболее распространенных примесей и удельные поверхности образцов $s_{уд}$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание наиболее распространенных примесей ($c \cdot 10^3$, масс.%) и удельные поверхности изученных образцов ($s_{уд}$, м²/г)

Образец	Na	K	Fe	Cr	Ca	Mg	Mn	$s_{уд}$
CaO	30	10	10	10	—	10	3	92
MgO 1	20	10	2	1	3	—	2	230
MgO 1a	20	10	2	1	3	—	2	81
MgO 2, 2a	80	10	3	0,1	70	—	3	180
γ -Al ₂ O ₃	50	20	1	—	—	—	—	200

Образцы облучали в ампулах из стекла СК-4Б при 77 К на линейном ускорителе электронов типа У-12М (энергия электронов 3 МэВ) или γ -лучами ^{60}Co ; в поведении образцов, подвергнутых β - и γ -излучению, никаких различий обнаружено не было.

Спектры ЭПР регистрировали на длине волны 3,2 см в условиях, исключающих насыщение сигнала. Значения g -факторов и концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) измеряли путем сравнения с калиброванными эталонами ДФПГ, Mn^{2+} в MgO и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Точность измерения абсолютных и относительных концентраций ПМЦ составляла 40 и 3% соответственно.

Условное деление ПМЦ на поверхностные и объемные осуществляли по отклику на контакт с молекулярным кислородом (для деления дырочных центров в ряде случаев использовали молекулярный водород).

Кинетику люминесценции регистрировали с помощью ФЭУ-130, работающего в режиме счета единичных фотонов, и многоканального анализатора «Ortec-6420».

Кинетические кривые гибели дефектов при 4,2 К регистрировали следующим образом: образец облучали при 77 К, при этой температуре регистрировали спектр ЭПР (суммарное время облучения и регистрации составляло $\Delta t \approx 400$ с), далее переносили образец в сосуд Дьюара с жидким гелием, где хранили требуемое время (существенно превышающее Δt), затем вновь регистрировали спектр ЭПР при 77 К (время пребывания образца при $T > 4,2$ К составляло при каждом измерении ~ 400 с) и т. д.

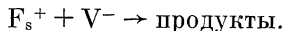
Численное моделирование кинетики туннельного переноса электрона и спектров ЭПР реагентов проводили на ЭВМ БЭСМ-6.

Результаты экспериментов

ТУННЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ СОБСТВЕННЫМИ РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОКИСЛОВ

Оксид кальция. При β - и γ -облучении образцов CaO образуются парамагнитные радиационные дефекты следующего типа (рис. 1): поверхностные F_s^+ -центры ($g_{\text{cp}}=1,998$), объемные F^+ -центры ($g_{\text{cp}}=2,002$) и объемные V^- -центры ($g_{\perp}=2,072$ и $g_{\parallel}=2,004$) [13]. Концентрации электронных (F_s^+ и F^+) и дырочных центров равны, причем концентрация поверхностных F_s^+ -центров в 2–5 раз превышает концентрацию объемных F^+ -центров.

Концентрации всех регистрируемых методом ЭПР радиационных дефектов убывают во времени, причем их гибель наблюдается даже при температуре жидкого гелия (рис. 2), что указывает на существование туннельного канала процесса [1, 4, 6]. Поскольку кинетические кривые гибели F_s^+ - и V^- -центров в интервале времен 10^2 – $5 \cdot 10^5$ с близки (рис. 2), наиболее вероятным механизмом гибели является их взаимная рекомбинация



Отметим, что непосредственный контакт F_s^+ - и V^- -центров, по-видимому, можно исключить вследствие их пространственной локализации в разных областях образца: первых — на его поверхности, а вторых — в объеме CaO (анализ формы линии ЭПР F_s^+ -центра подтверждает это предположение [5, 14]). Кинетика изменения концентрации $N(t)$ электронных центров в широком интервале изменения их начальной концентрации $N(t_0)$, которая определяется поглощенной дозой излучения D , хорошо описывается уравнением (рис. 2)

$$N(t)/N(t_0) = 1 - b \lg(t/t_0), \quad (2)$$

где t_0 — момент начала регистрации кинетики (обычно 2–3 мин после окончания импульсного β -облучения), b — константа. Такая кинетика характерна для туннельных реакций переноса электрона при парном распределении доноров и акцепторов электрона [1, 6]. Независимость ки-

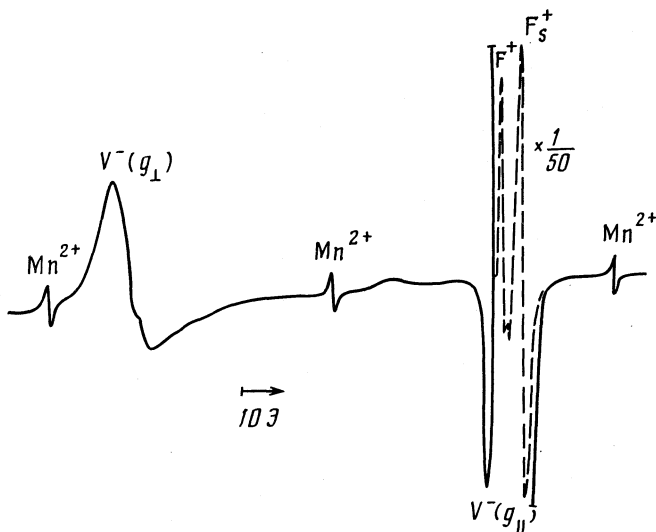


Рис. 1. Типичный сигнал ЭПР после β - или γ -облучения образцов CaO при 77 К

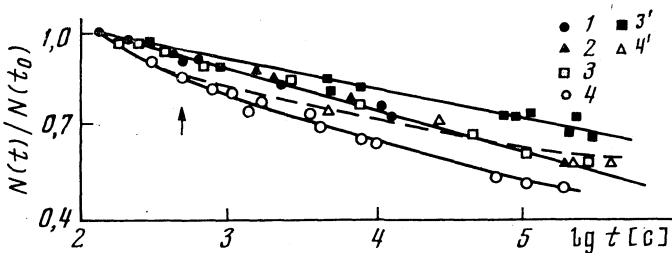


Рис. 2. Кинетические кривые гибели F_s^+ (1-4, 4') и V^- центров (3') в CaO при 4,2 (4') и 77 К (1-4, 3') и различных дозах β -облучения: 1 - 400; 2 - 600; 3, 3' - $1,8 \cdot 10^3$; 4, 4' - $3,0 \cdot 10^4$ Гр. Стрелкой отмечен момент переноса образца в сосуд Дьюара с жидким гелием

нетики рекомбинации от поглощенной дозы β -излучения при малых ($\leq 2 \cdot 10^3$ Гр) дозах (рис. 2) свидетельствует о том, что в этих условиях рекомбинация действительно происходит преимущественно в изолированных парах F_s^+ - и V^- центров, т. е. носит геминальный характер. С ростом поглощенной дозы треки электронных и дырочных центров начинают перекрываться и можно предположить, что при больших дозах ($D > 3 \cdot 10^4$ Гр), когда кривые накопления этих дефектов выходят на плато, F_s^+ - и V^- центры распределены по образцу равномерно. В таком случае кинетика их взаимной рекомбинации отклоняется от уравнения (2) и может быть приближенно описана выражением [1, 6, 15]

$$1/N(t) - 1/N(t_0) = \pi a^3 (\ln^3 vt - \ln^3 vt_0) / 6. \quad (3)$$

Моделирование кинетики рекомбинации дефектов при 4,2 и 77 К показало, что изменение ее скорости слабо зависит от температуры и соответствует формальной энергии активации 120 Дж/моль. Столь малая величина энергии активации процесса свидетельствует о том, что его специфические кинетические закономерности не могут быть объяснены в

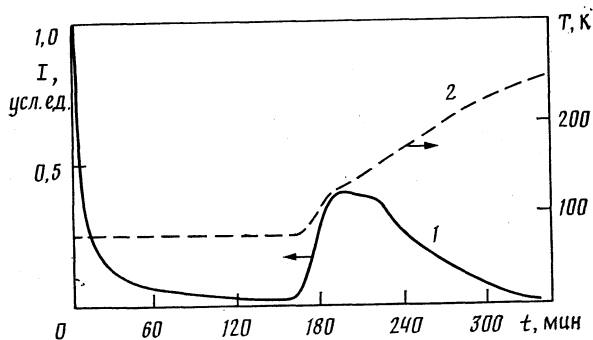


Рис. 3. Зависимость интенсивности (1) изотермической и термостимулированной люминесценции CaO от времени после окончания β -облучения ($D=4 \cdot 10^2$ Гр); 2 — изменение температуры

рамках альтернативного предположения о протекании нетуннельного процесса с разбросом по энергиям активации [16—18].

Таким образом, вся совокупность полученных нами экспериментальных данных (отсутствие непосредственного контакта F_s^+ - и V^- -центров, протекание гибели при температуре жидкого гелия, слабая температурная зависимость ее скорости и типичные кинетические закономерности) показывают, что в области температур $T \leq 77$ К гибель радиационных дефектов осуществляется в процессе их взаимной рекомбинации путем прямого туннельного переноса электрона от поверхностного F_s^+ -центра к V^- -центру, стабилизированному в объеме CaO.

При $T > 77$ К скорость рекомбинации заметно увеличивается, но кинетика процесса в области 100—240 К по-прежнему хорошо описывается уравнением (2) [4, 19]. Это позволяет предположить, что и при указанных температурах рекомбинация протекает по механизму туннельного (но в данном случае температурно-зависимого) переноса электрона. Константу скорости такого переноса в первом приближении можно представить в виде [1, 6]

$$k(R, T) = v(T) \exp(-2R/a) = (v_0 + \sum v_i \exp(-E_a^i/kT)) \exp(-2R/a), \quad (4)$$

где E_a^i — энергия активации i -го канала туннелирования. Определение величины E_a по методике изотермического отжига, предложенной в работе [20], дало значения $6,7 \pm 0,8$ и $10,1 \pm 1,7$ кДж/моль в интервалах 100—140 и 140—240 К соответственно [19].

Туннельная рекомбинация F_s^+ - и V^- -центров в CaO сопровождается интенсивной люминесценцией, спектр которой представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 450 нм. В ходе изотермической и термостимулированной гибели дефектов спектр свечения не изменяется. Накопление полной светосуммы изотермической и термостимулированной люминесценции (ИТЛ и ТСЛ) в зависимости от поглощенной дозы излучения происходит симбатно с накоплением F_s^+ -центров. При напуске кислорода интенсивность ИТЛ быстро и необратимо уменьшается в 4 раза; концентрация F_s^+ -центров спадает при этом в ~ 5 раз, т. е. практически одинаково. В интервале времен 10^2 — $2 \cdot 10^3$ с интенсивность люминесценции при 77 К изменяется по закону

$$I \sim t^{-(1,00 \pm 0,06)}, \quad (5)$$

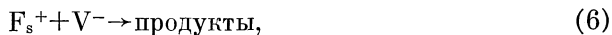
который непосредственно следует из соотношения (2) для кинетики

гибели дефектов в предположении рекомбинационного механизма свечения (так как $I \sim dN/dt$). Интенсивность люминесценции (так же как скорость рекомбинации) возрастает при нагревании образца (рис. 3) [4, 21]. Анализ кривых ТСЛ в рамках модели туннельной люминесценции (методика анализа подробно описана в работе [22]) позволяет еще одним независимым методом найти значения энергии активации E_a туннельной рекомбинации радиационных дефектов в СаО: $E_a = 6,3 \pm 1,2$ и $8,6 \pm 1,2$ кДж/моль в интервалах 85–130 и 130–180 К соответственно [21, 22]. Легко видеть, что значения E_a , полученные двумя независимыми методами, хорошо согласуются друг с другом. Отметим, что данные по изотермическому отжигу и ТСЛ исследуемых дефектов не могут быть непротиворечивым образом описаны в рамках диффузионной модели процесса [4, 19].

Таким образом, совокупность всех экспериментальных данных показывает, что в области 4,2–200 К рекомбинация радиационных дефектов в СаО осуществляется путем прямого туннелирования электрона от поверхностного F_s^+ - к объемному V^- -центру. Оценки расстояния туннелирования R_t и параметров a и ν , характеризующих скорости этого процесса, сделаны в работе [23] путем совместного анализа кинетики переноса и изменения формы линии ЭПР реагентов в ходе их рекомбинации [5]. Показано, что при 77 К расстояние туннелирования за время $t \approx 10^3$ с превышает 30 Å, значение параметра a находится в интервале от 2,5 до 3,8 Å, а ν — от $3 \cdot 10^{10}$ до $1 \cdot 10^6$ с⁻¹ (см. ниже и работу [23]).

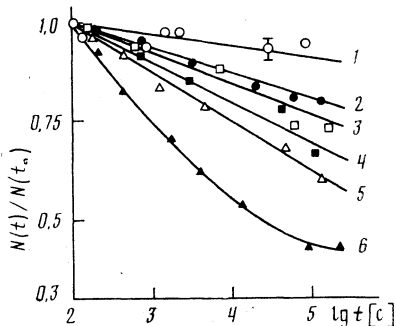
Оксид магния. После γ - и β -облучения образцов MgO в их спектрах ЭПР наблюдаются сигналы поверхностных F_s^+ -центров ($g_{sp} = 2,001$), объемных F^+ -центров ($g_{sp} = 2,004$) и поверхностных V^- -центров ($g_{\perp} = 2,043$) [13, 24–26]. В образцах 1, 2, 2а электронные и дырочные центры, наблюдаемые методом ЭПР, образуются в примерно равных концентрациях (концентрация F_s^+ -центров при этом в 3–10 раз превышает концентрацию F^+ -центров). В образцах 1а с меньшей удельной поверхностью, концентрация дырочных V^- -центров в 2–4 раза превышает концентрацию регистрируемых методом ЭПР электронных центров, причем концентрация объемных электронных центров в 2–4 раза превышает концентрацию поверхностных. Более половины электронных центров не наблюдается в спектрах ЭПР [4, 27].

Концентрация всех парамагнитных радиационных дефектов после окончания облучения медленно убывает во времени в результате взаимной рекомбинации F_s^+ - (F^+ - в образце 1а) и V^- -центров [4, 27]:



Кинетика этих процессов в диапазоне времен 10^2 – 10^6 с при малых поглощенных дозах хорошо описывается уравнением (2), причем величина параметра b зависит от начальной концентрации дефектов (рис. 4). При понижении температуры от 77 до 4,2 К значение параметра $\nu(T)$ в выражении (4) уменьшается менее чем в 100 раз. Такое уменьшение скорости соответствует формальной энергии активации менее 170 Дж/моль, т. е. рекомбинация протекает практически безактивационно. В образце MgO 1а электронный (F^+) центр стабилизирован в объеме, а V^- -центр — на поверхности образца, вследствие чего их непосредственный контакт практически невозможен, и при низких температурах туннельный механизм реакции (6) становится единственно возможным. В образцах 1, 2

Рис. 4. Кинетические кривые гибели F_s^+ -центров в образце MgO 1 при различных начальных концентрациях $N(t_0)$: 1 — $4 \cdot 10^{16}$; 2 — $8 \cdot 10^{16}$; 3 — $2 \cdot 10^{17}$; 4 — $3 \cdot 10^{17}$; 5 — $1 \cdot 10^{18}$; 6 — $1,9 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$



и 2а оба реагента стабилизированы на поверхности, поэтому нами был проведен специальный анализ формы линии ЭПР F_s^+ -центров (см. ниже и работы [4, 5, 22]), который показал, что и в этих образцах к моменту начала регистрации кинетики доноры и акцепторы электрона находятся друг от друга на больших ($\geq 15 \text{ \AA}$) расстояниях.

Скорость туннельной рекомбинации F_s^+ -центров монотонно растет с увеличением их начальной концентрации (рис. 4), что, по-видимому, свидетельствует о перекрытии треков стабилизированных дефектов (F_s^+ - и V^- -центров) уже при средних по объему концентрациях — $(4-10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Отсутствие линейного участка на кривой наклона F_s^+ -центров [4] подтверждает это предположение. При больших дозах облучения ($D > 8 \cdot 10^3 \text{ Гр}$) кинетика туннелирования подчиняется уравнению (3).

Процесс рекомбинации сопровождается интенсивной изотермической и термостимулированной туннельной люминесценцией, спектр которой при 77 К представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 480 нм [4]. Кинетика ИТЛ удовлетворяет уравнению (5). Обработка кривых ТСЛ показала, что в области 77–180 К кинетика процесса может быть описана в предположении о протекании температурно-зависимого туннельного переноса электрона (результаты измерения величины E_a для различных образцов MgO представлены в табл. 2) [4].

Таким образом, невозможность непосредственного контакта реагентов, протекание реакции при 4,2 К, слабая температурная зависимость скорости этого процесса, особенности его кинетики в широком интервале времен, температур и начальных концентраций дефектов свидетельствуют о том, что рекомбинация радиационных дефектов в высокодисперсных образцах MgO при температурах 4,2–180 К осуществляется путем туннельного переноса электрона от F_s^+ (F^+)-центра к находящемуся на большом расстоянии от него V^- -центру. Отметим, что процессы туннельного переноса

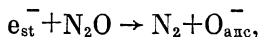
Таблица 2

Энергии активации туннельной рекомбинации F_s^+ (F^+)- и V^- -центров и температурные диапазоны изменения кинетики ТСЛ в различных образцах

Образец	E_a , кДж/моль	T, К
MgO 1	$17,2 \pm 2,8$	90–160
MgO 1a	$4,0 \pm 0,8$	85–190
MgO 2	$4,5 \pm 1,0$	90–110
	$12,5 \pm 2,2$	110–180
MgO 2a	$13,2 \pm 3,0$	110–180

электрона в высокодисперсном оксиде и гидроксиде магния были обнаружены и исследованы также в работах [27–29].

Оксид алюминия. При γ - и β -облучении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в равных концентрациях образуются поверхностные дырочные центры O_s^- ($g_{\text{ср}}=2,010$) и поверхностные электронные центры e_{st}^- , наблюдаемые методом ЭПР. Электронные центры могут быть «проявлены», если в ампулы с образцами добавить закись азота N_2O (методика ее адсорбции описана в работах [4, 30]). При этом происходит реакция



в результате которой интенсивность первоначального сигнала анион-радикалов O_s^- возрастает в ~ 2 раза вследствие идентичности сигналов ЭПР O_s^- и $\text{O}_{\text{адс}}^-$.

В диапазоне 4,2–77 К происходит симбатное уменьшение концентрации электронных и дырочных центров, вызванное их взаимной рекомбинацией [4, 20]:



причем начальные скорости гибели при 4,2 и 77 К отличаются менее чем в 60 раз (рис. 5). Кинетика рекомбинации при малых поглощенных дозах может быть описана уравнением (2). Скорость процесса растет с увеличением начальной концентрации ПМЦ, что так же как в случае с MgO ,

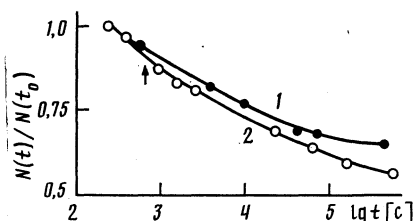


Рис. 5. Кинетика рекомбинации e_{st}^- и O_s^- центров в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 4,2 (1) и 77 К (2)

указывает на негеминальный характер рекомбинации [4]. При больших дозах облучения ($D > 1,2 \cdot 10^4$ Гр) изменение концентрации e_{st}^- и O_s^- центров хорошо описывается уравнением (3). Энергия активации туннельной температурно-зависимой рекомбинации была определена методом изотермического отжига и в интервале 77–340 К оказалась равной $8,4 \pm 0,7$ кДж/моль [20]. Таким образом, процесс (8) может протекать по туннельному механизму не только при низких, но и при сравнительно высоких температурах (заметно превышающих комнатную). Это позволяет предположить, что туннелирование электрона может играть важную роль в протекании достаточно широкого класса радиационно- и фотохимических процессов в дисперсных средах, а также, возможно, каталитических процессов, протекающих по окислительно-восстановительному механизму.

Для получения информации о процессе туннелирования электрона от e_{st}^- к O_s^- центрам на коротких временах нами предложен метод радиационной хемосорбции кислорода [4, 30, 31], с помощью которого установлено, что и при временах $3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ с и малых дозах облучения кинетика рекомбинации также удовлетворительно описывается уравнением (2). Из данных по радиационной хемосорбции оказалось возможным оценить коэффициент прилипания (α) молекул кислорода из газовой фа-

зы к электронному центру e_{st}^- с образованием поверхностного анион-радикала O_2^- : $\kappa=0,1 \div 1$ [4, 30, 31].

Таким образом, изучение кинетики рекомбинации радиационных дефектов в γ - Al_2O_3 , а также радиационной хемосорбции кислорода позволили установить, что в широком диапазоне времен наблюдения (10^{-6} – 10^6 с) и температур (4,2–340 К) туннельный перенос электрона по реакции (6) является основным механизмом процесса гибели парамагнитных радиационных дефектов.

Другие дисперсные системы. После β -облучения образцов силикагеля ($s_{yd}=2,5 \cdot 10^6$ м²/г), гидрооксида магния $Mg(OH)_2$ ($s_{yd}=4,5 \cdot 10^4$ м²/г) и оксида скандия Sc_2O_3 ($s_{yd}=3,5 \cdot 10^4$ м²/г) происходит медленное уменьшение концентрации парамагнитных радиационных дефектов в интервале времен $4 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^6$ с даже при температуре жидкого гелия [4, 32]. Наблюдение в этих образцах химических превращений при столь низкой температуре, по-видимому, свидетельствует о протекании их по туннельному механизму.

ТУННЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА ОТ ОБЪЕМНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКСИДА МАГНИЯ К АДСОРБИРОВАННЫМ МОЛЕКУЛАМ ЗАКИСИ АЗОТА

Все рассмотренные выше реакции туннельного переноса электрона в высокодисперсных диэлектрических оксидах представляют собой процессы перераспределения зарядов либо между двумя поверхностными, либо между поверхностным и объемным радиационными дефектами. Эти дефекты являются собственными локальными электронными состояниями оксидов. Ниже мы рассмотрим проявление туннельных эффектов при взаимодействии радиационных дефектов оксида (F_s^+ -центров MgO) с адсорбированными на его поверхности молекулами акцептора (закиси азота). Такие процессы могут играть важную роль в процессах радиолиза адсорбированных молекул.

Облучение образцов MgO с предварительно адсорбированной N_2O не приводит к образованию новых типов парамагнитных радиационных дефектов; происходит лишь перераспределение концентраций электронных и дырочных центров, зависящее от количества адсорбированной закиси [30]. После окончания облучения наблюдается гибель F_s^+ - и F^+ -центров при 4,2 и 77 К. Ее скорость существенно увеличивается с ростом заполнения поверхности (θ) молекулами акцептора (рис. 6), причем это увеличение не коррелирует с величиной начальной концентрации дырочных V^- -центров. Скорость гибели V^- -центров практически не зависит от количества адсорбированной N_2O [4, 30].

Можно предположить, что увеличение скорости гибели F_s^+ - и F^+ -центров в присутствии N_2O связано с тем, что дополнительно к реакциям их рекомбинации (6) и (7) появляются конкурирующие процессы переноса электрона к адсорбированным молекулам акцептора:



Особенностью реакции (10) является то, что непосредственный контакт молекулы N_2O , адсорбированной на поверхности, и F^+ -центра, стабилизированного в объеме MgO , практически невозможен, и процесс (10) при

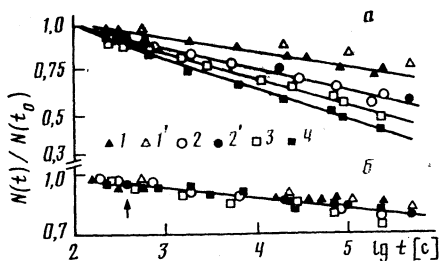


Рис. 6. Кинетические кривые гибели F^+ (а) и V^- -центров (б) в MgO 1а при различных температурах ($1'$, $2'$ — 4, $1-4$ — 77 К) и степенях заполнения поверхности молекулами N_2O ($1,1'$ — 0; $2,2'$ — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,7%)

низкой температуре может осуществляться, по-видимому, только путем прямого туннельного переноса электрона к молекуле акцептора. Действительно, оказалось, что скорость этого процесса практически не зависит от температуры, а кинетика удовлетворительно описывается типичным для туннельных процессов уравнением (2), причем константа b монотонно возрастает с увеличением θ (рис. 6). Оценка расстояния туннелирования за время $t=10^5$ с дает величину, превышающую 15 Å [4, 30].

Гибель объемных V^- -центров (а также анион-радикалов $O_{адс}^-$, имеющих практически одинаковый с ними спектр ЭПР [24, 33]), по-видимому, протекает по реакции с электронными центрами, отличными от F^+ (F_s^+)-центров и не наблюдаемыми методом ЭПР. Кинетические закономерности их гибели при 4,2 и 77 К также указывают на туннельный механизм этого процесса (рис. 6).

Анализ энергетических характеристик процесса (10) позволяет оценить энергию стабилизации $O_{адс}^-$ -радикалов на поверхности ($\sim 6,5-7$ эВ) и предположить возможность их «встраивания» в решетку MgO в результате синхронного электрон-ядерного туннелирования [30]. Такой подход позволяет объяснить как энергетику процесса (9), так и тождественность спектров ЭПР V^- - и $O_{ас}^{\square}$ -центров.

Экспериментальное обнаружение туннельного переноса электрона от локализованных электронных состояний высокодисперсного диэлектрического окисла к молекулам акцептора, адсорбированным на его поверхности, позволяет предположить, что такие реакции могут быть лимитирующей стадией в процессах низкотемпературной адсорбции с образованием заряженных форм адсорбированных молекул. Приведенные экспериментальные данные, а также результаты расчетов [27] показывают, что кинетика адсорбции должна в этом случае следовать уравнению типа уравнения (2). Отметим, что уравнение (2) по своему виду близко к уравнению Рогинского — Зельдовича, описывающему кинетику многих адсорбционных процессов [34].

Обсуждение результатов

Оценка расстояния туннельного переноса электрона. Получение количественных характеристик процесса переноса электрона с участием парамагнитных радиационных дефектов исследованных дисперсных оксидов представляет большой интерес, поскольку, с одной стороны, позволяет в ряде случаев исключить возможность непосредственного контакта реагентов, что является важным аргументом в пользу туннельного механизма переноса [4], а с другой стороны, дает возможность провести оценки роли туннельных процессов в пострадиационных превращениях этих дефектов.

Обычно такими характеристиками являются параметры a и ν , входящие в выражение (1) для скорости туннелирования. Поскольку, однако, эти параметры имеют сложный физический смысл [1, 35, 36], а их значения, определяемые экспериментально, являются, по-видимому, усредненными (см. ниже и работы [1, 36–38]), в качестве количественной характеристики эффективности переноса удобно использовать расстояние туннелирования R_t за время t , связанное со значениями параметров a и ν соотношением

$$R_t = a/2 \ln \nu t. \quad (11)$$

Обычно величины a , ν и R_t определяют из экспериментальных данных по кинетике переноса (ряд возникающих при этом трудностей обсуждается в работах [4, 7, 38]). Значительный интерес представляет оценка указанных величин из независимых от кинетических измерений данных. Ниже описан разработанный нами новый метод оценки расстояния туннелирования, основанный на учете вклада диполь-дипольного взаимодействия парамагнитных реагентов в парах в форму их линии ЭПР [4, 5, 14].

Форму линии ЭПР радикальной пары, состоящей из парамагнитных донора и акцептора электрона (общий электронный спин такой пары $S=1$), рассчитывали по формуле [5]

$$F(\omega, D_0) = \sum_{k=1}^4 \int_0^\pi \sin \theta' d\theta' p_k(\theta', D_0) g[\omega_k(\theta', D_0) - \omega], \quad (12)$$

где ω — частота, D_0 — энергия диполь-дипольного взаимодействия радикалов в паре с расстоянием R , θ' — угол между направлением внешнего магнитного поля и прямой, соединяющей радикалы, $g(\omega)$ — форма индивидуальной линии поглощения, ω_k и p_k — частоты и вероятности четырех возможных переходов с $\Delta S=1$ (аналитические выражения для последних величин взяты из работы [39]).

В случае разброса по расстояниям R между радикалами в паре форму суммарного спектра ЭПР рассчитывали из соотношения

$$F(\omega) = \int F(\omega, D_0) f(D_0) dD_0, \quad (13)$$

где $F(\omega, D_0)$ описывается выражением (12), $f(D_0)$ — функция распределения пар по энергиям диполь-дипольного взаимодействия, связанная с их функцией распределения по расстояниям $f(R)$ соотношением

$$f(D_0) = f(R) dR/dD_0 \sim [R(D_0)] D_0^{-4/3}.$$

Используя выражения (12) и (13), мы провели расчет формы линии ЭПР радикальных пар для ряда модельных функций распределения $f(R)$, наиболее часто используемых в радиационной и фотохимии ($f_1(R) = A \cdot \exp(-R/R_0)$, $f_2(R) = \text{const}$, $f_3(R) = 4\pi R^2 c \cdot \exp(-4\pi R^3 c/3)$ и др.; здесь A , R_0 , c — параметры). Получены диаграммы, описывающие изменение ширины линии между точками максимального наклона ΔH_{pp} в зависимости от вида функции $f(R)$, минимального и максимального расстояний между реагентами и собственной ширины их линии ЭПР ΔH_{pp}^0 [4]. Показано, что к изменению функции распределения наиболее чувствительна форма линии на крыльях, а не ширина линии ΔH_{pp} .

Тщательный анализ формы линии ЭПР был проведен нами для F_s^+ -центров в MgO. Было обнаружено, что в ходе протекания процесса тун-

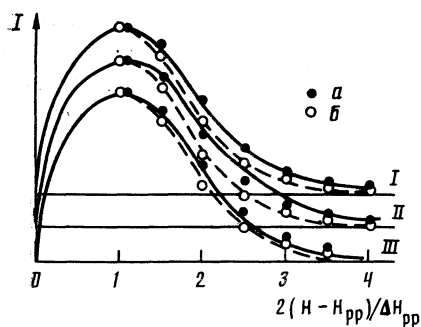


Рис. 7. Линии ЭПР F_s^+ -центров, зарегистрированные в ходе их туннельной рекомбинации с V^- -центрами в MgO 1 при 77 К: a — через $t_1 = 360$ с, b — через $t_2 = 8,7 \cdot 10^5$ с после облучения. Точки — эксперимент, линии — расчет с функцией распределения $f(R_t) = 1/(R_{\max} - R_t)$ и параметрами R_{\max} : I — 35, II — 33, III — 40 Å; R_{t_1} : I — 15, II — 13, III — 20 Å (сплошные линии); R_{t_2} : I — 25, II — 23, III — 30 Å (пунктир). Для всех расчетных кривых $\Delta H_{pp} = 2,9$ Э. Приведена половина первой производной линии поглощения

нельной рекомбинации с увеличением глубины превращения F_s^+ -центров интенсивность их линии ЭПР на крыльях уменьшается сильнее, чем в центральной части спектра (ширина линии между точками максимального наклона ΔH_{pp} при этом практически не изменяется) [5] (рис. 7). Исходя из туннельной природы рекомбинации, наблюдаемые изменения естественно объяснить «выгоранием» в ходе реакции функции распределения по расстояниям в парах F_s^+ - и V^- -центров со стороны малых расстояний (поскольку в первую очередь рекомбинируют пары с малым расстоянием R ; см. соотношение (1)) и соответственно уменьшением вклада от радикальных пар с этими расстояниями в интенсивность на крыльях спектра ЭПР [4, 5].

Полагая, что функция распределения пар F_s^+ - и V^- -центров по расстояниям в произвольный момент времени t близка к прямоугольной

$$f(R_t) = 1/(R_{\max} - R_t),$$

где R_{\max} — параметр, и моделируя с помощью описанной выше методики форму линии ЭПР F_s^+ -центров при различных глубинах превращения, путем варьирования значений параметров R_{\max} и R_t мы добивались наилучшего соответствия экспериментальных и расчетных спектров в ходе всего процесса рекомбинации. Оказалось, что это соответствие достигалось при значениях $R_{\max} = 35$ Å и $R_t = 15$ и 25 Å (при $t = 360$ с и $8,7 \cdot 10^5$ с соответственно) (рис. 7). Такие расстояния туннелирования соответствуют эффективным значениям параметров $a = 2,2$ Å и $v = 1 \cdot 10^4$ с $^{-1}$ [4, 5]. Аналогичным образом было оценено расстояние туннелирования электрона в процессе рекомбинации электронных и дырочных центров в CaO , которое превышало 30 Å за время 10^3 с [4, 5, 14]. Совместное моделирование формы линии ЭПР и кинетики рекомбинации позволило определить приведенную выше область возможных значений параметров a и v [14].

Особенности пострadiaционных туннельных процессов в дисперсных средах. Анализ экспериментальных данных по туннельной гибели радиационных дефектов в дисперсных средах, проведенный нами в предыдущих разделах, базировался в основном на представлениях, развитых ранее для туннельных процессов переноса электрона, протекающих в гомогенных матрицах [1—3, 6, 10—12]. Влияние дисперсной природы среды в первую очередь, по-видимому, может проявляться в особенностях формальной кинетики туннелирования электрона. Как уже отмечалось, кинетические закономерности туннельных процессов существенно зависят от взаимного пространственного расположения реагирующих частиц, поэтому геометрические характеристики дисперсной матрицы, в которой стабилизированы доноры и акцепторы электрона, могут оказывать замет-

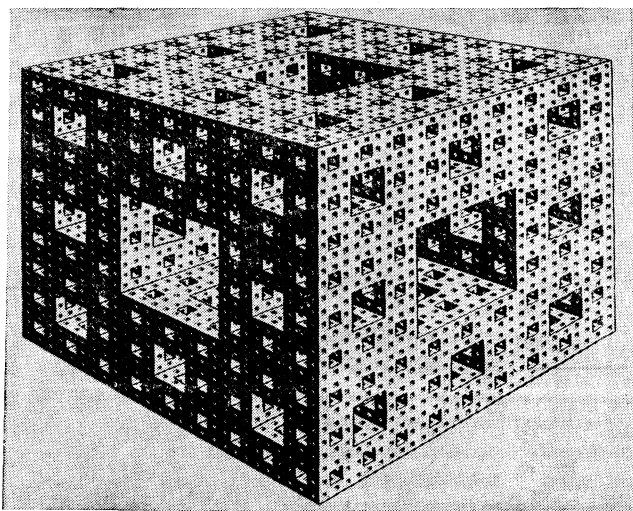


Рис. 8. Одна из фрактальных моделей дисперсного твердого тела (размерность $d=2,7268$) [40]

ное воздействие на кинетику переноса. Нами рассмотрены кинетические закономерности туннельного переноса электрона в рамках регулярной [8, 9] и фрактальной [7] моделей дисперсной среды и проведен анализ полученных аналитических уравнений.

В регулярной модели мы представляли гетерогенную среду как ансамбль монодисперсных частиц сферической формы и рассматривали перенос электрона от донора, стабилизированного на поверхности, к акцепторам, расположенным в объеме (на поверхности) сферы. Рассмотрены случаи: а) на сфере расположены n акцепторов ($n \geq 1$); б) объемная (поверхностная) концентрация акцепторов равна N_a . Оказалось, что во всех рассмотренных случаях концентрация реагентов описывается полиномом от логарифма времени наблюдения, а скорость процесса зависит не только от параметров ν , a и N_a , но и от радиуса дисперсной частицы r_0 [8, 9]. Отметим, что область практического применения регулярной модели, по-видимому, весьма ограничена, поскольку в ее основу положены достаточно сильные предположения (монодисперсность и сферическая форма частиц), редко выполняемые в реальных высокодисперсных средах.

Более универсальная модель дисперсной среды, базирующаяся на понятиях фрактальной геометрии [40], предложена и экспериментально обоснована в работах [41, 42]. В рамках этой модели полагают, что шероховатые поверхности высокодисперсных твердых тел обладают свойством самоподобия и при некоторых условиях могут быть представлены (в математическом смысле) как объекты с дробной (фрактальной) размерностью d ($2 \leq d \leq 3$). Пример такого объекта представлен на рис. 8, взят из работы [40]. Нами были получены аналитические уравнения для кинетики туннельного переноса электрона между неподвижными донорами и акцепторами (с концентрациями N_d и N_a), равномерно распределенными в среде с произвольной фрактальной размерностью d [7]. Рассмотрены случаи, когда $N_d = N_a$ и $N_d \ll N_a$. Для иллюстрации ниже приве-

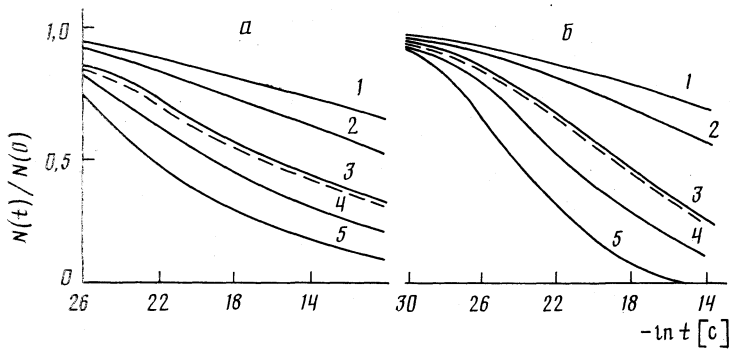


Рис. 9. Кинетические кривые гибели доноров при различных значениях фрактальной размерности среды d (1 — 2; 2 — 2,2; 3 — 2,5; 4 — 2,7; 5 — 3), рассчитанные при постоянных значениях параметров $a^d N_a^d(0) = 1 \cdot 10^{-3}$ и $\ln \nu = 35$ для случаев $N_d = N_a$ (а) и $N_d \ll N_a$ (б)

дено полученное в ходе такого рассмотрения уравнение для изменения концентрации доноров в случае $N_d \ll N_a$ [7]

$$N_d(t)/N_d(0) = \exp \left\{ - \left[\Gamma(1/2)^d a^d N_a^d(0) / \Gamma(1+d/2) 2^d \right] \ln^d \nu t \right\}, \quad (14)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция, $N_a^d(0)$ — начальная d -мерная концентрация акцепторов. Легко видеть, что приведенное ранее уравнение (3) является частным случаем уравнения (14) при $d=3$. Отметим, что уравнение типа (14) может быть использовано и для описания кинетики переноса энергии электронного возбуждения по обменно-резонансному механизму в дисперсных средах, т. е. процесса, также представляющего определенный интерес для радиационной химии гетерогенных систем.

Результаты численного моделирования кинетических кривых гибели в среде с различной размерностью d , представленные на рис. 9, показывают, что величина d может существенно влиять на кинетику туннелирования в обоих рассмотренных случаях. Однако использование полученных обобщенных уравнений для определения количественных характеристик переноса возможно лишь в случае, если излучаемый дисперсный объект обладает фрактальными свойствами в исследуемом диапазоне расстояний переноса и из независимых данных известны величина его размерности d и концентрации N_a^d . Разработка экспериментальных методов корректного измерения этих величин является в настоящее время важной задачей химической физики дисперсных сред. Обычно величина d для исследуемых образцов бывает неизвестна, и обработку кинетических кривых проводят в предположении о гомогенном расположении реагентов в трехмерном пространстве. В работе [7] проведен анализ погрешностей в нахождении параметров ν и a , связанных с заменой истинных значений d на целочисленное $d=3$.

При количественном определении параметров ν и a в дисперсных средах необходимо также учитывать возможность существования широких распределений по значениям этих величин (с функциями распределения $\psi(\nu)$ и $\varphi(a)$), обусловленных, например, разбросом в энергиях стабилизации радиационных дефектов, анизотропией барьера для туннелирования (поскольку часть пути электрон проходит через свободное пространство пор, а часть — через конденсированную среду) и т. д. Анализ кинетических

тики туннелирования при наличии таких распределений, проведенный в работе [38], показал, что в этом случае получаемые из кинетических кривых значения параметров ν и a являются эффективными и определяются характером распределения $\psi(\nu)$ и $\varphi(a)$.

Следует отметить, что определенные нами значения параметров a и R_t оказались несколько больше, чем их типичные значения, измеренные в низкотемпературных стеклах [4, 6]. Возможно, это связано с уменьшением эффективной массы туннелирующего электрона в кристаллической матрице исследуемых оксидов. С другой стороны, в высокодисперсных диэлектриках увеличение значения a может быть обусловлено сужением потенциального барьера для туннелирования электрона вследствие роста электростатического притяжения реагентов из-за наличия в образцах пор с существенно меньшей, чем в объеме матрицы, диэлектрической проницаемостью [4, 43].

Как следует из приведенных данных, пострадиационные процессы гибели радиационных дефектов в высокодисперсных диэлектрических оксидах различного состава (MgO , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Sc_2O_3) могут протекать по механизму прямого туннельного переноса электрона на большие расстояния. Обнаруженные и изученные процессы включают как реакции переноса электрона между поверхностными электронными и дырочными центрами окислов, так и между поверхностными и объемными дефектами, а также реакции переноса электрона от объемных электронных центров к молекулам акцептора, адсорбированным на поверхности окисла.

Исследование кинетических закономерностей этих реакций в широком интервале времен и температур, включая температуру жидкого гелия, показало, что существует температурно-зависимый и температурно-независимый каналы гибели дефектов. При этом значения энергии активации E_a температурно-зависимого туннельного канала гибели лежат в интервале 4–17 кДж/моль.

На основе совместного использования результатов численного моделирования формы спектров ЭПР исследуемых радиационных дефектов и кинетики их рекомбинации найдены значения параметров ν и a , определяющих скорость туннелирования, а также расстояния переноса. В изученных системах при 77 К расстояния туннельного переноса электрона за время $t \approx 10^3$ с для различных реакций изменяется от 15 до 35 Å, при комнатной температуре оно может достигать 40–60 Å.

Получены аналитические уравнения, описывающие кинетику туннельной гибели радиационных дефектов: а) в рамках фрактальной модели дисперсной среды, б) в предположении о сферической форме частиц дисперсной матрицы.

Отметим в заключение, что процессы туннельной рекомбинации могут служить основной причиной существования предельной концентрации радиационных дефектов, которую удается «накопить» при воздействии ионизирующего излучения на дисперсную среду. Действительно, предельные значения средних концентраций дефектов составляют обычно $(1-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³, что соответствует средним расстояниям между дефектами 30–60 Å, близким к типичным значениям расстояния туннелирования электрона, оцененным выше.

Протекание туннельных процессов позволяет проводить химические превращения в гетерогенных средах в условиях, когда реагенты разделены пространственно и не могут находиться в непосредственном контакте. Это открывает качественно новые возможности в реализации окислитель-

но-восстановительных реакций. Классическим примером процесса в микрогетерогенных системах, высокая эффективность которого в значительной мере обусловлена возможностью туннельного переноса электрона на большие расстояния, является преобразование световой энергии в химическую при фотосинтезе в растениях и бактериях. Результаты, приведенные в данной работе, позволяют полагать, что туннельные процессы могут играть важную роль в радиационных и пострadiационных, а также фотокаталитических процессах в гетерогенных средах небиологического происхождения.

Список литературы

1. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985.
2. Tunneling in biological systems/Ed. by V. Chance e. a. N. Y.: Acad. Press, 1979.
3. Гольдманский В. И., Трахтенберг Л. И. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1984.
4. Аристов Ю. И. Изучение туннельных реакций переноса электрона на поверхности и в объеме высокодисперсных диэлектрических оксидов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1984. 172 с.
5. Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Замараев К. И. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 12. С. 1616.
6. Zamaraev K. I., Khairutdinov R. F. // Chem. Rev. (Sov. Sci. Rev., Sec. B). 1980. V. 2. P. 357.
7. Kutsovskii Ya. E., Aristov Yu. I., Parmon V. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 39. № 2. P. 425.
8. Аристов Ю. И., Пармон В. Н. // Тр. 9 Всесоюз. конф. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Алма-Ата: КазГУ, 1986. С. 142.
9. Аристов Ю. И., Пармон В. Н. // Тр. 5 Всесоюз. совещ. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово: КемГУ, 1990. Т. 1. С. 98.
10. Inokuti M., Hirayama F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1978.
11. Tachiya M., Mozumder A. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 28. № 1. С. 87.
12. Гайлигис А. А. // Уч. записки Латв. ун-та. 1975. Т. 234. С. 42.
13. Nelson R. L., Tench A. J., Harmsworth B. J. // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. № 534. Pt. 6. P. 1427.
14. Aristov Yu. I., Parmon V. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 27. № 2. P. 259.
15. Пармон В. Н., Хайрутдинов Р. Ф., Замараев К. И. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 2572.
16. Радциг В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 18А. № 9. С. 1899.
17. Hamill W. H., Funabashi K. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 12. P. 5523.
18. Buxton G. V., Kemsley K. G. // Radiat. Phys. Chem. 1979. V. 13. № 5-6. P. 151.
19. Aristov Yu. I., Parmon V. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 27. № 2. P. 269.
20. Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Замараев К. И. // Международная конф. по гетерогенному катализу: Тез. докл. Варна, 1979. С. 277.
21. Aristov Yu. I., Fiksel A. I., Parmon V. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. № 1. P. 159.
22. Fiksel A. I., Aristov Yu. I., Parmon V. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 88. № 1. P. 283.
23. Aristov Yu. I., Parmon V. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 27. № 2. P. 259.
24. Nelson R. L., Tench A. J. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 9. P. 140.
25. Naccache C., Che M. // Proc. 5th Int. Cong. on Catal. Miami Beach, 1972. V. 2. P. 1389.
26. Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Замараев К. И. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 9. С. 1233.
27. Сагун В. П., Руфов Ю. Н., Александров И. В. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 441.
28. Спицын В. И., Барсова Л. И., Юрик Т. К. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 393.
29. Leszczynski R., Wysocki S., Sugier H. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1981. V. 46. № 1-2. P. 27.
30. Aristov Yu. I., Volkov A. I., Parmon V. N., Zamaraev K. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. № 3-4. P. 329.
31. Аристов Ю. И., Пармон В. Н. // Тр. 3 Всесоюз. совещ. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово: КемГУ, 1984. Т. 1. С. 62.
32. Танашев Ю. Ю., Аристов Ю. И., Пармон В. Н. // Там же. Т. 2. С. 203.

33. *Williamson W. B., Lunsford J. H., Naccache C.* // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 9. № 1. P. 33.
34. *Рогинский С. З.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1979. 416 с.
35. *Jortner J.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 12. P. 4860.
36. *Doktorov A. B., Khairutdinov R. F., Zamaraev K. I.* // Chem. Phys. 1981. V. 61. P. 351.
37. *Alexandrov I. V., Khairutdinov R. F., Zamaraev K. I.* // Ibid. 1978. V. 32. P. 123.
38. *Fiksel A. I., Zhdanov V. P., Parmon V. N.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 467.
39. *Parmon V. N., Kokorin A. I., Zhidomirov G. M.* // J. Magn. Res. 1977. V. 28. P. 339.
40. *Mandelbrot B.* Fractal geometry of nature. San Francisco: W. H. Freeman and Co., 1982. 468 p.
41. *Avnir D., Pfeifer P.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3558.
42. *Avnir D., Farin D., Pfeifer P.* // Nature. 1984. V. 308. P. 261.
43. *Михайлов А. И.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 1. С. 136.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск

УДК 541.15+541.124

© 1991 г.

*Танашев Ю. Ю., Проконьев С. И., Аристов Ю. И.,
Пармон В. Н.*

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Исследованы закономерности протекания паровой конверсии метана, метанола и разложения аммиака в присутствии промышленных катализаторов, облучаемых пучком ускоренных электронов. Установлено, что выход водорода во всех трех реакциях возрастает с увеличением мощности поглощенной дозы и достигает 100–150 молекул на 100 эВ, при этом энергонапряженность преобразования энергии излучения в химическую энергию достигает 50–90 Вт/см³ катализатора. Показано, что основной вклад в скорость образования продуктов обусловлен термическим каналом действия излучения. Изучены зависимости энергонапряженности процесса радиационно-термокаталитического преобразования энергии электронного излучения от мощности энерговыделения, глубины превращения ключевого реагента и ряда других факторов.

В последнее время наблюдается значительный интерес к использованию источников интенсивного ионизирующего излучения (атомных реакторов, ускорителей электронов) в химической технологии, в том числе для преобразования энергии излучения в энергию химического топлива [1–3]. В связи с этим актуальным представляется исследование протекания эндотермических каталитических процессов в поле ионизирующего излучения высокой плотности, при которой возможен значительный разогрев облучаемого катализатора за счет диссипации в его объеме энергии ионизирующего излучения. Если излучение нагревает реакционную среду до температуры, при которой равновесие эндотермической реакции сдвинуто в сторону образования энергоемких продуктов (температуру сдвига равновесия T^* можно оценить из соотношения: $T^* \approx \Delta H_{298}^\circ /$

$/\Delta S_{298}^\circ$, где ΔH_{298}° и ΔS_{298}° — изменения стандартных энтальпии и энтропии в ходе химического превращения [4]), можно ожидать, что наряду с обычным радиационно-химическим каналом существенный вклад в образование продуктов эндотермической реакции будет вносить также термическое действие излучения. При этом высокую скорость образования целевых продуктов по термическому каналу можно получить, по-видимому, при радиационном разогреве катализаторов, высокоактивных при проведении эндотермического процесса в обычных условиях в отсутствие излучения. Величина радиационно-химического выхода целевого продукта при радиационном разогреве катализатора, очевидно, не отражает специфику радиационно-химического действия излучения и носит в значительной мере формальный характер, будучи зависимой в основном от

тепловых потерь облучаемой системы. Поэтому в данном случае для охарактеризования эффективности химического действия излучения целесообразно использовать такой параметр, как энергонапряженность процесса ξ . Величину ξ можно определить как энергию, запасаемую в химической форме в единицу времени в единице объема катализатора [5].

Основная цель настоящей работы — экспериментальное исследование закономерностей протекания эндотермической каталитической реакции паровой конверсии метана

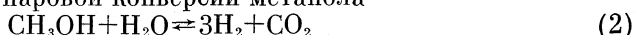


в поле мощного электронного излучения, а также оценка вклада радиационного и термического каналов в общую скорость реакции. Выбор данной реакции был обусловлен ее перспективными (для процессов преобразования и хранения энергии) термодинамическими характеристиками

($T^* \approx 960 \text{ K}$, $\Delta H_{298}^\circ = 206 \text{ кДж/моль}$) и существованием высокоактивных,

в том числе промышленных катализаторов конверсии. Кроме того, известен большой объем данных по кинетике и механизму реакции (1) в присутствии различных катализаторов в традиционных (в отсутствие излучения) условиях [6, 7], а также по радиолизу смесей, содержащих H_2 , CH_4 , CO , CO_2 и H_2O , в газовой фазе [8–10] и в присутствии неорганических добавок [11].

Ряд экспериментов был проведен с использованием эндотермических каталитических реакций паровой конверсии метанола



($T^* \approx 320 \text{ K}$, $\Delta H_{298}^\circ = 50 \text{ кДж/моль}$) и разложения аммиака



($T^* \approx 470 \text{ K}$, $\Delta H_{298}^\circ = 46 \text{ кДж/моль}$).

Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки для исследования протекания эндотермических процессов при облучении катализатора ускоренными электронами представлена на рис. 1. Реакции проводили в цилиндрическом каталитическом микрореакторе проточного типа, выполненном из стали марки 12Х18Н10Т; диаметр и длину реактора варьировали от 10 до 18 и от 15 до 25 мм соответственно. Источником излучения служил линейный ускоритель электронов типа У-12М (энергия электронов $E_0 = 3 \text{ МэВ}$, сечение пучка $\sigma \approx 1 \text{ см}^2$, средний ток $I = 5 \div 70 \text{ мкА}$ [12]). Ввод электронного пучка осуществляли через «окно» из стальной фольги (толщиной 300 мкм) на торцевой части реактора со стороны подачи исходной реакционной смеси. Для регистрации температуры в слое катализатора использовали хромель-алюмелевые термопары. Исходные реагенты предварительно подогревали до 800–900 К. Состав продуктов радиолиза измеряли хроматографически. Паровую конверсию метана проводили с использованием промышленных катализаторов К-3, ГИАП-16, ГИАП-3-6Н, ТН-2 (фракция 0,5–1,0 мм) [13] в отсутствие их внешнего нагрева. Для проведения реакций (2) и (3) кроме К-3 использовали также катализаторы СНМ-4 и СА-1 соответственно. Катализаторы паровой конверсии метана (кроме К-3) предварительно восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при 973 К. Изменения активности исследованных катализаторов за время воздействия на них интенсивного ионизирующего излучения (обычно 3–4 ч, в отдельных случаях до 10 ч) не обнаружено. Величину падающей мощности излучения $W_{\text{пад}}$ измеряли калориметрическим методом [14]. Средняя объемная мощность энерговыделения \bar{w} в слое облучаемого катализатора при полной загрузке реактора составляла 5–130 Вт/см³, что соответствует мощности поглощенной дозы $D = 7 \div 200 \text{ кГр/с}$. Выход водорода G и энергонапряженность процесса ξ определяли с погрешностью не более 20%. Энергонапряженность рассчиты-

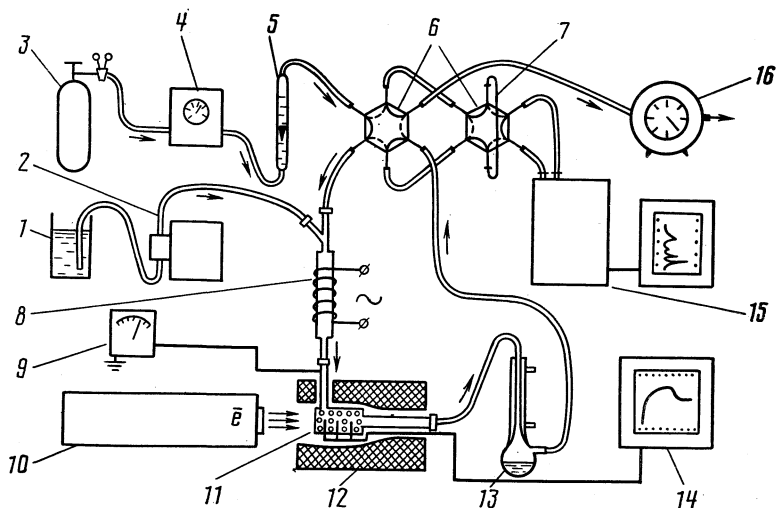


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – сосуд с водой (метанолом), 2 – насос для подачи жидкости, 3 – баллон с метаном (или аммиаком), 4 – блок дозировки газов, 5 – измеритель расхода газа, 6 – переключатели потоков, 7 – петли для отбора газовой пробы на анализ, 8 – испаритель-смеситель, 9 – гальванометр для измерения среднего тока пучка электронов, 10 – ускоритель электронов, 11 – каталитический реактор с термопарами, 12 – теплоизоляция, 13 – осушитель газовой смеси, 14 – самописец для регистрации поля температур в реакторе, 15 – хроматограф ЛХМ-8МД, 16 – измеритель объемного расхода сухой смеси на выходе реактора

вали через изменение энтальпии реакционной смеси ΔH в единицу времени ($\xi = \Delta H/V$, V – объем катализатора), используя термодинамические параметры из справочника [15].

Обсуждение результатов

Нами изучалось влияние мощности энерговыделения в слое катализатора, глубины превращения ключевого реагента, природы катализатора и состава исходной реакционной смеси на энергонапряженность радиационно-термокаталитического процесса. Следует отметить, что важной особенностью каталитического реактора являлась его неизотермичность в процессе облучения, обусловленная неравномерным поглощением энергии электронов по объему катализатора. В отсутствие реакционной смеси максимальная температура в реакторе при токе пучка 50 мкА достигала 1500 К. При подаче смеси «пар+метан» в присутствии катализатора происходило значительное (на 300–600 К) снижение температуры в реакторе за счет расходования энергии излучения на протекание эндотермического процесса (1). При этом наблюдали существенное снижение разности между максимальной и минимальной температурами в слое. Состав конвертированного газа, содержащего H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , в условиях наших экспериментов качественно и количественно был близок к получаемому в обычных термических условиях [6], что свидетельствует в пользу образования продуктов в основном по термическому каналу радиолитического процесса. Эксперименты показали, что формальный радиационно-химический выход водорода G для всех трех реакций возрастает при увеличении мощности поглощенной дозы излучения D и достигает 100–150 молекул на 100 эВ поглощенной энергии [16]. Столь высокие значения вы-

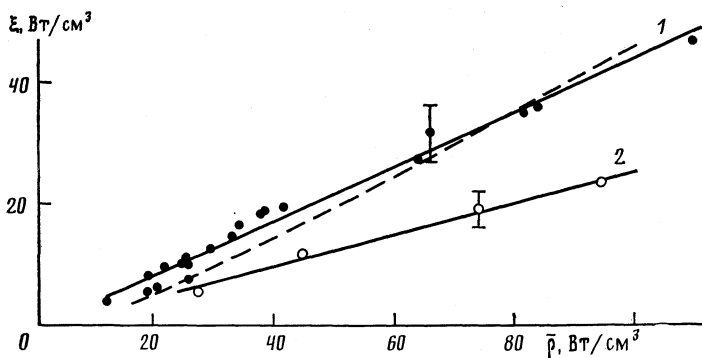


Рис. 2. Экспериментальные зависимости энергонапряженности ξ процесса (1) от средней по объему реактора мощности энерговыделения $\bar{\rho}$: 1 – катализатор К-3, 2 – катализатор ГИАП-3-6Н ($m = \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2,0 \pm 0,2$, $x = 0,5 \pm 0,1$); пунктир – расчетная зависимость $\xi(\bar{\rho})$ для катализатора К-3

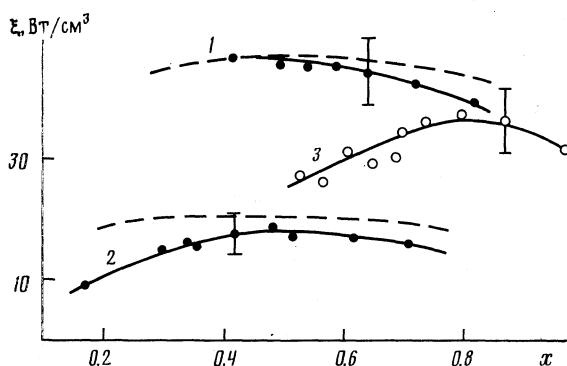


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные (пунктир) зависимости энергонапряженности преобразования ξ от глубины превращения x : 1 – реакция (1), катализатор К-3, $m = 2,0 \pm 0,2$, $\bar{\rho} = 110 \text{ Вт/см}^3$; 2 – то же, при $\bar{\rho} = 38 \text{ Вт/см}^3$; 3 – реакция (2), катализатор СНМ-4, $\bar{\rho} = 110 \text{ Вт/см}^3$, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1,0$

хода и его зависимость от мощности дозы также указывают на термический механизм действия излучения.

Исследование зависимости энергонапряженности преобразования ξ от средней по объему реактора мощности энерговыделения $\bar{\rho}$ показало, что величина ξ в случае реакции (1) приблизительно пропорциональна $\bar{\rho}$ во всем исследованном интервале изменения последней (рис. 2). Зависимость $\xi(\bar{\rho})$ хорошо аппроксимируется выражением

$$\xi \approx A(\bar{\rho} - \rho_0). \quad (4)$$

Значения параметров A и ρ_0 для катализатора К-3, наиболее активного в реакции, составляют $0,45 \pm 0,10$ и $\sim 1,4 \text{ Вт/см}^3$ соответственно. В случае реакций (2) и (3) также наблюдали линейный рост энергонапряженности преобразования с увеличением интенсивности излучения. Соотношение (4) указывает на существование «пороговой» мощности энерговыделения ρ^* , выше которой происходит быстрый рост скорости реакции и зависимость $\xi(\bar{\rho})$ становится близка к линейной, что типично для термо-радиационных процессов [17].

Некоторые экспериментальные значения формального радиационно-химического выхода водорода G (H_2), молек/100 эВ, и скорости его образования ω_H , а также энергонапряженности ξ термокаталитического преобразования энергии ускоренных электронов в химическую энергию

Катализатор	$\bar{\rho}$, Вт/см ³	x	$G(H_2)$	$\omega_H \cdot 10^{-4}$, ч ⁻¹	ξ , Вт/см ³
Реакция (1)					
ТН-2	90	0,65	48	3,9	27
К-3	110	0,43	73	7,5	47
ГИАП-3-6Н	110	0,42	40	3,4	23
ГИАП-16	110	0,39	37	1,9	13
Реакция (2)					
К-3	64	0,66	109	6,4	22
СНМ-4	90	0,72	150	12	44
Реакция (3)					
К-3	110	0,77	100	10	36
СА-1	110	0,87	67	12	43
К-3	200	0,60	138	25	89

Примечание. Реакцию (1) проводили при $H_2O : CH_4 = 2,0 \pm 0,5$, реакцию (2) — при $CH_3OH : H_2O = 1,0$ (К-3) и 2,0 (СНМ-4).

Экспериментальные зависимости энергонапряженности преобразования от глубины превращения x ключевого реагента (метана, метанола или аммиака) при постоянной величине падающей мощности для всех трех реакций имеют пологий максимум (рис. 3). Это связано, по-видимому, как с неизотермическим характером процесса, так и с уменьшением эффективной скорости реакции при ее приближении к термодинамическому равновесию. Глубина превращения x_{\max} , при которой достигается максимальная энергонапряженность, зависит от природы энергозапасяющего каталитического процесса и составляет для реакций (1)–(3) соответственно $\sim 0,4 \div 0,6$ (катализатор К-3), $0,6 \div 0,8$ (СНМ-4) и $0,4 \div 0,6$ (К-3) при $\bar{\rho} = 70 \div 110$ Вт/см³.

Эксперименты показали, что на величину энергонапряженности процесса (1) существенное влияние оказывает соотношение парциальных давлений исходных реагентов $m = H_2O : CH_4$. Уменьшение m от 3,5 до 1 приводит к возрастанию энергонапряженности более чем в 1,5 раза. При этом обнаружено, что процессы отложения свободного углерода на поверхности катализатора К-3 протекают с заметной скоростью лишь в случае $m < 1,5$. По-видимому, это обусловлено уменьшением скорости коксообразования при интенсивном теплоподводе в слой катализатора [18].

В таблице представлены некоторые характеристики процесса преобразования энергии ускоренных электронов, полученные для исследованных в работе катализаторов. Обнаружена корреляция между энергонапряженностью преобразования энергии электронного излучения и активностью использованных катализаторов реакции (1), измеренной в условиях их нагрева путем теплопередачи через внешнюю стенку реактора (в отсутствие излучения) [5]. Наличие такой корреляции служит дополнительным аргументом в пользу того, что в рассматриваемой системе наиболее вероятным каналом протекания процесса (1) является термический канал.

Предположение о протекании реакции (1) по термическому каналу было заложено в основу описанной в работе [19] математической модели каталитического преобразования энергии ионизирующего излучения высокой плотности в реакторе идеального вытеснения, учитывающей неизотермичность реактора. Рассчитанные с использованием данной модели зависимости $\xi(\bar{\rho})$ и $\xi(x)$ для катализатора К-3 оказались близки к экспериментальным (см. рис. 2 и 3), что также можно рассматривать как подтверждение протекания паровой конверсии метана преимущественно по термическому каналу.

Таким образом, полученные нами данные демонстрируют возможность эффективного (с энергонапряженностью процесса $\sim 50-100$ Вт/см³) преобразования энергии ионизирующего излучения высокой плотности в энергию химического топлива. Эти данные могут быть использованы для разработки радиационно-термокаталитических преобразователей энергии, в частности, устройств для прямого преобразования атомной энергии в химическую, а также радиационно-каталитических технологий получения водорода.

Список литературы

1. Легасов В. А., Пономарев-Степной Н. Н., Проценко А. Н. и др. // Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 1. М.: Атомиздат, 1978. С. 11.
2. Абрамян Е. А. Промышленные ускорители электронов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 249 с.
3. Дзангиев Б. Г., Ермаков А. Н., Житомирский Б. М. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерная техника и технология. 1989. Вып. 1. С. 14.
4. Замираев К. И., Пармон В. Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Новосибирск: Наука, 1985. С. 7.
5. Aristov Yu. I., Bobrova I. I., Bobrov N. N., Parmon V. N. // Proc. 7th World Hydrogen Energy Conference. Moscow, 25 Sept. 1988. P. 1079.
6. Справочник азотчика. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1986. 512 с.
7. Назаров Э. К., Дубяга Н. А., Семенова Л. В., Ивановский А. Ф. // Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 7. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 3.
8. Arai H., Nagai S., Hatada M. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 17. P. 211.
9. Arai H., Nagai S., Hatada M. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1982. V. 131. P. 69.
10. Sugimoto S., Nishii M., Sugiura T. // Radiat. Phys. Chem. 1984. V. 24. P. 567.
11. Shimizu Y., Nagai S. // Ibid. 1989. V. 33. P. 567.
12. Богомолов А. С., Закутов Е. М., Шеболаев И. В., Черноусов Ю. Д. // Приборы и техника эксперимента. 1983. № 2. С. 210.
13. Катализаторы азотной промышленности. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. 32 с.
14. Попов В. Н., Житомирский Б. М., Ермаков А. Н. и др. // Атомная энергия. 1986. Т. 61. № 1. С. 61.
15. Краткий справочник физико-химических величин. 7-е изд. испр. / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.
16. Танашев Ю. Ю., Прокопьев С. И., Аристов Ю. И., Пармон В. Н. // Тез. докл. 5 Всесоюз. совещ. по радиационным гетерогенным процессам. Кемерово, 1990. Ч. 2. С. 164.
17. Ермаков А. Н., Житомирский Б. М., Попов В. Н., Дзангиев Б. Г. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 2. С. 132.
18. Мостинский И. Л., Игумнов В. С., Визель Я. М., Зырянов С. И. // Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 8. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 220.
19. Прокопьев С. И., Аристов Ю. И., Пармон В. Н. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерная техника и технология. 1989. Вып. 1. С. 77.

Академия наук СССР
Сибирское отделение
Институт катализа
Новосибирск

УДК 541.14 : 537.311.33

© 1991 г.

Иванов Ф. И., Урбан Н. А.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОИНДУЦИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЗИДА СВИНЦА

На примере нитевидных кристаллов (НК) β -PbN₆ показано, что фотохимия процессов разложения в значительной степени определяется характером распределения заряда в приповерхностном слое и объеме кристалла, исследованного методами декорирования. Установлено, что наличие или отсутствие зарядовой гетерогенности объясняет размерные эффекты и зависимость разложения от интенсивности света. Исследована кинетика роста зародышей металлического свинца различного диаметра и показано, что рост больших зародышей свинца, сопровождающийся растрескиванием прилегающей к зародышу области НК, происходит не только за счет коалесценции малых, но и при участии междоузельных ионов свинца, постоянно образующихся при диссипации энергии химической реакции 10 эВ.

Изучение свойств азидов тяжелых металлов стимулируется в настоящее время не только важностью их как энергетических соединений [1], но и как перспективных материалов, в связи с обнаруженным в нитевидных кристаллах (НК) β -PbN₆ фотомеханическим эффектом [2] для нетрадиционных форм записи и хранения информации методами волоконной оптоэлектроники.

Важным для понимания механизма индуцируемых твердофазных превращений азидов тяжелых металлов (АТМ) при различных видах воздействия, а также процессов, приводящих к инициированию детонации в них, является характер распределения заряда в приповерхностном слое и объеме кристалла. В настоящее время, несмотря на определенные успехи в исследовании зарядовых состояний в АТМ методами декорирования и привлечения полученных результатов для объяснения их высокой чувствительности к ударам малой интенсивности [3], вопросы влияния зарядовых состояний на фотоиндуцируемые превращения остаются открытыми. Это прежде всего касается экстремального характера распределения твердого и газообразного продуктов разложения, механизма фотомеханического изгиба [2], а также размерных эффектов, наблюдаемых в нитевидных кристаллах азидов.

В качестве объектов исследования были выбраны нитевидные кристаллы азиды свинца, выращенные по методике [4] и представляющие собой оптически прозрачные висеры прямоугольного сечения (50×10 мкм) и длиной до 2 см. Плотность дислокационных ямок травления не превышала 40–50 на НК.

В работах [5, 6] по электрополевому разложению и инициированию детонации было показано, что электрическое поле, прикладываемое к кристаллам АТМ, распределяется неравномерно. Максимальное его усиление наблюдается в приэлектродных слоях и на дислокационных полосах

скольжения, определяя тем самым локализацию процессов, связанных с электрополевым разложением и детонацией. Тожественность областей локального усиления внешнего электрического поля с доменами сильного поля (ДСП) нами было доказано экспериментально независимыми измерениями сдвига края полосы собственного поглощения (эффекта Келдыша — Франца) и использованием методов декорирования аналогично [7].

Развитие методик декорирования и электронной микроскопии, применительно к НК АТМ, включающих декорирование золотом, хлористым серебром и получение реплик с поверхности, впервые позволили визуализировать сложные элементы электрического микро- и макрорельефа их поверхности и проанализировать связь электрического рельефа поверхности с полями упругих напряжений у дислокаций или в области полос скольжения, а также выявить существование продольной доменной структуры (рис. 1). При макроскопическом рассмотрении кристаллы АТМ представляются образованиями из электрически заряженных микродоменов [3]. Светлые отдекорированные области на фотографии соответствуют положительному пространственно-закрепленному заряду, темные — отрицательному. Таким образом, даже в отсутствие внешнего электрического поля НК β -PbN₆, как и других АТМ, представляет собой систему электрически заряженных доменов и является по совокупности признаков сегнетоэлектриком [8]. Оценка заряда по плотности центров декорирования составила 10^{12} — 10^{14} м⁻², что соответствует напряженности поля на границе разноименных областей 10^7 — 10^9 В/м, т. е. в НК АТМ уже при кристаллизации создаются условия, облегчающие не только разделение в области доменной границы электронно-дырочной пары, возникающей при поглощении света с длиной волны 365 нм, но и для ионизации решетки по механизму лавинно-химического эффекта [6].

Исследуя и сопоставляя топографию и морфологию твердых (металлический свинец) и газообразных продуктов фотохимического разложения (ФХР) с характером распределения закрепленного заряда (доменной структурой), установили, что зародыши свинца, формирующиеся в области положительного пространственного заряда и распределенные по объему и поверхности экстремально (рис. 2), бывают двух типов. Одно из рассматриваемых образований металлического свинца (идентификация проводилась методом электронной микродифракции) представляет собой плоские зародыши в виде островков, послойно распределенных на глубине $1,5 \div 2$ мкм [9], т. е. в области границы продольного домена. Второй тип зародышей имеет форму глобул, вытянутых в направлении (100) [9], и образуется, как правило, вблизи дислокаций в областях с избыточным положительным зарядом, выявляемым декорированием. При увеличении размеров зародышей свинца и достижении ими 0,2—1,3 мкм образуются микротрещины, зарождающиеся в примыкающей к зародышу области пластичности НК β -PbN₆. Топография распределения газообразного продукта (азота) в матрице НК β -PbN₆ также имеет экстремальный характер (рис. 2), причем при послойном травлении на клин наблюдается два экстремума по толщине кристалла, отстоящие от грани (100) на 1,5—2 мкм и совпадающие с областью распределения плоских зародышей металлического свинца и с границей доменных стенок продольного домена, наблюдаемого в НК β -PbN₆ толщиной более 3—4 мкм [8] на грани (001) (рис. 1) методом декорирования золотом. Таким образом, местоположение доменной стенки, представляющей резкий гетеропереход P — P⁺-шипа, в точности совпадает с областями максимального выделения твердого и газообразного продуктов ФХР.

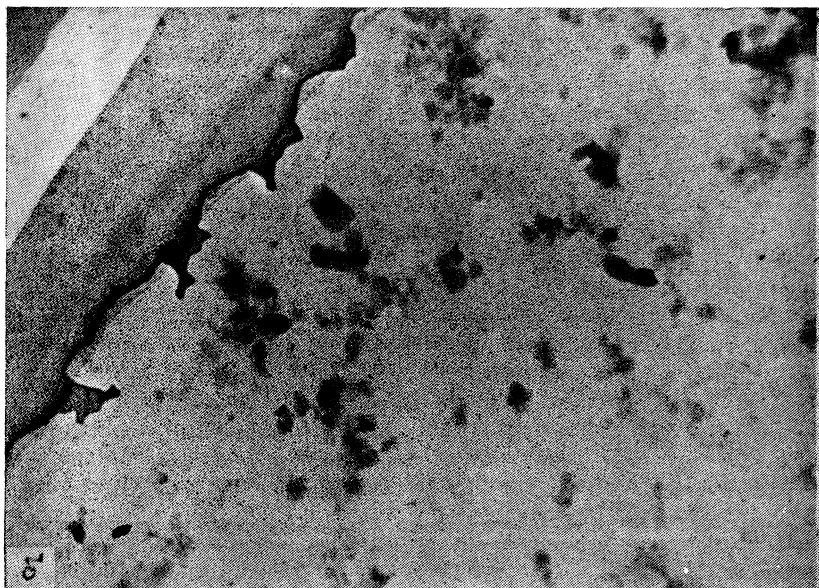
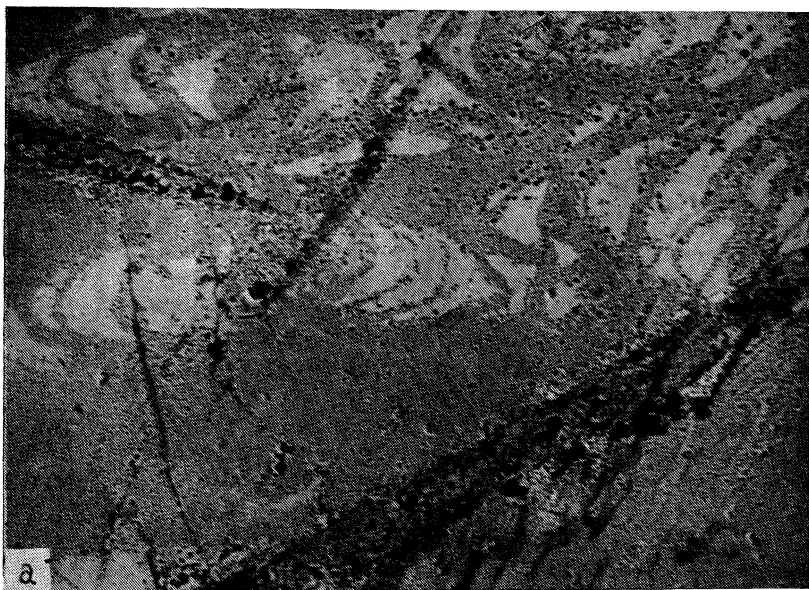


Рис. 1. Электрический микрорельеф поверхностей (100) (а) и (001) (б) игольчатых кристаллов β -PbN₆, отдекорированный золотом

Отмечено, что НК β -PbN₆ толщиной менее 3 мкм не обнаруживает продольного домена и являются устойчивыми к воздействию УФ-излучения. Размерный эффект проявляется не только в возрастании фотохимической устойчивости, но и в отсутствие или слабом проявлении фотомеханического эффекта [2] и изгиба НК β -PbN₆ индуцируемого электрическим полем [8], что указывает на определяющую роль полидоменности в на-

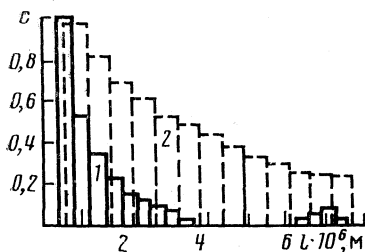


Рис. 2

Рис. 2. Характер распределения продуктов ФХР (c — относительная концентрация продуктов, l — толщина кристаллов) в НК β -PbN₆ (газообразного азота 1 и металлического свинца 2) по толщине кристалла

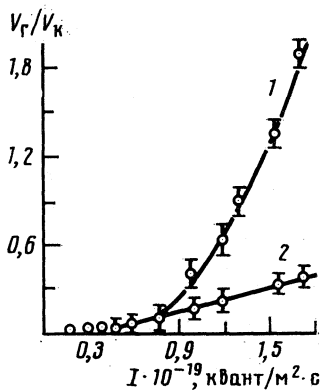


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости удельного газовыделения в НК β -PbN₆ от интенсивности света для кристаллов толщиной более 4 мкм (кривая 1) и менее 4 мкм (кривая 2) при облучении светом длиной волны 366,3; 365 нм в течение 90 мин, где V_r/V_k — отношение объема газа к объему кристалла

блюдаемых явлениях. На рис. 3 приведена зависимость удельного газовыделения в НК β -PbN₆ от интенсивности света для кристаллов различной толщины при ФХР светом длиной волны 365; 366,3 нм в течение 90 мин при 290 К. Обнаружено, что в НК β -PbN₆ толщиной менее 3—4 мкм зависимость ФХР от интенсивности практически линейная во всем используемом диапазоне. В то время, как в НК β -PbN₆ толщиной более 4 мкм, не являющихся монодоменными, характер изменения удельного газовыделения от интенсивности света является степенной функцией, причем величина показателя степени для зависимости удельного газовыделения от интенсивности света при ФХР сама является функцией интенсивности и увеличивается с ее ростом. На рис. 4 показано, что при интенсивностях света менее $5,1 \cdot 10^{18}$ квант/м²·с зависимость удельного газовыделения от интенсивности, аппроксимируемая по отдельным участкам, имеет вид: $V_r/V_k = B_1 I$; в области $(5,1 - 11) \cdot 10^{18}$ квант/м²·с — $V_r/V_k = B_2 I^{3,26}$; при интенсивности света, превышающей $11 \cdot 10^{19}$ квант/м²·с — $V_r/V_k = B_3 L^{21,9}$, где параметр B является функцией интенсивности.

Линейная зависимость скорости реакции разложения от интенсивности света, характерная для мономолекулярного процесса, наблюдалась и ранее в работе [10] П. Вернекером и А. Фортишем и объяснялась взаимодействием локализованного экситона (N_3^*) либо дырки (радикала N_3°) с азид-ионом. В нашем случае мономолекулярный характер ФХР проявляется вследствие взаимодействия свободной дырки с V_k^- -центром (локализованная в течение индукционного периода дырка N_3° на катионной вакансии \square^{--}), природа которого нами была показана в работе [11], а теоретический анализ возможности протекания реакции через образование V_k^- -центров в АТМ проведен в [12] В. Г. Кригером.

Из ранее предлагаемых Ю. А. Захаровым схем разложения следует, что характер взаимодействия радикалов N_3° в АТМ при высоких уровнях возбуждения должен быть бимолекулярным, а показатель степени в зависимости ФХР от интенсивности — равным двум [13]. Однако существование

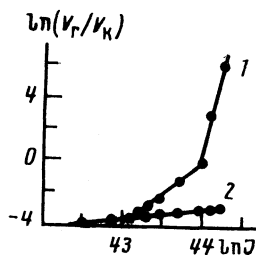


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости логарифма удельного газовыделения в НК β -PbN₆ от логарифма интенсивности

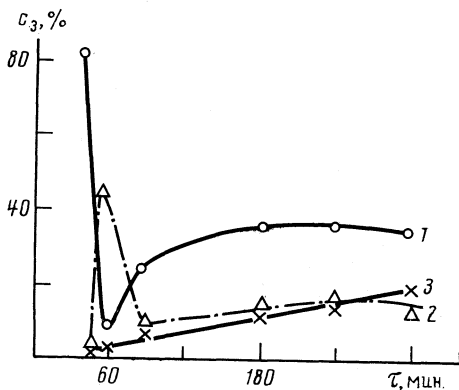


Рис. 5

Рис. 5. Изменение концентрации зародышей (c_3) различного поперечного сечения от времени ФХР (τ): кривая 1 соответствует размерам зародышей от 0 до 0,012 мкм; кривая 2 — от 0,012 до 0,048 мкм; кривая 3 — от 0,048 мкм и выше

размерного эффекта, обусловленного доменной структурой, и возрастание показателя степени в зависимости удельного газовыделения от интенсивности на величину больше двух свидетельствует о том, что кроме фотохимического и цепного канала размножения радикалов N_3° (по стадии 1 за счет энергии химической реакции 4₁) происходит взаимодействие фотоэлектронов и фотодырок с электрическим полем, возникающим в области доменных границ, приводящее к ионизации решетки по механизму лавинно-химического эффекта [6] (стадии 2). Упрощенная схема механизма ФХР с учетом ионизации на доменной стенке и диссипации энергии, выделяющейся при образовании молекулярного азота, представляет собой:

1. $N_3^- \xrightarrow{h\nu} N_3^\circ + e$ — ионизация кристаллической решетки квантом энергии и образование электронно-дырочной пары;

2. $N_3^\circ + N_3^\circ \leftrightarrow 2N_3^\circ + e$ — ионизация решетки горячими электронами и дырками в области доменной границы по механизму [6];

3₁. $N_3^\circ - \square^{--} \leftrightarrow V_K^-$ — захват дырки N_3° из катионной вакансии \square^{--} и образование V_K^- -центра [11];

3₂. $Pb_i^{++} + e \leftrightarrow Pb_i^+ + e \leftrightarrow Pb_i^\circ + e \leftrightarrow Pb^-$ — последовательный захват электронов междоузельными ионами свинца, образующимися либо термодинамически, либо при диссипации энергии химической реакции (стадия 4₁), с образованием нейтральных или отрицательно заряженных центров, обнаруженных нами при измерении сечения захвата электронных и дырочных центров методами ТСТ и ТРК, аналогично [14];

4₁. $N_3^\circ + V_K^- \rightarrow 3N_2 + 10 \text{ эВ}$ — повторный захват дырки V_K^- -центром, образование молекулярного азота и экзотермическое выделение энергии 10 эВ;

4₂. $Pb_i^- + Pb_i^{++} \leftrightarrow Pb_{2i}^+ + e \leftrightarrow Pb_{2i}^\circ + e \leftrightarrow Pb_{2i}^- \leftrightarrow \text{с} \leftrightarrow nPb$ — циклически повторяющийся процесс роста металлического свинца в азиде свинца. Электронно-микроскопическими исследованиями кинетики роста зародышей установлено, что появление мелких зародышей свинца с поверхностной плотностью $10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$ наблюдается спонтанно при временах

~45 мин, причем поверхностная плотность спонтанно-образовавшихся зародышей сопоставима с плотностью заряженных частиц, определяемых методами декорирования.

На поздних стадиях ФХР, как это показано на рис. 5, наблюдается коалесценция малых и практически линейный рост зародышей размеры которых выше $4,8 \cdot 10^{-8}$ м во всем временном интервале. Принимая из приведенных кривых критический радиус коалесценции равным $1,2 \cdot 10^{-8}$ м, рассчитаем из закона Томпсона — Фрейдлиха [15]

$$\ln \frac{[x_{\text{Pb}}]_r}{[x_{\text{Pb}}]_{\infty}} = \frac{2M\sigma}{rR\rho}$$

отношение растворимостей в матрице $[x_{\text{Pb}}]_r/[x_{\text{Pb}}]_{\infty}$ зародышей свинца размерами r и $r=\varphi$. Здесь M — молекулярная масса; ρ — плотность свинца; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; σ — теоретическое значение поверхностной энергии, рассчитанной аналогично [16], $\sigma=0,43$ Дж/м². Вычисленное значение отношения растворимости свинца в матрице азиды свинца равняется 1,69, что практически совпадает (1,74) с концентрацией междоузельных атомов свинца, обеспечивающих рост больших зародышей и растрескивание по границе пластической зоны вокруг зародыша, прилегающей области НК β -PbN₆. Таким образом, при больших временах экспозиции рост крупных ядер свинца при сохраняющейся концентрации и размерах мелких свидетельствует о постоянно присутствующем канале образования ионов-атомов свинца, обеспечивающем необходимое пересыщение. Прослеживается два канала образования междоузельных ионов свинца: один из них связан с образованием френкелевских пар при диссипации энергии 10 эВ по механизму, аналогичному [17], предложенному в щелочно-галогенных кристаллах Ч. Б. Луцки; второй — с генерацией дефектов при деформации решетки [18].

Список литературы

1. Бирюков А. С., Булагов Е. Д., Гридин С. А. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 79.
2. Ivanov F. I., Urban N. A. // Reactivity of Solids. 1986. V. 1. P. 165.
3. Иванов Ф. И., Сарычев В. Д., Урбан Н. А. // ФГВ. 1988. Т. 24. № 3. С. 98.
4. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б. и др. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 1. С. 194.
5. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б., Лукин М. А. // ФГВ. 1983. Т. 20. № 3. С. 86.
6. Сухушин Ю. Н., Захаров Ю. А., Иванов Ф. И. // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 3. С. 261.
7. Дистлер Г. И. и др. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. С. 111.
8. Иванов Ф. И., Лобова И. С., Назарова Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1180.
9. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б., Урбан Н. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 783.
10. Verneker P. V., Foroyth A. C. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 12. P. 3736.
11. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 5. С. 62.
12. Кригер В. Г. Анализ механизмов и кинетики реакций твердофазного разложения некоторых солей со сложным анионом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 1982. 25 с.
13. Захаров Ю. А. // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск: Изд-во БГУ, 1975. С. 19.
14. Ждан А. Г., Сандомирский В. Б., Ожердов А. Д. // Физика и техника полупроводников. 1968. Т. 2. № 1. С. 11.
15. Свеллин Р. А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. С. 314.
16. Беломестных В. Н. М., 1975. 27 с. — Деп. в ВИНТИ, № 3838.
17. Луцки Ч. Б., Выгол И. К., Эланго М. А. // УФН. 1977. Т. 122. № 2. С. 223.
18. Иванов Ф. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 11. № 4. С. 63.

Сибирский металлургический институт
Новокузнецк

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ
АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

УДК 541.15–145.11

© 1991 г.

*Александров А. Б., Бычков А. Ю., Валль А. И.,
Петрик Н. Г., Седов В. М.***РАДИОЛИЗ АДСОРБИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ**

Приведены экспериментальные результаты исследования радиолиза молекул воды и анионов нитрата на поверхности порошков оксидов. Рассмотрено влияние природы оксида, степени его дисперсности и присутствия примесей на эффективность радиолиза адсорбата. Обсуждены закономерности радиолиза адсорбированных веществ и возможные механизмы процессов.

Эффективное перераспределение энергии излучения между поверхностью и объемом кристаллов, обнаруженное на иодидах щелочных металлов и оксиде бериллия по радиолизу адсорбированных веществ, стимулировало поиск других оксидных систем, обладающих аналогичным свойством. В качестве теста на радиационно-химическую активность оксидов использовались модельные процессы разложения адсорбированных молекул воды и анионов нитрата, при облучении гамма-квантами с энергией 1 МэВ.

В зависимости от величины радиационно-химического выхода образования водорода исследованные оксиды условно могут быть разделены на три группы: 1) оксиды, в присутствии которых наблюдается снижение выхода водорода по сравнению с процессом радиолиза в собственной фазе паров воды (MnO_2 , Cr_2O_3 , Co_2O_3 , ZnO , выход водорода составляет 10^{-3} – 10^{-2} (100 эВ) $^{-1}$ в расчете на энергию излучения, поглощенного непосредственно молекулами воды в соответствии со своей электронной долей); 2) диоксид кремния, оксиды щелочно-земельных металлов, V_2O_5 , NiO , CuO , CdO и TiO_2 (выход образования водорода в их присутствии составляет 0,1–1 (100 эВ) $^{-1}$, что примерно соответствует выходу образования водорода в отсутствие оксида); 3) La_2O_3 , MgO , ZrO_2 и Er_2O_3 (выход образования водорода существенно выше, чем в гомогенном процессе и достигает 50–100 (100 эВ) $^{-1}$).

Более детальное исследование, проведенное на примере оксида циркония, позволило установить, что в процессе радиолиза практически не участвует физически адсорбированная вода (зависимости 1 и 2 на рис. 1 фактически совпадают). Гидроксильная вода (гидроксильные группы) также вносит незначительный вклад в наблюдаемый выход водорода

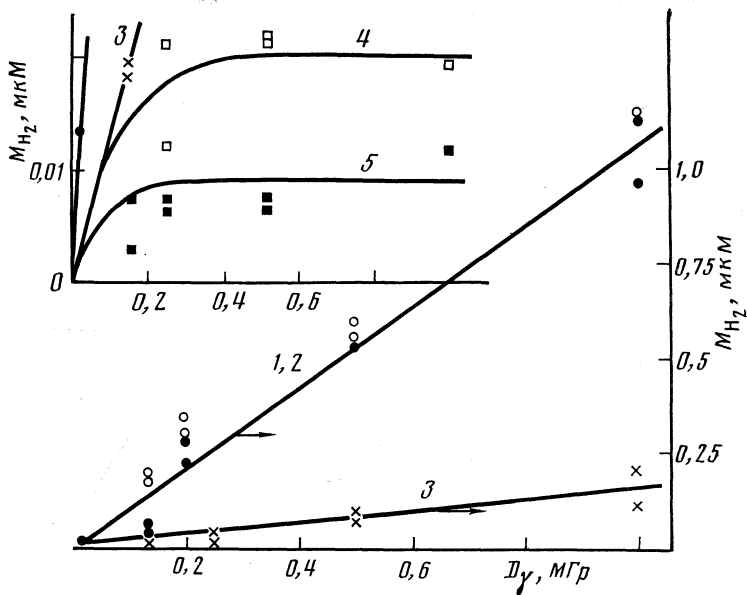


Рис. 1. Дозные зависимости образования водорода при радиолитизе воды на поверхности оксида циркония. Образцы предварительно вакуумированы при 77 (1), 300 (2), 450 (3), 500 (4) и 550 К (5)

(рис. 1, зависимости 4, 5), а энергия, поглощенная твердым телом, передается в основном в первый монослой лигандной (хемосорбированной) воды. Аналогичные результаты о передаче энергии от твердого тела только в первый адсорбированный слой получены при изучении радиолитиза воды на силикагеле.

Представляет интерес вопрос о глубине слоя твердого тела, из которого возможен выход энергетических возбуждений на поверхность с последующей передачей энергии адсорбату. Как следует из результатов, представленных на рис. 2, в исследованном диапазоне размеров кристалла оксида циркония (0,1–100 мкм) сохраняется прямо пропорциональная зависимость выхода образования водорода от величины удельной поверхности образцов. В соответствии с этим, глубина слоя оксида, «активного» в гетерогенном процессе, не превышает 100 нм, что существенно меньше величин, установленных ранее для щелочно-галогенных кристаллов.

Выход образования водорода в системе адсорбированная вода — кварц и для аморфной и для кристаллической модификаций колеблется в пределах 1–3 молекул/100 эВ в расчете на энергию излучения, поглощенного водой, т. е. близок к радиационно-химическому выходу водорода в парах воды. Для оценки влияния величины поверхности на этот процесс использовались порошки кварца различной дисперсности, с размерами частиц от 20 мкм до 2 мм. Оказалось, что в этом диапазоне размеров законы изменения выходов образования водорода в случае аморфной и кристаллической модификаций существенно различаются. В случае образцов аморфного кварца результат тривиален — независимо от размеров частиц на единице поверхности оксида разрушается примерно одно и то же количество воды. В случае кристаллического кварца зависимость имеет сложный характер, и максимум скорости радиолитиза на единице поверхности наблюдается на

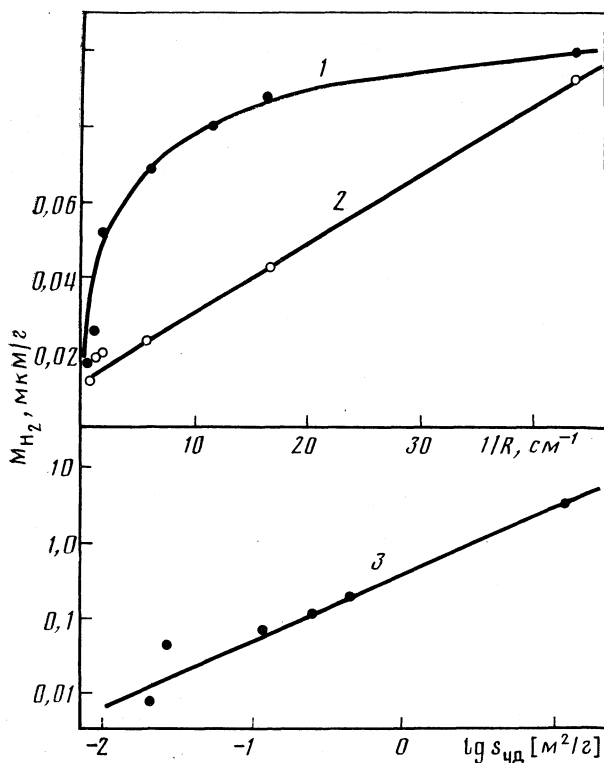


Рис. 2. Зависимости количества образовавшегося радиолитического водорода от дисперсности оксида; 1 – SiO_2 (крист.), 2 – SiO_2 (аморф.), 3 – ZrO_2

кристаллах с размерами 100–500 мкм. Интересно, что в этом же диапазоне размеров кристаллов кварца изменяется и характер зависимости выхода термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Выход ТСЛ кристаллов кварца, облученных без адсорбированной воды, на два порядка ниже, чем с водой и близок к выходу люминесценции аморфного кварца.

Изучение влияния легирующих добавок катионов ряда металлов на эффективность радиолитического водорода на поверхности диоксида циркония, а также на люминесцентные свойства ZrO_2 показало, что степень и характер влияния примесных катионов в первую очередь определяются их валентностью (зарядом). Внедрение однозарядных катионов (Li^+ , Rb^+) в количестве 0,3 масс.% в 1,5–2 раза увеличивает выходы образования радиолитического водорода и светосуммы ТСЛ. Двухзарядные катионы (Cu^{2+} , Cd^{2+}) в 2–3 раза снижают выходы водорода и ТСЛ. Влияние трехзарядных катионов (Al^{3+} , Fe^{3+}) на эти параметры менее существенно – выход водорода снижается по сравнению с нелегированным диоксидом циркония в $\sim 1,5$ раза, выходы ТСЛ примерно совпадают. Изоморфная легирующая добавка Ti^{4+} , несколько увеличивая выходы ТСЛ, практически не влияет на эффективность радиолитического водорода. Наиболее значительное влияние оказывают катионы металлов в высших степенях окисления (V^{5+} , Nb^{5+} , Cr^{6+}), снижая выходы водорода и ТСЛ на порядки.

Таким образом, эффект влияния легирующих добавок, внедренных в матрицу оксида циркония, также свидетельствует о разрушении адсорбата в результате взаимодействия с некоторыми термализованными решеточными возбуждениями, поступающими к поверхности из объема кристаллов. Глубина приповерхностного слоя, из которого возможен выход электронных возбуждений, судя по проявлению влияния легирующих примесей при концентрациях не менее 0,1 мас.%, по-видимому, не превышает нескольких сотен ангстрем.

При облучении оксидов металлов на воздухе и при экспонировании в атмосфере диоксида азота основным продуктом взаимодействия являются локализованные на поверхности анионы нитрата. Образование азотнокислых солей на поверхностях различных оксидов было зарегистрировано как химическими методами, так и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Количество связанных на поверхности оксидов анионов нитрата не превышает расчетного количества радиолитического диоксида азота, образовавшегося в газовой среде (радиационно-химический выход образования NO_2 составляет 1,46 и 2,3 молекул/100 эВ в воздухе и закиси азота соответственно), а с учетом диоксида азота, адсорбированного на стенках ампул, практически приближается к расчетному. Таким образом, именно диоксид азота, являющийся одним из основных продуктов радиолитического воздуха, адсорбируясь на поверхности твердого тела, трансформируется в нитрат.

Процессы как радиационно-стимулированного, так и нерадиационного нитрования (в диоксиде азота) для большинства оксидов металлов III—VIII групп Периодической системы завершаются конверсией одного-двух поверхностных атомных слоев. Оксиды типа MeO , как и щелочно-галогенные кристаллы, способны к значительно более глубокому нитрованию с образованием десятков и более слоев нитрата. В этом случае на поверхности формируется собственная кристаллическая фаза азотнокислой соли, регистрирующаяся рентгеноструктурным анализом. В пределе процесс нитрования таких оксидов приводит к их полному превращению в нитрат соответствующего элемента.

Химическая форма связанного на поверхности азота зависит от таких факторов как скорость процесса нитрования, соотношения величин поверхности оксида металла и количества оксида азота в газовой фазе, присутствия адсорбированной воды. При низких концентрациях диоксида азота на твердой поверхности преимущественно образуются нитроформы, регистрируемые в растворе в виде нитритов, причем соотношения количеств нитрит- и нитрат-ионов тем больше, чем меньше число молекул NO_2 приходится на единицу поверхности образца.

Изучение радиолитического нитрования на поверхности оксидов при облучении в вакууме позволило подразделить их на несколько групп. Для оксидов CuO , NiO , CdO , ZnO , MgO основным продуктом разрушения поверхностных нитратов являются нитрит-ионы. На поверхностях оксидов, подвергнутых глубокому нитрованию (более 0,5 монослоя), радиационно-химический выход образования нитрита составляет 1—4 молекул/100 эВ, что примерно соответствует выходу радиолитического азотнокислых солей. Для оксидов WO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 наблюдается только разрушение нитрата (без образования нитрита) с образованием, по-видимому, газообразных продуктов. Величина радиационно-химического выхода разрушения нитрата зависит от вида оксида и может превышать 100 (100 эВ)⁻¹. Разрушения нитратов на поверхностях Co_2O_3 и MnO_2 не

зарегистрировано, однако, при введении в ампулу с оксидом поглотителя (хромогеля с удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается перераспределение нитрата между оксидом и поглотителем, что свидетельствует об эффективном протекании радиолитического процесса с образованием NO_2 , способного снова сорбироваться на поверхности с образованием нитрата.

По-видимому, на поверхностях оксидов типа WO_3 и Co_2O_3 образуются нитраты, непосредственно связанные с матрицей оксида. Заполнение нитратом поверхности таких оксидов не превышает одного монослоя, что позволяет эффективно передавать энергию от твердого тела (оксида) к поверхностному соединению (нитрату). Подобное явление наблюдается и в случае малых заполнений (менее 1 монослоя) на оксидах типа MeO . Радиолитическое разрушение поверхностных нитратов при этих условиях приводит к эффективному их разрушению с радиационно-химическими выходами $10-100 (100 \text{ эВ})^{-1}$ с образованием газообразных продуктов. Эффективность радиолитического разрушения нитратов, как и в случае радиолитического разрушения молекул воды, зависит от вида оксида, поверхностной концентрации нитрата и, видимо, от формы его стабилизации на поверхности.

Достоверное объяснение причин значительных отличий в эффективности радиолитического разрушения адсорбированной воды и анионов нитрата на поверхностях различных оксидов в настоящее время вряд ли возможно, хотя некоторые общие закономерности и могут быть установлены. Так, например, в свое время в качестве определяющего фактора возможности или невозможности разложения адсорбатов при взаимодействии с энергетическими возбуждениями решетки предлагался такой фундаментальный параметр твердого тела, как ширина запрещенной зоны, т. е. энергия, выделяемая при рекомбинации электронно-дырочной пары. Такая закономерность действительно наблюдается для большого числа оксидов, однако, не меньшее число оксидов этому закону не подчиняется. В рассмотренных выше группах оксидов отсутствует корреляция между эффективностью радиолитического разрушения и шириной запрещенной зоны. Так, например, в ряду оксидов $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ увеличение ширины запрещенной зоны сопровождается снижением активности в разложении воды, т. е. наблюдается зависимость, обратная предсказываемой электрофизической моделью. Зато прослеживается тенденция к увеличению выхода образования водорода (радиолитического разрушения воды) с уменьшением кислотных свойств поверхности.

Неоднозначность зависимости активности радиационно-химической активности поверхности от электрофизических параметров или химических свойств оксидов обусловлена возможностью разложения адсорбатов по принципиально различным механизмам. Причинами радиолитического разрушения могут быть реадсорбция энергии рекомбинации электронно-дырочных пар (экситонный механизм электрофизической модели) и диссоциативный захват адсорбатом термализованных зонных электронов. И, безусловно, в любых системах наряду с указанными или иными низкоэнергетическими механизмами, часть адсорбата разрушается по высокоэнергетическому механизму — в результате прямого действия излучения и быстрых вторичных электронов. Формы адсорбата, обладающие наименьшей радиационной устойчивостью и обеспечивающие наибольший вклад и наблюдаемый выход продуктов радиолитического разрушения, на поверхностях различных оксидов также могут отличаться.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

УДК 541.183

© 1991 г.

*Смолянский А. С., Жданов Г. С., Клинишонт Э. Р.,
Милинчук В. К.*

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Установлено, что радиолит диффузионной системы полиметилметакрилат (ПММА) — низшие алифатические спирты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) приводит к резкому усилению гетерогенности системы вследствие образования пузырьков, размер которых зависит от природы диффузанта, при дозах облучения более 100 кГр (γ -излучение ^{60}Co , мощность дозы 2–4 Гр/с). Показано, что геометрические особенности распределения пузырьков по объему системы согласуются с пространственными характеристиками поля напряжений, возникающего в процессе поглощения молекул спирта веществом полимера. Сделан вывод, что установленные особенности процесса радиационно-индуцированного дефектообразования в изученной диффузионной системе аналогичны известным эффектам Киркендалла и Френкеля, сопровождающим накопление и развитие дефектов в n -облученных сплавах металлов и в материале твэлов.

Отличительной чертой гетерогенного строения полимерных материалов является существование различного рода границ раздела между элементами их структуры. Различия в локальных свойствах полимерного вещества по разные стороны границы раздела могут приводить к возникновению полей упругих напряжений, образованию долговременных флуктуаций свободного объема, что служит причиной возникновения особенностей протекания процессов диссипации поглощенной энергии ионизирующего излучения и локализации радиационного повреждения полимера [1].

Цель настоящей работы — изучение радиолита гетерогенной системы, созданной в ходе диффузии молекул низших алифатических спиртов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) в полиметилметакрилат (ПММА).

Экспериментальная часть

Как известно [2], диффузия молекул спирта в ПММА приводит к образованию четко наблюдаемой границы раздела между пластифицированными спиртом поверхностными слоями полимерного образца и стеклообразной центральной областью, куда еще не успели проникнуть молекулы диффузанта (рис. 1). Перед облучением образцы ПММА (ГОСТ 17622–72) размерами $10 \times 10 \times 15$ мм³ выдерживали в спирте при комнатной температуре. Диффузионный фронт визуально начинали наблюдать через 3–7 сут после начала эксперимента (в зависимости от природы спирта). В дальнейшем происходило последовательное продвижение диффузионного фронта в глубь образца, что приводило к уменьшению размеров стеклообразного ядра, которое сохраняло форму, повторяющую внешние очертания образца (параллелепипед) вплоть до финальных стадий эксперимента, когда стеклообразная область полностью исчезала (30–100 сут после начала эксперимента). Поглощение спирта со-

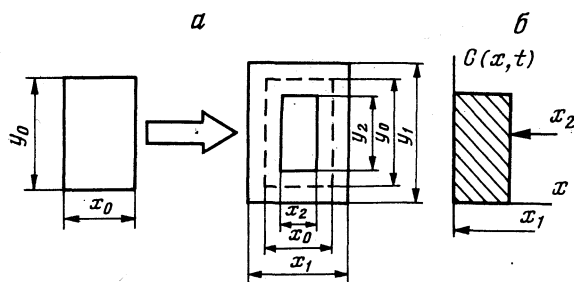


Рис. 1. Исходный и частично набухший в спирте образец ПММА (а) и концентрационный профиль молекул спирта в полимере (б); x_0, y_0 — первоначальные размеры полимерного образца; x_1, y_1 — внешние размеры частично набухшего в спирте образца ПММА; x_2, y_2 — размеры стеклообразного ядра

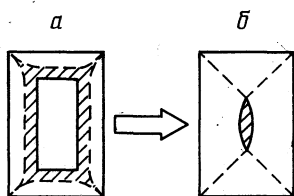


Рис. 2. Пространственные характеристики поля растягивающих напряжений (заштрихованная область), развивающегося в процессе поглощения спирта в частично набухшем образце ПММА (а) и сразу после исчезновения стеклообразной области (б)

проводилось увеличением внешних размеров полимерных образцов (до 20% от первоначальных значений).

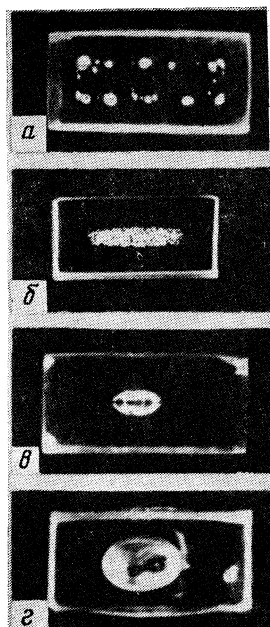
После окончания сорбционного процесса образцы ПММА становились высокоэластичными, каучукоподобными. При этом можно было с помощью поляризационно-оптического метода (полярископ ПКС-125) наблюдать возникновение сложноплавленного состояния системы [3–5]: если ядро образца подвергалось действию однородного поля сжимающих напряжений, то распределение напряжений растягивающей природы в пластифицированном слое полимера было существенно неоднородным и достигало максимальной величины в слоях, непосредственно прилегающих к углам параллелепипеда, образованным пересечением трех боковых граней (рис. 2). Менее интенсивные по величине напряжения наблюдали вблизи двугранных углов параллелепипеда. В конце диффузионного процесса еще удавалось регистрировать слабые поля остаточных напряжений на месте исчезнувшей стеклообразной области.

Облучение диффузионной системы ПММА — низшие спирты проводили на трех стадиях развития сорбционного процесса: 1) сразу после образования диффузионного фронта, когда толщина пластифицированного слоя не превышала 2–3 мм; 2) на стадии развитого диффузионного процесса, когда толщина пластифицированного слоя составляла 5–7 мм; 3) сразу после исчезновения стеклообразного ядра внутри полимерного образца. Образцы облучали на воздухе при комнатной температуре на источнике γ -излучения ^{60}Co до доз 300–800 кГр (мощность дозы 2–4 Гр/с).

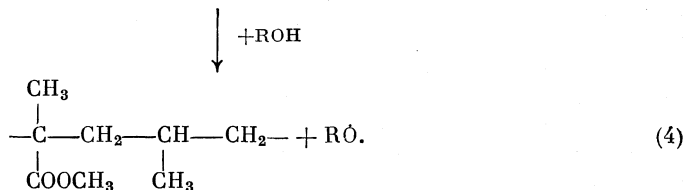
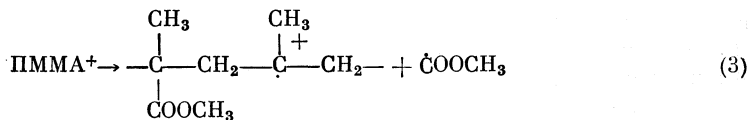
Обсуждение результатов

Облучение образцов дозами до 100 кГр на первых двух стадиях диффузионного процесса приводило к возникновению пространственно неоднородного распределения центров окраски в полимере. Если стеклообразное ядро в результате γ -облучения приобретало желтую окраску, обусловленную поглощением макрорадикалов и продуктов радиолиза [6], то пластифицированный спиртом слой полимера оставался прозрачным. Полностью пропитанный спиртом образец ПММА также не приобретал желтой окраски. Методом ЭПР было показано, что облучение при 300 К пластифицированного спиртом полимера не сопровождается накоплением макрорадикалов. Кроме того, после пропитки образца спиртами не наблю-

Рис. 3. Фотографии частично набухшего в этиловом спирте образца ПММА, облученного до 200 кГр при комнатной температуре на воздухе (а), образца ПММА, полностью пропитанного этиловым спиртом, после γ -облучения до 500 (б), 700 (в) и 800 кГр (г)



дается возникновение сигнала радиотермолюминесценции (РТЛ) полимера, облученного при 77 К. В то же время выход деструкции полимерных цепей в ПММА, допированном низшими спиртами, практически не изменился ($G_s=1,0$). Аномально быстрая гибель макрорадикалов в ПММА с добавкой спирта может быть связана с резким снижением температуры стеклования ПММА после пластификации спиртами (вплоть до 300 К при содержании спиртов 20 масс.%) [7]. С другой стороны, подавление РТЛ облученного полимера, вероятно, вызвано протеканием реакций конкурентного захвата заряда молекулами добавки [8]:



Возникающие в результате реакций (1)–(4) спиртовые радикалы и анион-радикалы зарегистрированы методом ЭПР [1].

При дозах более 100 кГр в диффузионных системах ПММА – этиловый, пропиловый, бутиловый спирт обнаружено значительное увеличение степени гетерогенности системы вследствие появления в пластифици-

цированном слое образцов пузырьков диаметром 0,5–1 мм (рис. 3, а), количество и размер которых возрастали с увеличением дозы облучения. При дозах 250–300 кГр наступала агрегация пузырьков, что приводило при дальнейшем увеличении дозы облучения к появлению одного большого пузыря. В стеклообразном ядре полимера возникновения пузырьков не обнаружено. Установленный эффект носит размерный характер — на начальных стадиях диффузионного процесса, когда толщина пластифицированного слоя полимера не превышала 2–3 мм, пузырьки не возникали. Отметим строгую локализацию точек образования пузырьков: как правило, вначале они возникали в области максимальных напряжений, локализованных около трехгранных углов параллелепипеда, форму которого имело стеклообразное ядро, а при дальнейшем облучении распределение пузырьков принимало вид цепочки пузырьков, «окантовывающих» стеклообразную область, центры которых располагались на расстоянии 0,5–1,0 мм от боковых ребер параллелепипеда, образованных пересечением двух боковых граней.

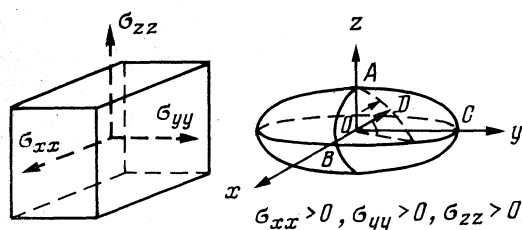
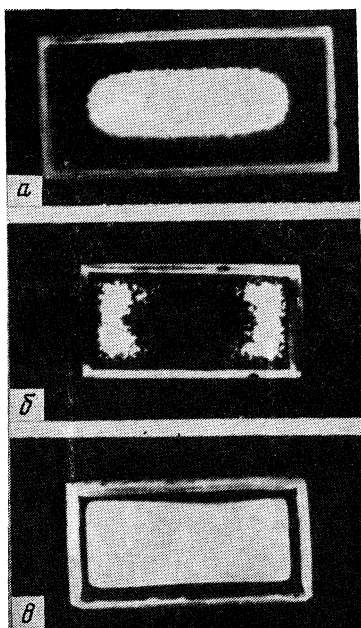


Рис. 4. Распределение главных компонент тензора напряжений в образце ПММА сразу после завершения диффузионного процесса и геометрическая форма поверхности II порядка (эллипсоид вращения), соответствующая положительным значениям главных компонент

Снижение величины действующих напряжений в результате полного исчезновения стеклообразного ядра приводит к значительному росту величины дозы пузырькообразования (до 500–700 кГр). При этом образование пузырьков локализовано строго в центре образца (рис. 3, б–г). Отметим характерный овальный профиль области пузырькообразования и окончательно образующейся полости в центре образца ПММА, полностью пропитанного спиртом и облученного. Кроме того, представляет интерес существование взаимосвязи между глубиной протекания процесса коагуляции пузырьков и химической природой диффузанта (рис. 3) — как правило, процессы пузырькообразования в образцах, выдержанных в этиловом, пропиловом, бутиловом спирте, завершались образованием одного или нескольких макроскопических пузырей, локализованных в центре образцов, в то время как предварительная обработка ПММА в метаноле приводила к возникновению совокупности микропузырьков размерами от нескольких микрон (оценили визуально при микроскопическом изучении) до 0,5 мм, принимающей также геометрическую форму оваллоида.

Как известно [9], эллипсоиду вращения соответствует геометрическая форма поверхности второго порядка для тензора напряжений с положительными значениями главных компонент (рис. 4), что служит аргументом в пользу растягивающей природы действующих в системе остаточных напряжений. Следовательно, геометрическая форма образующейся внутри

Рис. 5. Фотографии образца ПММА, пропитанного метиловым спиртом и облученного до 500 кГр при комнатной температуре на воздухе сразу после извлечения из среды спирта (а) и образца ПММА, набухшего в метиловом спирте и облученного до 300 (б) и 500 кГр (в) при комнатной температуре на воздухе через 2 недели после извлечения из среды спирта



полимера полости определяется пространственным распределением силовых линий поля напряжений.

Десорбция молекул диффузанта из полимерного образца, которая начинается сразу после извлечения ПММА из среды спирта, приводит к возникновению концентрационных напряжений сжатия, вызывающих в процессе длительного хранения (1–2 года) на воздухе при комнатной температуре искривление поверхности боковых граней образцов («усадка» набухшего в спирте полимера). Следовательно, при хранении изменяются характеристики поля напряжений — это значит, что одна или две главных компоненты тензора напряжений, описывающего состояние системы, меняют знак с положительного на отрицательный. При этом меняются геометрические свойства поверхности второго порядка рассматриваемого тензора напряжений — от эллипсоида вращения к одно- и двуполостному гиперболоиду соответственно [9].

Именно такой характер принимала эволюция поля напряжений в ПММА, пропитанном метанолом, которая протекала в течение 1–2 недель после изъятия образца из среды спирта. Последующее облучение приводило к образованию совокупности микроузурьков, интенсивно рассеивающих свет, форма которой была подобной однополостному гиперболоиду (рис. 5, б, в).

Таким образом, формируя заранее пространственные характеристики поля напряжений в матрице ПММА, пластифицированного спиртом, удастся проконтролировать развитие и распределение дефектов в объеме облученного образца. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании корреляции между степенью неоднородности поля напряжений и его характеристиками, и процессами радиационно-индуцированного дефектообразования. Как известно [10], при дозах облучения более 100 кГр происходит резкое падение прочностных характеристик ПММА. С другой стороны, накопление продуктов радиолиза и молекул спирта в области границы раздела будет увеличивать кон-

центрационные напряжения, что в итоге приведет к появлению микротрещин, которые будут принимать термодинамически выгодную сферическую форму вследствие низкой вязкости пластифицированного полимерного вещества.

Установленная зависимость эффекта усиления гетерогенности системы от толщины пластифицированного слоя обусловлена возможностью выхода продуктов радиолиза и молекул диффузанта в окружающее пространство, что не позволяет достигнуть степени локального пересыщения, достаточной для образования и роста пузырьков. Кроме того, на начальных стадиях сорбционного процесса возникающие напряжения не достигают значений, сопоставимых по величине с пределом прочности пластифицированной матрицы облученного полимера.

Исследованные в настоящей работе процессы дефектообразования при радиолизе диффузионной системы ПММА — низшие алифатические спирты по своим внешним проявлениям (наличие четко выраженной границы раздела, увеличение внешних размеров образцов, возникновение пузырьков и специфические геометрические характеристики их распределения вдоль границы раздела) аналогичны ранее установленным эффектам Киркендалла и Френкеля [11], которые наблюдались при нейтронном облучении металлических сплавов, а также в материале твэлов в результате протекания ядерных реакций. Такая аналогия не является случайной, так как во всех рассматриваемых случаях граница раздела выполняет роль как концентратора полей упругих напряжений [12], так и локального стока в процессах переноса продуктов деструкции полимерных цепей и спиртов; вакансий, дислокаций в сплавах металлов; атомов гелия в материале твэлов, которые сопровождают переход облучаемой системы в состояние локального термодинамического равновесия.

Авторы благодарят И. П. Шелухова и Л. А. Знаменскую за помощь в проведении измерений РТЛ и определении выхода радиационной деструкции в ПММА, пластифицированном спиртом.

Список литературы

1. *Жданов Г. С., Смолянский А. С., Милинчук В. К.* // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 1. С. 32.
2. *Thomas N. L., Windle A. H.* // Polymer. 1981. V. 22. N 5. P. 627.
3. *Hong S.-D., Chung Y., Fedors R. F., Moacanin J.* // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1647.
4. *Cohn D., Marot G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 1981.
5. *Smith M. J., Peppas N. A.* // Polymer. 1985. V. 26. P. 569.
6. *Жданов Г. С., Хамидова Л. Г., Милинчук В. К.* // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 1. С. 47.
7. *Kircher J. F., Stiemens F. A., Marhle R. A. et al.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. N 1. P. 189.
8. *David C., Fuld D., Geuskens G.* // Makromol. Chem. 1970. V. 139. S. 269.
9. *Най Дж.* // Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. С. 106–117.
10. *Неверов А. Н., Жердев Ю. В.* // Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966. С. 356–363.
11. *Гегузин Я. Е.* // Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
12. *Жданов Г. С., Смолянский А. С., Милинчук В. К.* // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. С. 216.

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института
им. Л. Я. Карпова
Обнинск

УДК 541.427.5+541.15

© 1991 г.

Нестерюк М. В., Рябых С. М.

РОЛЬ ВОДЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА, В РАДИОЛИЗЕ АЗИДА СВИНЦА

Изучено влияние адсорбированной на поверхности кристалла воды на радиолитический распад азидов свинца. Показано, что продукты радиолитического распада воды могут быть ответственны за обратимые реакции, идущие в азиде свинца как в поле ионизирующего излучения, так и при хранении облученного образца в темноте при комнатной температуре. Предложен механизм, описывающий радиолитический распад азидов свинца в присутствии адсорбированной воды.

Азид свинца $Pb(N_3)_2$ хорошо известен в химии твердого тела как удобный модельный объект, способный претерпевать медленное разложение при воздействии на него практически любого известного вида возмущения (тепло, свет, излучение, электромагнитные поля и др.) [1], и как инициирующее взрывчатое вещество (ИВВ), входящее в рецептуру многих капсульных составов [2, 3]. Достаточно подробно изучено радиационно-химическое разложение этого вещества. Имеются данные о составе продуктов радиолитического распада [4], о топографии их образования [5], подробно изучены кинетика выделения радиолитического газа в окружающее пространство [6, 7] и кинетика накопления радиолитического газа, удержанного кристаллической решеткой [8, 9], в диапазоне доз до 1 МГр и степеней разложения, не превышающих нескольких процентов.

Данная работа посвящена изучению кинетики радиолитического распада $Pb(N_3)_2$ при более глубоких степенях превращения, достигающих 50%. В качестве основной экспериментальной методики выбрано определение содержания азид-аниона в разложенных препаратах.

Экспериментальная часть

Поликристаллический азид свинца $Pb(N_3)_2$ готовили по стандартной методике [3] путем сливания 0,1 н. растворов NaN_3 и $Pb(NO_3)_2$ при контролируемых скорости сливания и pH реакционной среды. Плохо растворимый $Pb(N_3)_2$ при этом выпадал в осадок. Содержание иона N_3^- в азиде свинца определяли методом обратного титрования [3]: навеску препарата растворяли в водном растворе ацетата аммония и добавляли избыток $AgNO_3$, присутствующие в растворе ионы N_3^- связывались в нерастворимый AgN_3 , после чего остаток нитрата серебра оттитровывали роданидом аммония. Чистота исходных препаратов, определенная этим методом, составляла $97,6 \pm 0,5\%$.

Облучение препаратов проводили γ -лучами изотопа ^{60}Co в центральном канале радиационной установки РХМ- γ -20. Поглощенную дозу определяли химической дозиметрией с использованием в качестве дозиметра твердого KNO_3 [10]. Препараты помещали в запаянные стеклянные ампулы, которые в ходе облучения термостатировали. После облучения препарат анализировали на содержание азид-анионов, и, кроме того, по изменению давления в запаянной ампуле с образцом определяли

общее количество газообразного продукта, выделившегося при радиационно-химическом разложении и его состав при помощи масс-спектрометра МИ-1201. В ряде экспериментов определяли количество удержанного кристаллической решеткой радиолитического газа раствором облученного препарата по микрогазометрической методике [11].

Обсуждение результатов

На ранних стадиях радиолиза $Pb(N_3)_2$, когда степень разложения α не превышает 1%, скорость радиолиза постоянна. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления удержанного кристаллической решеткой радиолитического газа при облучении кристаллов на воздухе и в вакууме. Как видно из рис. 1, кинетические кривые $\alpha-D$ линейны, идут из начала координат, причем скорость радиолиза кристаллов $Pb(N_3)_2$ в вакууме существенно превышает скорость радиолиза на воздухе.

На более глубоких стадиях радиолиза ситуация оказалась иной. На рис. 2 приведены кинетические кривые радиационно-химического разложения $Pb(N_3)_2$ при разных температурах. Видно, что $Pb(N_3)_2$ в поле γ -излучения эффективно разлагается не только при комнатной и повышенных температурах, но и при низких температурах: при 77 К до дозы 1,5 МГр радиолиз идет с постоянной скоростью и выходом $G=3,7$ моль/100 эВ. При 318 К выход возрастает до 5,4 моль/100 эВ. Отсюда видно, что описание зависимости G от температуры законом Аррениуса не имеет смысла, так как эффективная энергия активации для G в интервале 77–318 К составит $\sim 0,1$ ккал/моль, т. е. меньше энергии фонона. Это указывает на то, что возможен механизм радиолиза $Pb(N_3)_2$, не включающий термоактивируемые стадии, как и для ряда других ИВВ [12].

При дозах выше 1,5 МГр на кинетических кривых наблюдается тенденция к насыщению, непонятная, если вспомнить, что основными продуктами разложения азидов свинца являются металлический свинец или основной карбонат свинца и газообразный азот, неспособные к обратным реакциям. Однако загиб кинетических кривых показывает, что обратные реакции идут, о чем свидетельствует также описанный ниже экспериментальный факт.

Партия образцов азидов свинца была расфасована в стеклянные ампулы, запаяна и облучена на установке РХМ- γ -20 дозой 13,5 МГр при 400 К. Облученные образцы затем выдерживались при комнатной температуре в течение года. В течение всего срока хранения образцы анализировались на содержание в них азид-анионов по методике, описанной выше. Полученная зависимость представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что за время хранения произошло увеличение концентрации азид-анионов в материале от 76 до 84% (степень разложения уменьшалась от 22 до 14%).

Как показано в [13], газообразные продукты радиационно-химического разложения частично выделяются в окружающее пространство, но преимущественно остаются удержанными кристаллической решеткой. Данные о динамике газовыделения в окружающее пространство, приведенные на рис. 4, получены следующим образом. Образцы азидов свинца облучали в запаянных ампулах. По мере накопления поглощенной дозы ампулы изымали и измеряли одновременно содержание азид-анионов и давление газа в ампуле. Как видно из рис. 4, при облучении образца $Pb(N_3)_2$ до некоторой критической дозы 7–8 МГр (степень разложения 13–15%) давление в ампуле практически не возрастало. После же превышения критической дозы давление скачкообразно возрастает до некоторого предела.

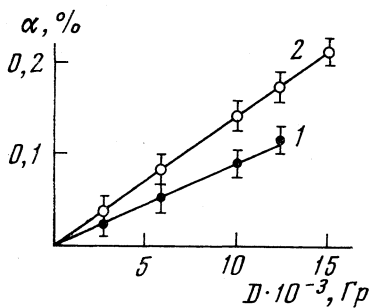


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика накопления удержанных кристаллической решеткой $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ газообразных продуктов радиолитического разложения; 1 — облучение на воздухе, 2 — облучение в вакууме (10^{-3} Торр)

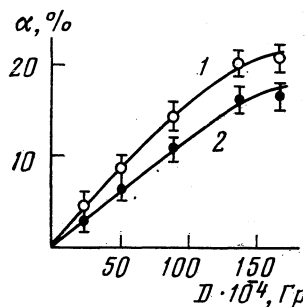


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика радиолитического разложения $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ при 318 (1) и 77 К (2); степень разложения определена по убыли концентрации N_3^-

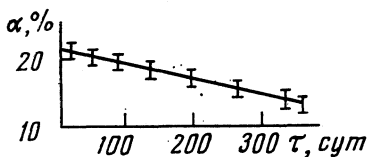


Рис. 3

Рис. 3. Регенерация облученного $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в процессе хранения в темноте при 293 К (τ — время хранения)

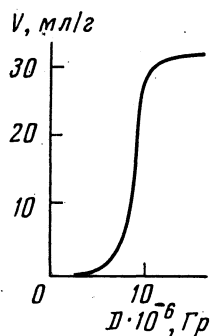


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика выделения газообразных продуктов радиолитического разложения $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в окружающее пространство

Данное явление предсказывалось нами ранее [13, 14]. При рассмотрении процессов образования газообразных продуктов радиолитического разложения азидов тяжелых металлов нами было установлено, что радиолитический газ в объеме кристаллов азидов образует непрерывно растущие полости, в которых находится под высоким давлением — до $(2-5) \cdot 10^3$ атм. Естественно, что эти полости генерируют в кристалле серьезные механические напряжения, увеличивающиеся по мере роста полости. Наконец, при достижении полостью некоторого критического размера $\tau_{кр}$ указанные механические напряжения становятся равными пределу прочности азидов, полость вскрывается, прорастая трещиной, и находящийся в ней газ выходит в окружающее пространство. Данный момент экспериментально можно зарегистрировать двумя способами: во-первых, при этом должно резко уменьшиться количество удержанного кристаллической решеткой радиолитического газа; во-вторых, должно произойти выделение в атмосферу

соответствующего количества газа. Уменьшение содержания удержанного газа было зарегистрировано в [13], выброс же радиолитического газа в атмосферу при достижении критической дозы зарегистрирован в данной работе впервые.

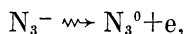
Приведенная на рис. 4 дозная зависимость количества выделившегося газа убедительно показывает, что вскрытие полостей происходит в узком диапазоне доз (8—10 МГр). Это подтверждает гипотезу [15] о том, что газовые полости при радиоллизе азидов растут в значительной мере синхронно, и потому должны вскрываться почти одновременно. Расчет показывает, что после завершения выброса газа в результате вскрытия полостей (доза ~ 10 МГр) в атмосферу выделилось не менее 80% от общего количества радиолитического газа. Более подробно закономерности этого процесса рассмотрены в [15].

При дальнейшем анализе изложенных результатов прежде всего следует обратить внимание на три неожиданных экспериментальных факта: 1) разную скорость радиолиза $Pb(N_3)_2$ в вакууме и на воздухе (см. рис. 1); 2) тенденцию к насыщению кинетических кривых радиолиза $Pb(N_3)_2$ (см. рис. 2); 3) существенное восстановление разложенного действием излучения $Pb(N_3)_2$ при его хранении в темноте (см. рис. 3). Как будет показано далее, эти факты, скорее всего, взаимосвязаны.

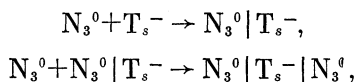
Восстановление разложенного $Pb(N_3)_2$ в ходе хранения в темноте может происходить только путем взаимодействия радиолитического свинца с HN_3 . Эта реакция, как известно [16], используется для получения пленок $Pb(N_3)_2$ путем обработки пленок металлического свинца в парах HN_3 . Однако, если образование частиц свинца в ходе радиолиза — бесспорный факт, то появление HN_3 в объеме облученного кристалла $Pb(N_3)_2$ весьма неожиданно и требует объяснения.

Изучение топографии распределения продуктов радиолиза $Pb(N_3)_2$ показало, что, как и в случае других инициирующих взрывчатых веществ [12], основное количество газообразных продуктов радиолиза не выделяется в окружающее пространство, а остается удержанным кристаллической решеткой. При этом радиолитический газ образует в объеме кристалла полости, причем не вследствие коагуляции диффундирующих молекул газа, а путем непосредственного образования газообразных продуктов радиолиза на внутренней поверхности полостей. Поверхность полости является в данном процессе реакционным фронтом. Причины этого обсуждены в [14]. В случае азидов механизм образования радиолитического азота в простейшем виде представляется как последовательность следующих стадий:

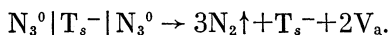
1) генерация излучением электронов и дырок в объеме кристалла:



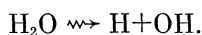
2) последовательная локализация двух дырок на поверхностном реакционном центре T_s^- , имеющем абсолютный или эффективный отрицательный заряд:



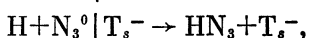
3) распад получившегося комплекса с образованием азота:



Однако при наличии адсорбированной на внешней поверхности воды процесс может усложниться. Как известно [17], радиолитиз воды идет по радикальному механизму с образованием на начальной стадии радикалов ОН и атомарного водорода:



При радиолитизе чистой воды далее по бимолекулярным реакциям образуются H_2 и H_2O_2 . Когда же вода адсорбирована на поверхности твердого тела, то возможно и взаимодействие H и OH с этим твердым телом. Особенно активен должен быть атомарный водород. Ввиду его небольших размеров (боровский радиус 0,53 Å) он вполне может эффективно диффундировать в объем кристалла, особенно если учесть, что кристаллическая решетка $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ сравнительно рыхлая. Радикал ОН вследствие своих гораздо больших размеров диффундировать в объем вряд ли может и, видимо, остается на поверхности. Если H при диффузии достигнет внутренней поверхности полости, то он может вступить в конкурентную реакцию с комплексом $\text{N}_3^0 | \text{T}_s^-$



в результате чего образуется HN_3 во внутренних полостях. Схематически этот процесс представлен на рис. 5. Образование HN_3 при термолитизе $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в парах воды было зарегистрировано в работе [18], так что последняя реакция вполне возможна. Подтверждают ее и результаты масс-спектрометрического исследования состава газовой атмосферы в ампуле с азидом свинца. Оценивалась величина пика, за появление которого ответственны ионы с массой 43. Этот пик приписан был нами азотистоводородной кислоте. Пик измерялся в относительных единицах, за единицу отсчета принималась высота хорошо известного пика аргона (массовое число 40). Измерения показали, что в ампуле с образцом, облученным дозой 10 МГр, т. е. дозой, при которой происходит вскрывание полостей с газом, концентрация азотистоводородной кислоты была на порядок выше, чем в ампулах с необлученным азидом и с азидом, облученным малыми дозами.

Предлагаемая схема полностью объясняет все наблюдаемые экспериментальные факты. Наличие в полостях HN_3 приведет к регенерации $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в ходе хранения за счет взаимодействия HN_3 с радиолитическим свинцом. Этот же процесс может быть ответственным за тенденцию к насыщению кинетических кривых радиолитиза $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ при $\alpha > 35\%$. В вакууме происходит десорбция воды с внешней поверхности $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ и ее эвакуация, так что образование HN_3 по предлагаемой схеме происходить не может, и следовательно, не могут идти и обратные процессы. Предложенная схема участия адсорбированной на внешней поверхности $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ воды в процессах, разыгрывающихся в объеме твердого тела, вполне может быть распространена и на другие вещества. Для этого требуется реализация двух условий; достаточно большой коэффициент диффузии атомарного водорода и возможность участия его в физико-химических превращениях.

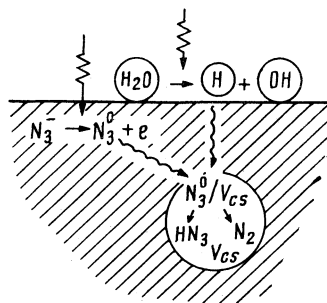


Рис. 5. Схема образования HN_3 во внутренних полостях кристаллов $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в поле излучения

Список литературы

1. Energetical Materials. V. 1. Physics and chemistry of inorganic azides / Ed. by H. D. Fair, R. F. Walker. N. Y., L.: Plenum Press, 1977.
2. Energetical Materials. V. 2. Technology of inorganic azides / Ed. by H. D. Fair, R. F. Walker. N. Y.; L.: Plenum Press, 1977.
3. Багаля Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975. С. 203.
4. Todd G., Purry E. // Nature. 1960. V. 186. P. 543.
5. Рябых С. М., Захаров Ю. А., Лысых А. П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 2. С. 327.
6. Действие радиации на органические материалы / Составители Р. Болт, Дж. Кэррол. М.: Атомиздат, 1965. С. 458–468.
7. Рябых С. М., Захаров Ю. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 2. С. 1737.
8. Рябых С. М., Лысых А. П., Захаров Ю. А. // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 4. С. 344.
9. Захаров Ю. А., Рябых С. М., Лысых А. П. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 3. С. 679.
10. Кецакло В. М., Сериков Л. А., Шарапова Л. А., Юрмазова Т. А. // 7-е Всесоюз. совещ. по дозиметрии интенсивных потоков ионизирующего излучения. 22–24 ноября 1983 г. Тез. докл. Обнинск, 1982. С. 41.
11. Heal H. G. // Nature. 1953. V. 172. P. 30.
12. Рябых С. М. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 5. С. 387.
13. Рябых С. М. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 12. С. 1654.
14. Рябых С. М. // Там же. 1990. Т. 9. № 2. С. 191.
15. Рябых С. М., Холодковская Н. В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1522.
16. Hall R. B., Williams F. E. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 5. P. 1036.
17. Пикаев В. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 69.
18. Reitzner B. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 6. P. 948.

Кемеровский государственный
университет

УДК 541.145

© 1991 г.

*Рябчук В. К., Бурюкина Г. В.***ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ФОТОСОРБЦИИ И ФОТОКАТАЛИЗЕ**

Рассмотрены процессы фотовозбуждения широкозонных оксидов и щелочно-галогенных кристаллов (ЩГК) в области собственного поглощения, поглощения примесей и поверхностных состояний и фотоиндуцированных центров окраски, приводящие к созданию центров фотосорбции и фотокатализа. Обсуждены механизмы влияния фотосорбции O_2 , H_2 , CH_4 и других молекул на фотостимулированное дефектообразование в оксидах и ЩГК, а также атомных и ионных процессов в фотосорбции и фотокатализе.

Фотосорбционные и фотокаталитические процессы с участием простых молекул H_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , H_2O являются характерными для широкозонных оксидов [1–7] и щелочно-галогенных кристаллов (ЩГК) [7–9]. В данной работе рассматриваются фотосорбционно и фотокаталитически активное поглощение света в оксидах и ЩГК и связь фотосорбции и фотокатализа с фотостимулированным дефектообразованием (ФСДО). Основное внимание уделяется фотосорбции простых молекул. Она может быть одной из стадий фотокаталитической реакции. Кроме того, существуют общие связанные с фотовозбуждением твердого тела стадии фотосорбции и фотокаталитических реакций. Поэтому фотостимулированная адсорбция является удобным модельным процессом при изучении фотовозбуждения твердых тел, приводящего к катализу и фотохимическим реакциям в гетерогенных системах.

Щелочно-галогенные кристаллы и оксиды относятся к различным классам твердых тел, отличающимся механизмами ФСДО. Оксиды являются радиационно-стойкими (РС) твердыми телами. В них фото- и радиационно-индуцированные в допороговой области энергий центры окраски образуются при захвате возбужденных носителей собственными и примесными дефектами. В радиационно-чувствительных (РЧ) ЩГК помимо захвата носителей биографическими дефектами и их перезарядки имеет место образование новых структурных дефектов при распаде экситонов в регулярных участках решетки [10].

Образование центров фотосорбции в приповерхностной области радиационно-стойких и радиационно-чувствительных кристаллов

Рассмотрим упрощенную схему (рис. 1) процессов в приповерхностной области РС кристалла, находящегося в контакте с газовой фазой, при его фотовозбуждении. Приповерхностная область в данном случае состоит из поверхности (S) — первого контакта с газовой фазой монослоя твердого тела и объемной области (В), максимальная глубина кото-

рой определяется расстоянием, с которого носители и экситоны способны достигать поверхности (до 10^{-3} – 10^{-2} см) [11]. В реальном случае фотостимулированные процессы в приповерхностной области зависят от перестройки поверхности и связанных с ней изменений энергетической структуры кристалла, от параметров области приповерхностного пространственного заряда и других факторов. Эти вопросы, а также химические аспекты фотокаталитических реакций рассмотрены в монографиях и обзорах [1–8].

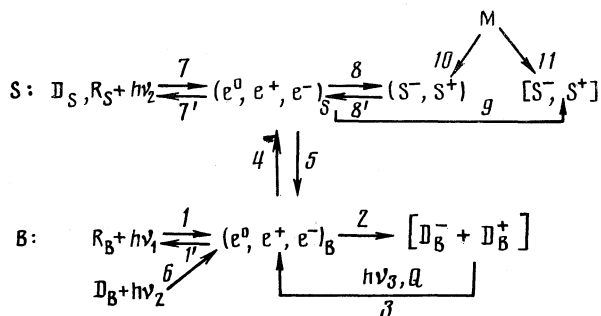


Рис. 1. Схема процессов создания центров фотосорбции и фотокатализа при возбуждении радиационно-стойкого ионного кристалла

При возбуждении регулярного кристалла в объеме (R_B) в области собственного поглощения ($h\nu_1$, процесс 1) не испытывавшие рекомбинации ($1'$) электрон-дырочные пары (e^+ , e^-) и экситоны (e^0) (здесь и далее используются обозначения, принятые в [10]) взаимодействуют с собственными и примесными дефектами с образованием (2) стабильных центров окраски электронного (D_B^-) и дырочного (D_B^+) типа. За длинноволновым краем собственного поглощения ($h\nu_2$) в области В возбуждаются примеси и дефекты (D_B) (ФСДО как перезарядка дефектов $6 \rightarrow 2$). Устойчивые центры окраски отжигаются (3) при термо- (Q) и фотоактивации в области их поглощения ($h\nu_3$).

Фотоотжиг возможен и в ходе облучения в области $h\nu_1$ [12]. Объем В и поверхность S могут обмениваться носителями заряда (4 и 5). На поверхности носители и экситоны рекомбинируют (7') и захватываются на мелких (8) и глубоких (9) ловушках с образованием соответственно нестабильных (S^-, S^+) и устойчивых (S^-, S^+) поверхностных центров фотосорбции, с которыми взаимодействуют молекулы М (10 и 11). Центры фотостимулированной адсорбции могут создаваться в области $h\nu_2$ при возбуждении собственных поверхностных состояний R_S и связанных с дефектами состояний D_S (7).

Такие же процессы имеют место и в РЧ ЩГК. Кроме того, для РЧ твердых тел наблюдается ФСДО при распаде экситонов с рождением новых структурных дефектов. Большинство первичных продуктов распада экситонов в ЩГК при комнатной температуре подвижно [10]. Поэтому схема процессов ФСДО при возбуждении кристаллов ЩГК (рис. 2) во многом подобна рассмотренной выше. Объемные экситоны, возникающие под действием света $h\nu_1$ и при рекомбинации электронов и дырок (рис. 2, процесс 1), распадаются на пары комплементарных дефектов в анионной ($v_a^+e^- + i_a^0$, $v_a^+ + i_a^-$) и катионной ($v_c^-e^+ + i_c^0$, $v_c^- + i_c^+$) подрешетках (2). При этом все межузельные дефекты (i) и катионные вакансии (v_c^-) под-

вижны. За счет рекомбинации комплементарных дефектов (2') восстанавливается регулярная решетка, ассоциация же некомплементарных приводит к созданию устойчивых центров окраски электронного (F) и дырочного (V) типов (3) [10]. Подвижные дефекты взаимодействуют с поверхностью (4 и 5), что приводит к вылету атомов и ионов в газовую фазу (6) и к образованию на поверхности нестабильных и стабильных дефектов вплоть до макроскопических (7) [10, 11].

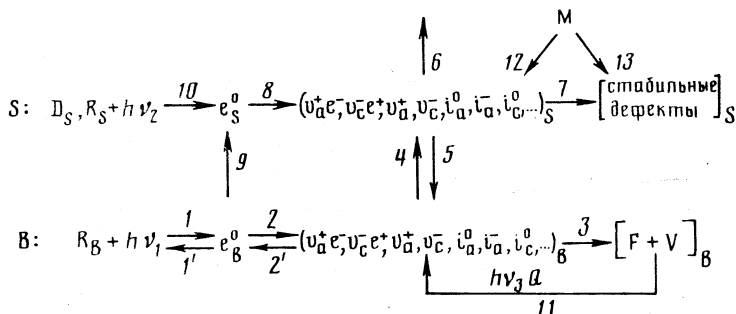


Рис. 2. Схема процессов создания центров фотосорбции и фотокатализа в радиационно-чувствительном кристалле ЩГК

Аналогично распаду объемных экситонов (2) может происходить распад экситонов и на поверхности (8). Последние поступают из объема (9) или создаются непосредственно на поверхности (10) при возбуждении светом $h\nu_2$ собственных поверхностных состояний R_S и дефектных участков D_S , характеризующихся пониженной координацией. Для ЩГК такие состояния идентифицированы спектроскопически [13]. Расчеты показывают, что сдвиг между энергиями возбуждения экситонов в объеме ЩГК и на регулярной грани (100) составляет величину от 0,1 эВ [14] до 1,0÷1,5 эВ [15], а аналогичный сдвиг для экситонов, связанных с низкокоординированными элементами поверхности, доходит до нескольких эВ [16]. Распад экситонов на поверхности ЩГК наблюдался под действием рубинового лазера [11, 17].

Под действием света в области поглощения устойчивых центров окраски $h\nu_3$ и при термоактивации (Q) происходит отжиг дефектов (11), причем при известных условиях без участия носителей заряда [10, 18].

Распад экситонов на дефекты реализуется при выполнении ряда условий, главными из которых являются превышение энергии экситона над энергией образования дефектов $E_{\text{экс}} > E_d$ и наличие автолокализации экситонов, благодаря которой время их жизни на узле превышает период колебаний кристаллообразующих частиц $\tau_{\text{лок}} \geq \tau_{\text{нол}}$. Эти условия служат критерием для разделения твердых тел на РС и РЧ [10].

Спектральные области активации фотосорбционных и фотокаталитических процессов

Фотосорбционные и фотокаталитические процессы наблюдаются при возбуждении оксидов и ЩГК в широкой спектральной области, которую можно условно разделить на три в соответствии с рассмотренными выше схемами (рис. 1 и 2).

1. Область фундаментального поглощения ($h\nu_1$). Фотосорбция и фотокаталитические реакции имеют место при возбуждении в области $h\nu_1$ как

для оксидов, так и для ЩГК. Парное образование электронов и дырок и соответственно S^- - и S^+ -центров на поверхности (рис. 1) при активации в этой области позволяет объяснить наблюдаемую на одних и тех же оксидах фотосорбцию акцепторных и донорных газов [6], каталитический характер фотолиза воды и других реакций [1–5] и механизм активации адсорбированного кислорода в реакциях фотоокисления на оксидах [4].

2. *Область несобственного поглощения ($h\nu_2$).* Для большого числа ЩГК и оксидов спектральная граница рассматриваемых процессов лежит в области $h\nu_2$ далеко за краем фундаментального поглощения, причем квантовый выход фотостимулированной адсорбции на ряде оксидов достигает максимума именно в этой области и резко падает при переходе в область собственного поглощения [6]. К фотосорбции под действием света $h\nu_2$ приводит поглощение объемных дефектов (D_v), например, F-центров в KBr [19], F- и F^+ -центров в Al_2O_3 [20] и MgO [24]. Заметим, что в этих оксидах при возбуждении F^+ -центров генерируется фотодырка и образуется F-центр [22]. Последний может быть источником фотоэлектронов. Таким образом обеспечивается создание электронов и дырок при активации F-центров.

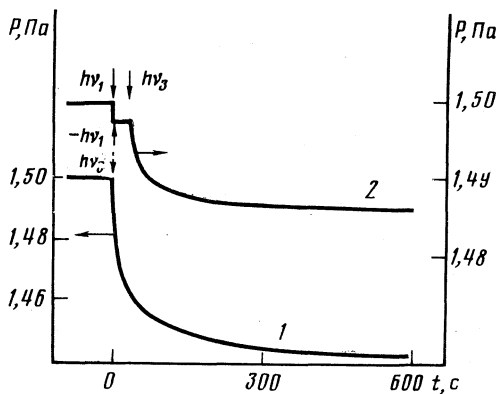
Активность фотокатализаторов в области $h\nu_2$ связывают и с возбуждением собственных (R_s) и обусловленных дефектами и примесями поверхностных (D_s) состояний, таких как регулярная поверхность и вакансии в MgO [23], мостиковые кислородные связи в TiO_2 [24] и ZnO [25], примесь Li в ZnO [26], OH-группы в MgO [23]. При активации поверхностных состояний, также как и при межзонных переходах в области $h\nu_1$, имеет место парное образование центров электронного и дырочного типа на поверхности.

Роль поверхностных состояний различной природы в процессах фотовозбуждения катализаторов рассмотрена в [2].

3. *Область поглощения фотоиндуцированных центров окраски ($h\nu_3$).* Для оксидов [6, 27] и ЩГК [8, 9] известна постсорбция, т. е. адсорбция на предварительно созданных светом стабильных поверхностных центрах (рис. 1, процесс 11 и рис. 2, процесс 13). Заметим, что центры постсорбции могут быть локализованы не только на поверхности S, но и на некоторой глубине в объеме, как это показано для ZnO, где в акте адсорбции происходит, по-видимому, туннелирование электрона от центра $[S^-]$ к молекуле O_2 [27]. Локализованные в объеме стабильные фотоиндуцированные дефекты, а также не являющиеся по тем или иным причинам центрами постсорбции поверхностные дефекты могут быть ответственными за фотосорбцию при их фотовозбуждении ($h\nu_3$) или за адсорбцию при термоактивации (Q) (рис. 1, процесс 3). Такие процессы требуют предварительно возбуждения светом $h\nu_1$ и могут быть названы фото- и термостимулированной постсорбцией — ФСПС и ТСПС соответственно. ФСПС молекул O_2 была обнаружена на фотохимически окрашенных в экситонной области ($h\nu_1$) KI, RbI (6), KBr [19] и на оксидах Sc, Y, La, Ce, Sm, Yb, Ga, Gd, Zr, Hf после возбуждения в области собственного поглощения [28]. Разновидность ФСПС молекул O_2 с предварительной активацией светом $h\nu_2$ наблюдалась на BeO и была связана, по-видимому, с перезарядкой биографических дефектов (рис. 1, процессы 6→2) [29].

Спектральная область возбуждения ФСПС перекрывается с областью поглощения фотоиндуцированных центров окраски, а красная граница ФСПС, как правило, значительно сдвинута по отношению к красной границе фотосорбции, например от 250 до 800 нм для KBr [19] и от 400

Рис. 3. Барограммы ФСПС кислорода на ZrO_2 : 1 — время предварительного УФ-облучения ($h\nu_1$) в вакууме 600 с, 2 — время УФ-облучения в 1,5 Па кислорода 0,4 с. Стрелками указаны моменты начала (+) и окончания (-) освещения светом $h\nu_1$ (лампа ДРК-120 с фильтром УФС-1) и $h\nu_3$ (ДРК-120 с фильтром ЖС-10)



до 700 нм для ZrO_2 . В отличие от кинетики фотосорбции на порошкообразных образцах KBr , а также ZrO_2 и других оксидов [6] кинетика ФСПС характеризуется насыщением при длительных засветках. Количество ΔP_∞ предельно адсорбированного кислорода при ФСПС на ZrO_2 растет с ростом времени предварительного окрашивания симбатно с количеством фотоиндуцированных центров окраски и светосуммой термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Эффект ФСПС на KBr , KI и ZrO_2 отжигается светом $h\nu_3$ в вакууме. Таким образом, ФСПС молекул O_2 связана с фотовозбуждением центров окраски.

На рис. 3 представлена барограмма ФСПС молекул O_2 при активации ZrO_2 в области $\lambda \geq 400$ нм после предварительного облучения ртутной лампой ДРК-120 через фильтр УФС-1 в вакууме и барограмма ФСПС молекул O_2 после кратковременной УФ-засветки в кислороде. Таким образом, при активации фотокатализаторов в широкой спектральной области ($h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3$), что часто применяется в рядовых экспериментах, процесс возбуждения может быть достаточно сложным и включать как создание, так и обесцвечивание центров окраски. При этом понятие красной спектральной границы фотосорбционного (фотокаталитического) эффекта становится неоднозначным.

Дефекты, захватывающие носители с образованием центров окраски, играют при фотосорбции двойную роль. Они накапливают носители и энергию, которые могут быть реализованы на стадии обесцвечивания. Вместе с тем на начальных стадиях облучения объемные ловушки могут конкурировать с поверхностными центрами захвата, уменьшая эффективность фотосорбции в области $h\nu_1$. Последнее проявляется в зависимости коэффициента памяти ФСПС от времени предварительной засветки в вакууме, которая аппроксимируется формулой: $K = a/(t+1) + b$, где $a = (6,0 \pm 0,1)$, $b = (0,20 \pm 0,01)$ для случая ФСПС кислорода на ZrO_2 . Коэффициент K для ФСПС определен по аналогии с коэффициентом памяти постсорбции [6]: $K = \Delta P_\infty / \Delta P$, где ΔP — количество фотосорбированного газа при засветке в области $h\nu_1$, а ΔP_∞ — предельное количество газа, адсорбированного при ФСПС для одинаковых экспозиций светом $h\nu_1$.

Падение величины K со временем связано с тем, что по мере окрашивания, т. е. уменьшения числа пустых ловушек в объеме кристалла, растет относительная эффективность канала (4) в сравнении с (2) (рис. 1). Об эффективности каналов (2) и (4) можно судить по величинам абсолютных начальных квантовых выходов образования центров окраски и фотосорбции. Для ZrO_2 абсолютный квантовый выход образования F-

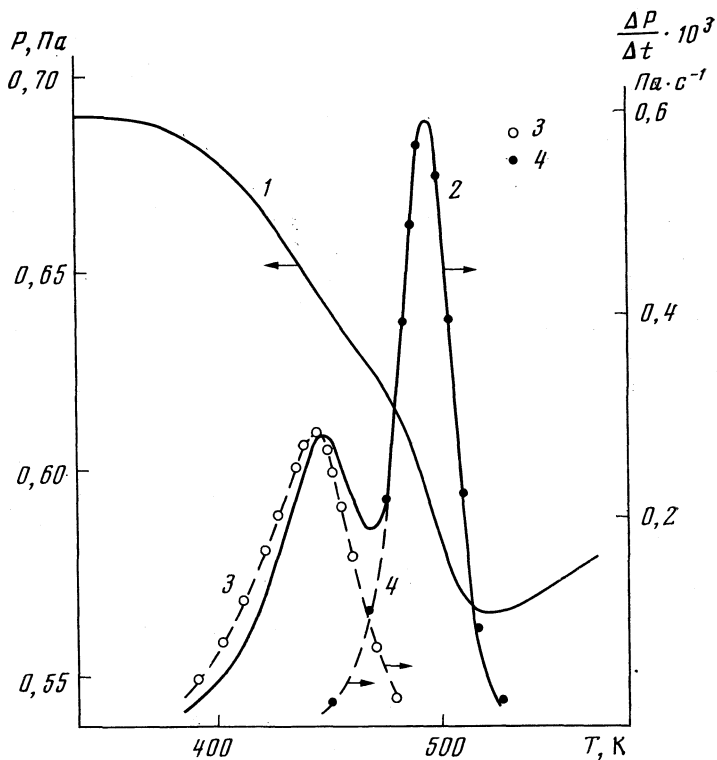


Рис. 4. Барограмма термостимулированной постсорбции кислорода (1) и ее производная (2) при линейном нагреве фотохимически окрашенного образца КВг. Расчетные кривые (3 и 4) производной ТСПС получены для кинетических параметров, определенных для КВг в работе [18] из термолюминесцентных данных

центров на длине волны 254 нм составляет величину $\sim 0,1$, а квантовый выход фотосорбции O_2 — 0,02 [30].

Эффект ТСПС кислорода во многом аналогичен ФСПС кислорода, но он наблюдается реже, по-видимому, из-за того, что в ТСПС проявляются только высокотемпературные формы адсорбции. Из выше перечисленных оксидов, для которых обнаружена ФСПС O_2 , ТСПС O_2 наблюдается только на ZrO_2 , Sm_2O_3 и Yb_2O_3 , а также на КВг и КИ [19]. На рис. 4 представлена барограмма ТСПС O_2 и ее производная, полученные при линейном нагреве в замкнутом объеме фотохимически окрашенного образца КВг. Положения максимумов скорости ТСПС O_2 совпадают с положениями двух из шести максимумов ТСПЛ, наблюдавшихся для КВг в работе [18]. Максимум для ZrO_2 при ТСПС O_2 при 420 К совпадает с положением одного из трех максимумов ТСПЛ, измеренной нами. Явление ТСПЛ ZrO_2 связано с рекомбинацией высвобождающихся из ловушек электронов с дырочными центрами [31]. Таким образом, ТСПС O_2 на ZrO_2 и КВг не является фотосорбцией, вызванной свечением ТСПЛ или активированной адсорбцией на центрах постсорбции.

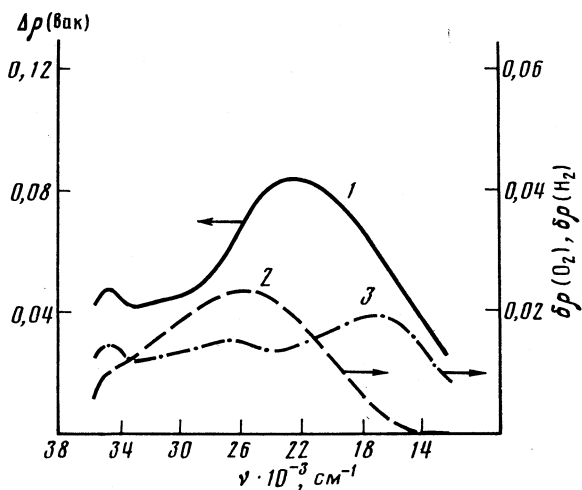


Рис. 5. Разностные спектры диффузного отражения ZrO_2 при облучении лампой ДРК-120 в вакууме (1), кислороде (2) и водороде (3). Давление газов 1,5 Па. Время экспозиции 600 с

Фотосорбция и накопление центров окраски в оксидах и ЩГК

Влияние темновой и фотостимулированной адсорбции молекул простых газов, фотодесорбции и фотореакций с участием этих молекул на окрашивание оксидов и ЩГК отмечалось и исследовалось в ряде работ (см., например, [32–34]).

Схема процессов возбуждения РС твердых тел (рис. 1) позволяет выделить два эффекта:

а) увеличение числа созданных электронных центров за счет дополнительной локализации дырок и увеличение числа центров дырочного типа за счет дополнительной локализации электронов на поверхности при фотосорбции (процесс 10), в результате которой мелкие ловушки — нестабильные центры (S^-) и (S^+) трансформируются в глубокие, связанные с адсорбционными комплексами;

б) уменьшение скорости образования электронных и дырочных центров окраски при фотосорбции молекул на нестабильных поверхностных центрах (S^-) и (S^+) соответственно вследствие конкуренции процессов (2) и (4).

В качестве примера на рис. 5 представлены разностные спектры диффузного отражения (СДО) фотоиндуцированных центров окраски в ZrO_2 (квалификации «ос.ч. 7–4») после длительного облучения в вакууме: $\Delta\rho(\text{вак}) = \rho_0 - \rho$, где ρ_0 — исходный СДО тщательно очищенного от органических загрязнений и адсорбированных молекул ZrO_2 [35], ρ — СДО после облучения в области $h\nu_1$, а также разностные спектры $\delta\rho(O_2) = \Delta\rho(O_2) - \Delta\rho(\text{вак})$ и $\delta\rho(H_2) = \Delta\rho(H_2) - \Delta\rho(\text{вак})$ после облучения в кислороде и водороде соответственно. Для ZrO_2 полосы поглощения F^- ($\nu_{\text{макс}} = 15600 \text{ см}^{-1}$) и F^+ -центров ($\nu_{\text{макс}} = 25600 \text{ см}^{-1}$), а также электронных центров ($\nu_{\text{макс}} = 34600 \text{ см}^{-1}$), связанных с ионами циркония [34], значительно перекрыты с полосами поглощения неидентифицированных дырочных центров. Облучение в H_2 и O_2 позволяет выявить полосы поглощения электронных и дырочных центров окраски, вызванного дополнительным их

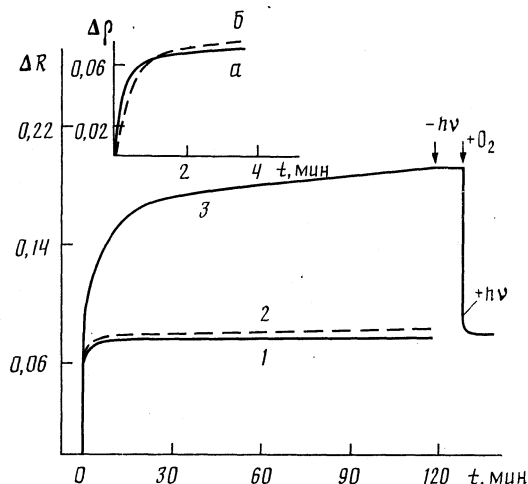


Рис. 6. Кинетика изменения интегрального коэффициента диффузного отражения ZrO_2 при облучении лампой ДРК-120 в вакууме (1), кислороде (2), водороде (3). Давление газов 100 Па. Стрелками для кривой 3 указаны моменты впуска ($+O_2$) кислорода ($P=100$ Па) после окончания освещения ($-h\nu$) в водороде и его откачки и начала ($+h\nu$) освещения в O_2 . На вставке: кинетика изменения интегрального коэффициента диффузного отражения ($\nu=23\,300\text{ см}^{-1}$) при облучении лампой ДРК-120 с фильтром УФС-1 в вакууме (а) и O_2 ($P=1,5$ Па) (б)

образованием при фотосорбции H_2 и O_2 соответственно (рис. 5). По аналогии с другими оксидами [6, 24] для диоксида циркония наиболее вероятной формой фотосорбированного кислорода являются ион-радикалы O_2^- , а фотосорбция водорода представляет собой диссоциативную адсорбцию на поверхностных дырочных центрах типа O^- [26]. Центры O^- в ZrO_2 наблюдались методом ЭПР [37], а также в работе [38] и нами по эффекту фотоиндуцированной адсорболоминесценции [39].

Для частот $\nu < 16500\text{ см}^{-1}$ в области поглощения F-центров наблюдается строгая линейная зависимость между числом израсходованных из газовой фазы молекул H_2 при облучении и величиной $\delta\rho(H_2)$, т. е. числом дополнительно созданных F-центров [35], что согласуется с предложенной интерпретацией (а) влияния фотосорбции на окрашивание.

Интегральный коэффициент диффузного отражения ZrO_2 падает сильнее как при облучении в O_2 , так и в H_2 по сравнению с засветкой в вакууме. При этом кинетика накопления дефектов при освещении в вакууме (рис. 6) имеет насыщаемый характер. Для кинетики образования центров окраски ZrO_2 при облучении в H_2 характерно наличие двух стадий: быстрой насыщающейся и слабо насыщающейся медленной стадии. Как показано в работе [35], последняя стадия определяется фотоокислением водорода кислородом оксида с образованием дополнительных анионных вакансий. Созданные за счет фотосорбции и фотоокисления центры окраски локализованы преимущественно на поверхности, о чем свидетельствует быстрый темновой и фотоотжиг в присутствии кислорода наведенной на этой стадии окраски. Аналогичная связанная с реакциями фотоокисления стадия окрашивания имеет место при облучении очищенных образцов ZrO_2 в CH_4 , C_2H_6 и при засветке в вакууме неочищенных образцов с адсорбированными органическими молекулами [35].

Эффект уменьшения скорости окрашивания (б) проявляется только при малых экспозициях. На рис. 6 представлен начальный участок кривой изменения коэффициента диффузного отражения ZrO_2 в области поглощения F^+ -центров при облучении в кислороде и вакууме.

Влияние фотосорбции и фотоокисления на окрашивание было обнаружено для девятнадцати исследованных оксидов по изменению интегрального коэффициента диффузного отражения ΔR [40]. Подобно диоксиду циркония ведут себя оксиды Zr, In, Sm, Gd, Dy, Yb, Ti, Sn, Nb, Bi, для которых $\delta R(O_2) \leq 0,01$, а $\delta R(H_2, C_2H_6) = 0,02 \div 0,20$ после двухчасовой экспозиции ртутной лампой ДРК-120. Для оксидов Be, Mg, Al, Sc, Ga, Y, La, Hf справедливо $\delta R(H_2, C_2H_6) < 0$, $\delta R(O_2) \geq 0,015$. (Величины ΔR и δR для интегрального коэффициента отражения введены аналогично величинам Δr и δr .) У этой группы оксидов отличие в эффекте H_2 , C_2H_6 может быть кажущимся из-за ограниченности спектрального диапазона интегрирующей сферы (400–800 нм). Так, для изученного ранее Л. Л. Басовым методом СДО Sc_2O_3 [33] наблюдался ярковыраженный рост дырочных и электронных центров при окрашивании в O_2 и H_2 соответственно в согласии с рассмотренным на примере ZrO_2 механизмом (а). Однако в Sc_2O_3 полосы поглощения центров V- (350–500 нм) и F-типа (750–1150 нм) разделены спектрально, причем последние не регистрируются интегрирующей сферой.

Для KBr фотосорбция O_2 приводит к уменьшению, а для KI — к увеличению числа созданных F-центров при возбуждении в первой экситонной полосе поглощения [33]. Таким образом, рассмотренные эффекты имеют достаточно общий характер.

Возможная роль атомных и ионных процессов в твердом теле в адсорбции и катализе

Рассмотренные выше связи между фотосорбцией и ФСДО определяются в основном электронными процессами. Можно поставить следующие вопросы: 1) какова роль ФСДО с рождением новых структурных дефектов в фотосорбции и фотокатализе? и 2) возможна ли фотосорбция на РЧ твердых телах без непосредственного участия носителей заряда (рис. 2, процессы 12, 13)? Первая проблема была сформулирована В. Ф. Киселевым [41], который интерпретировал корреляцию между фотосорбционной и фотокаталитической активностью и шириной запрещенной зоны оксидов E_g [32] как проявление ФСДО. Ряд экспериментальных данных указывает на образование на поверхности РС оксидов структурных дефектов под действием света и их роль в фотосорбции и фотокатализе [2, 6, 42]. О возникновении кислородных вакансий при УФ-облучении оксидов, в частности, свидетельствует наблюдавшееся нами значительное выделение кислорода с поверхности Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Bi_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 при нагреве после засветки в вакууме.

Связь между ФСДО с рождением новых структурных дефектов и фотосорбцией естественно искать для РЧ ЩГК. Возможным проявлением такой связи является представленная на рис. 7 зависимость между фотосорбционными активностями ЩГК (начальными квазистационарными скоростями фотосорбции) A по кислороду [8, 9] и параметром Рабина — Клика s/D [43], где s — расстояние между соседними анионами в направлении $\langle 110 \rangle$ для ГЦК ЩГК, а D — диаметр атома галогена. Коэффициент линейной корреляции для этой зависимости $r = 0,79$, уровень значимости $\alpha = 0,001$. Обнаружена также корреляция между величинами A и энер-

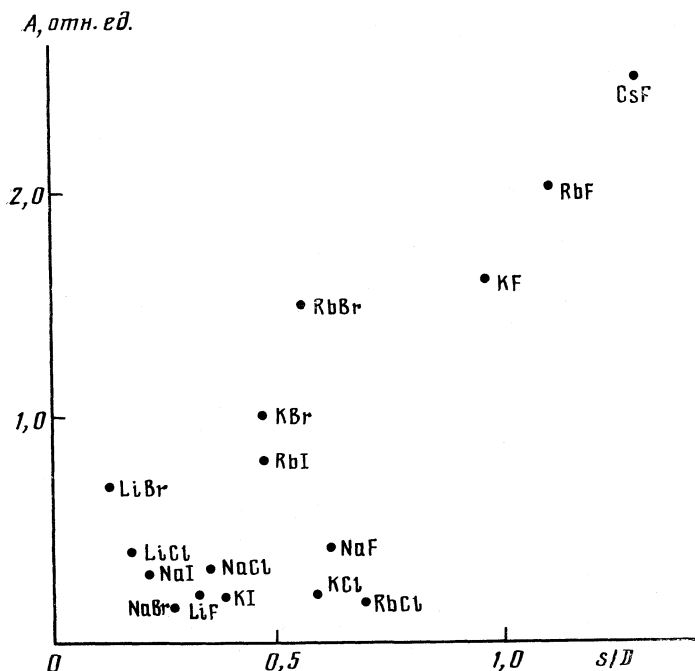


Рис. 7. Зависимость фотосорбционной активности ЩГК по кислороду A от параметра Рабина – Клика s/D

тиями образования анионных френкелевских дефектов E_{Φ}^{-} ($r = -0,63$, $\alpha = 0,01$). Таким образом, фотосорбционная активность ЩГК тем выше, чем выше параметр s/D и чем ниже энергия образования анионных френкелевских дефектов. (О связи энергетики создания дефектов при распаде экситонов в ЩГК с параметром s/D см. [44].) Поскольку эффективность ФСДО для ЩГК также растет с ростом параметра s/D [43, 45], можно заключить, что ФСДО по экситонному механизму является стадией фотосорбции O_2 на щелочно-галогенных кристаллах, т. е. фотосорбция обусловлена процессами, представленными на рис. 2.

Вместе с тем в экспериментах [8, 9] активация фотосорбции осуществлялась в области несобственного поглощения $h\nu_2$ для большинства ЩГК. Энергия квантов света ($E \leq 6,2$ эВ) была достаточной только для возбуждения интергалогенных экситонов в ряде ЩГК [46] или экситонных состояний, обусловленных низкокоординированными участками поверхности [13, 16]. Заметим, что плотность этих состояний на прогретах в вакууме ЩГК составляет величину до 10^{13} см $^{-2}$ [47]. Ряд данных свидетельствует о возможности распада экситонов на поверхности [11, 17]. Однако авторам не известны экспериментальные подтверждения такого распада под действием света низкой интенсивности. Поэтому приведенная выше интерпретация носит характер гипотезы.

О связи ФСДО с фотосорбцией свидетельствуют и результаты исследования ТСПС O_2 на КВг. Известно [10], что при термо- и фотоотжиге окраски в ЩГК реализуются те же состояния, что и при окрашивании, вплоть до образования автолокализованных экситонов при рекомбинации: $v_a^+ e^- + i_a^0 \rightarrow e^0$. В работе [18] показано, что два пика ТСЛ, совпадающие

по положению с максимумами скорости ТСПС O_2 на KBr (рис. 4), определяются термической диссоциацией дырочных центров с высвобождением подвижного атома брома (i_a°), и отжиг окраски не сопровождается термостимулированным током. Можно предположить, что при ТСПС O_2 (а также и при фотосорбции) на поверхности ЩГК образуются те или иные кислород-галогенные комплексы, например, $NaIO_2$ [48]. Аналогичным образом объясняется рост числа созданных F-центров в KI при длительном облучении в O_2 в сравнении с облучением в вакууме [33]. Действительно, стабилизация на поверхности подвижных атомов галогена может снижать эффективность рекомбинации межузельных атомов иода с F-центрами и способствовать накоплению последних.

В общем случае при возбуждении ЩГК реализуется, по-видимому, достаточно сложный механизм образования центров фотосорбции и фотокатализа, включающий оба типа ФСДО с участием как электронных, так и атомных (ионных) процессов в твердом теле, что характерно для радиационно-стимулированных явлений в гетерогенных системах [11].

Селективность, обусловленная спектральной областью возбуждения фотокатализаторов

Область спектральной активности фотокатализаторов (рис. 1 и 2) была разделена на три, исходя из специфики поглощения света катализатором. Представленные на рис. 1 и 2 схемы позволяют систематизировать и интерпретировать ряд наблюдаемых эффектов. Вместе с тем в них не учитываются некоторые существенные с точки зрения фотосорбции и фотокатализа факторы. К таким факторам относятся зависящая от длины волны возбуждающего света глубина, на которой происходит генерация носителей, что определяет их плотность, миграционные потери и влияние приповерхностных электрических полей. Не учтены в выше указанных схемах и взаимодействия носителей заряда и экситонов с адсорбированными молекулами, также зависящие от длины волны возбуждающего света. Поэтому можно ожидать отличий в характере протекания фотосорбционных и фотокаталитических процессов в зависимости от спектральной области возбуждения. Действительно, такие различия можно обнаружить для ЩГК и оксидов и в соответствии с этим выделить те же спектральные области активности ЩГК и оксидов.

Так, для ЩГК [49] при активации светом $h\nu_1$, $h\nu_2$ и $h\nu_3$ фотосорбция O_2 отличается по кинетике, временам жизни центров адсорбции и характеру термодесорбционных спектров. Аналогичные отличия характерны для УФ-фотосорбции и ФСПС O_2 на ZrO_2 [28].

Фотосорбированный при возбуждении ЩГК в этих спектральных областях кислород проявляет неодинаковую активность в реакциях фотоокисления при повторной активации. Отсутствие окисления H_2 и CO при возбуждении ЩГК в области $h\nu_1$ связано с фотодесорбцией активных (в возбужденном состоянии, возможно, синглетных [50]) форм кислорода при взаимодействии с экситонами [49].

Ранее [24] отмечалось изменение кинетики фотосорбции O_2 и порядка реакции фотоокисления CO на TiO_2 при переходе из области $h\nu_1$ в область $h\nu_2$, что связывалось с особенностями образования центров катализа при межзонном возбуждении и возбуждении поверхностных состояний диоксида титана.

Для оксидов наблюдаются фотоокисление и фотоконверсия CH_4 в этан, этилен и другие углеводороды [3, 4, 38, 51, 52]. У этих реакций общая

первая стадия — диссоциативная фотосорбция метана на дырочных центрах O^- , которые возникают при активации светом $h\nu_1$ и $h\nu_2$. Тем не менее, в области $h\nu_1$ преобладают продукты фотоокисления метана, а в области $h\nu_2$ — конверсии [38, 52]. В работе [52] при возбуждении TiO_2 видимым светом ($\lambda \geq 400$ нм) метан преобразовывался в этан и другие углеводороды с выходом 0,6, а авторы работы [51] наблюдали лишь следы C_2H_6 среди продуктов окисления CH_4 на TiO_2 под действием света ($\lambda \geq 320$ нм), затрагивавшего край фундаментального поглощения. Авторы работ [38, 52] полагают, что разные пути преобразования метана на оксидах связаны с разной плотностью возбуждения при активации сильно ($h\nu_1$) и слабо ($h\nu_2$) поглощаемым светом. Значительный выход продуктов конверсии CH_4 наблюдался на TiO_2 под действием проникающего рентгеновского излучения [52].

Таким образом, отмеченные особенности фотореакций на оксидах и ШГК объясняются различными причинами. Тем не менее, зависимость характера фотокаталитических реакций от длины волны возбуждающего света является специфическим свойством фотокатализаторов и может проявляться как селективность, обусловленная спектральной областью их возбуждения.

Список литературы

1. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. С. 288.
2. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. С. 236.
3. Bickley R. I. Catalysis. V. 5. L., 1982. P. 308–332.
4. Formenti M., Teichner S. I. // J. Catalysis. 1978. V. 2. P. 97.
5. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. М.: Мир, 1986. С. 629.
6. Басов Л. Л., Кузьмин Г. Н., Прудников И. М., Солоницын Ю. П. Успехи фотоники. Вып. 6 / Под ред. Ф. И. Вилесова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 82–120.
7. Солоницын Ю. П., Басов Л. Л., Рябчук В. К. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2624.
8. Басов Л. Л., Рябчук В. К., Солоницын Ю. П. Успехи фотоники. Вып. 7 / Под ред. М. Е. Аюпяна. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. С. 3–48.
9. Ryabchuk V. K., Basov L. L., Solonitzyn Yu. P. // React. Kinet. Catal. Letters. 1988. V. 36. № 1. P. 119.
10. Луцкий Ч. Б., Луцкий А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. С. 264.
11. Александров А. Б., Алукер Э. Д., Васильев И. А. и др. Введение в физикохимию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. С. 244.
12. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. С. 315.
13. Chiorino A., Garrone E., Chiorri G., Zecchina A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1980. V. 76. P. 420.
14. Завт Г. С., Сакс Т. Я. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 1. С. 296.
15. Котомин Е. А., Шлюгер А. Д., Ермошкин А. Н., Дзелле Ю. Р. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах / Под ред. В. Зирапа. Рига: Изд-во ЛГУ, 1980. С. 58–73.
16. Garrone E., Zecchina A., Stone F. S. // Philosophical Mag. B. 1980. V. 42. № 5. P. 420.
17. Schmidt A., Branlich P., Rol P. // Phys. Rev. Letters. 1975. V. 35. № 20. P. 1382.
18. Mariani D. F., Alvares Rivas I. L. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. № 10. P. 3499.
19. Андреев Н. С., Басов Л. Л., Лапушкин М. Н., Рябчук В. К. // III Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующих излучений и света на гетерогенные системы. Кемерово, 1982. Ч. 1. С. 49–51.
20. Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Химическая физика. 1987. Т. 6. № 4. С. 466.
21. Кузнецов В. Н., Климовский А. О., Лисаченко А. А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 659.
22. Crowford J. // Semicond. and Insulat. 1983. V. 5. P. 599.
23. Harkins C. G., Shang W. W., Leland T. W. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 1. P. 130.

24. Черкашин А. Е., Володин А. М., Кошечев С. В., Захаренко В. С. Успехи фотоники. Вып. 7 / Под ред. М. Е. Акопяна. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. С. 86–142.
25. Володин А. М., Черкашин А. Е. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 3. С. 598.
26. Захаренко В. С., Черкашин А. Е., Кейер Н. П., Кошечев С. В. // Тр. Ин-та Катализа СО АН СССР. Вып. 4 / Под ред. А. Е. Черкашина. Новосибирск, 1974. С. 54–69.
27. Деркач В. И., Дробинин А. Н., Прудников И. М., Солоницын Ю. П. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 3. С. 718.
28. Бурукина Г. В., Витковский Г. Э., Рябчук В. К. // V Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующих излучений на гетерогенные системы. Кемерово, 1990. Ч. 1. С. 159.
29. Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А. Успехи фотоники. Вып. 7 / Под ред. М. Е. Акопяна. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. С. 48–85.
30. Бурукина Г. В., Витковский Г. Э., Рябчук В. К. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1990. Вып. 4. № 25. С. 85.
31. Sarger J. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 133. № 2. P. 124.
32. Басов Л. Л. Исследование фотосорбционных и фотоэлектрических процессов на окиси цинка и двуокиси олова: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1973. 195 с.
33. Басов Л. Л., Рябчук В. К. // V Всесоюз. совещ. по физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983. Ч. 1. С. 215–216.
34. Михайлов М. М., Дворецкий М. И., Кузнецов Н. Я. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1984. Т. 20. № 3. С. 449.
35. Бурукина Г. В., Басов Л. Л., Кузьмин Г. Н., Рябчук В. К. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1990. Вып. 3. № 18. С. 32.
36. Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 182.
37. Гезалов Х. Б., Гарибов А. А., Касумов Р. Д. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 472.
38. Котова О. Б., Басов Л. Л. Фотокаталитическое получение этилена. Л., 1986. 16 с. — Деп. в ВИНТИ 4.02.86, № 788-B86.
39. Андреев Н. С., Котельников В. А. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1612.
40. Бурукина Г. В., Басов Л. Л., Кузьмин Г. Н., Рябчук В. К. // V Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующих излучений на гетерогенные системы. Кемерово, 1990. Ч. 1. С. 160–161.
41. Киселев В. Ф. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 5. С. 1146.
42. Басов Л. Л., Котова О. Б. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика, химия. 1986. Вып. 4. С. 30.
43. Rabin H., Klick C. // Phys. Rev. 1960. V. 117. № 4. P. 1005.
44. Эланго М. И. // Физика твердого тела. 1975. Т. 17. № 8. С. 2356.
45. Townsend P. D. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. V. 6. P. 961.
46. Maki M., Nagasawa N., Hirai M. // Solid State Commun. 1975. V. 17. № 11. P. 1409.
47. Serna I., Bru L. // Surface Sci. 1968. V. 12. № 2. P. 369.
48. Tevault D. E., Smardzewski R. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 2. P. 3955.
49. Рябчук В. К., Басов Л. Л., Солоницын Ю. П. // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 11. С. 1475.
50. Солоницын Ю. П., Басов Л. Л., Рябчук В. К. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2619.
51. Kaliaguine S. L., Shelimov B. N., Kazansky V. B. // J. Catalysis. 1978. V. 55. P. 384.
52. Kuzmin G. N., Knatko M. V., Kurganov S. V. // React. Kinet. Catal. Letters. 1983. V. 23. № 3–4. P. 313.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном университете

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.039

© 1991 г.

Левкин А. В., Цивадзе А. Ю., Васманов В. В., Демин С. В.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ МАГНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ $Mg(SCN)_2$ С ПОМОЩЬЮ БЕНЗО-15-КРАУН-5

В режиме экстракционной хроматографии проведено умножение изотопного эффекта в обменной системе гидратированный катион магния – комплекс $Mg(SCN)_2$ с экстрагентом бензо-15-краун-5 в дихлорметане и хлороформе. Получены максимальные степени разделения изотопов магния (для масс 24 и 26), равные соответственно 1,18 и 1,21 при коэффициентах разделения $1,0044 \pm 0,0004$ и $1,0033 \pm 0,0003$.

Наиболее эффективное разделение изотопов реализуется, как известно, при амальгамном обмене. В случае изотопов магния коэффициент разделения α для масс 24 и 26 составляет 1,022 в системе амальгама магния – водный раствор $MgCl_2$ [1]. Ионнообменное разделение существенно менее эффективно: значение α составляет 1,00016 для масс 25 и 26 [2]. Представляет интерес измерение α изотопов магния при экстракции краун-эфирами, которые, как известно [3, 4], проявляют изотопно-сепарирующие свойства в отношении лития, калия, кальция и других металлов. Ранее проведенное исследование [5] показало, что при экстракции трихлорацетата магния растворами 15-краун-5 в CH_2Cl_2 и $CHCl_3$ значение α составляет соответственно 1,0017 и 1,0014, в то время как экстракция перхлората магния раствором дициклогексано-18-краун-6 в хлороформе не сопровождается изотопным эффектом магния.

Представляется целесообразным расширение круга экстракционных систем для разделения изотопов магния. Нами изучена экстракция роданида магния растворами бензо-15-краун-5 (Э) в дихлорметане и хлороформе (рис. 1). Концентрации магния в органической фазе весьма значительны, что подтверждает известный факт, согласно которому экстрагируемость солей улучшается с ростом поляризуемости аниона. В отличие от экстракционных систем $Mg(SCN)_2(aq)$ – 15-краун-5 (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$) приемлемые коэффициенты распределения магния достигнуты при экстракции из нейтральных растворов, без добавок серной кислоты.

Умножение эффекта разделения изотопов проведено экстракционной хроматографией в режиме прямого фронтального анализа (аналогично [5, 6]). После прохождения через хроматографическую колонну передний фронт зоны магния подвергался фракционному отбору. Пробы анализировались на содержание магния методом спектрофотометрии пламени (ААС-3). Изотопный состав проб измерялся на масс-спектрометре МИ-1201В. Тип ионизации – термоионная эмиссия, химическая форма –

Разбавитель	c_D	c_B	c_O	Q_{\max}	α
CH_2Cl_2	1,5	1,8	0,19	1,18	$1,0044 \pm 0,0004$
$CHCl_3$	1,5	2,2	0,07	1,21	$1,0033 \pm 0,0003$

Рис. 1. Изотермы экстракции $Mg(SCN)_2$ растворами Э в CH_2Cl_2 (1) и $CHCl_3$ (2); c_0 , c_b — концентрации магния в органической и водной фазах; $c_3=2$ моль/л

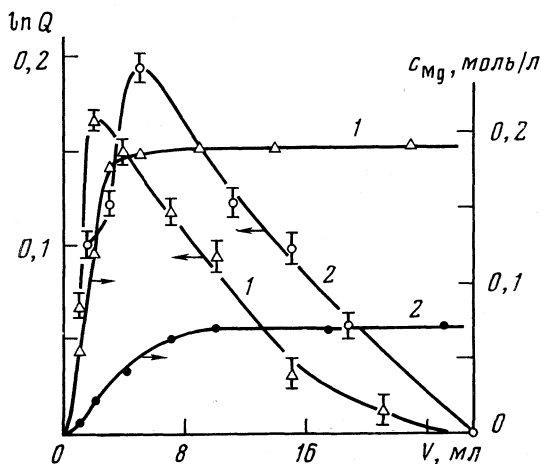
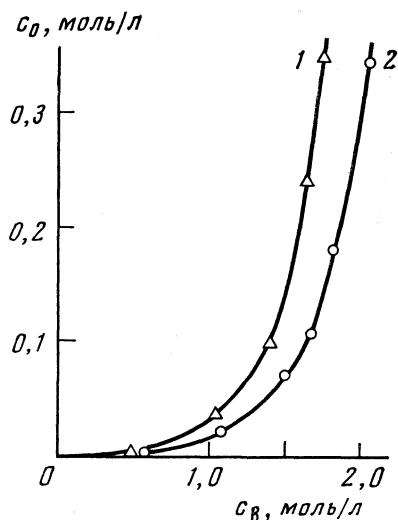


Рис. 2. Выходные кривые магния и изотопное накопление в зависимости от объема переходной зоны для систем на основе CH_2Cl_2 (1) и $CHCl_3$ (2)

MgO . Расчет величин α осуществлялся по формуле Спеддинга [7]. Выходные кривые магния, а также кривые изотопного накопления приведены на рис. 2. Концентрации краун эфира (c_3), Mg в водном (c_b) и органическом (c_0) растворах (моль/л), а также результаты экспериментов даны в таблице. Значения степени разделения изотопов Q и α рассчитаны для масс 24 и 26.

Таким образом, две изученные химообменные системы характеризуются более высокими значениями α по сравнению с экстракционными системами на основе 15-краун-5 [5]. Это может быть объяснено, во-первых, существенно большей липофильностью Э по сравнению с 15-краун-5 и, во-вторых, отсутствием эффекта изменения объема при экстракции роданида магния, в отличие от экстракции $Mg(SCN)_2$ растворами 15-краун-5. Оба эти фактора косвенно указывают на больший масштаб различия противопоставляемых химических форм магния в отношении двух параметров — конфигурации координационной сферы и типа координируемых лигандов. Это, как известно [8], способствует увеличению α . Экстремумы на кривых изотопного накопления, наблюдающиеся для обеих систем, могут быть обусловлены либо методическими факторами (прежде всего, возможной неидеальностью фронта переходной

зоны, ее «перекосом»), либо концентрационной зависимостью α . Величины ВЭТС, рассчитанные по уравнению Клемма [6], равны 1,0 и 2,1 мм для систем на основе CHCl_3 и CH_2Cl_2 соответственно.

Список литературы

1. Кравченко А. В., Рылов В. С. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 4. С. 910.
2. Aaltonen J. // Suomen kem. 1971. V. 44. № 1. P. B1.
3. Symons E. A. // Separ. Sci. and Technol. 1985. V. 20. № 9-10. P. 633.
4. Heumann K. G. // Top. Curr. Chem. 1985. V. 127. P. 77.
5. Левкин А. В., Басманов В. В., Демин С. В., Цивадзе А. Ю. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1376.
6. Демин С. В., Михайлов В. Н., Князев Д. А. // Там же. 1989. Т. 63. № 2. С. 562.
7. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 23. P. 6125.
8. Жаворонков Н. М., Князев Д. А., Ивлев А. А., Клинский Г. Д. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 385.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила в редакцию
10.XI.1989

УДК 541.124

© 1991 г.

Лукашенко В. Н., Галиаскаров Ф. М.

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ НЕПОЛНОЙ ИНФОРМАЦИИ О ВЕКТОРЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Для описания поведения компонентов сложной химической реакции с элементарными реакциями первого кинетического порядка предложено использовать дифференциальные уравнения, включающие единственный компонент.

Рассмотрим протекание сложной химической реакции, элементарные звенья которой являются реакциями первого кинетического порядка. Используя результаты [1], можно утверждать, что для наблюдаемой концентрации c_i существует дифференциальное уравнение

$$L_i c_i = \sum_k L_k c_k, \quad (1)$$

где L_i , L_k — дифференциальные операторы с постоянными коэффициентами, определяемыми по константам скоростей элементарных реакций.

Если в правую часть уравнения (1) входит концентрация c_m , которая экспериментально не определяется, то «умножив» правую и левую часть уравнения на дифференциальный оператор L_m , для которого справедливо условие

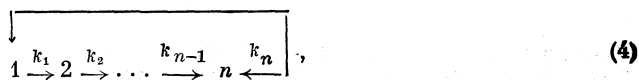
$$L_m c_m = 0, \quad (2)$$

мы получим уравнение того же типа, что и (1), но без концентрации L_m . В случае необходимости указанную процедуру можно повторить вплоть до получения для концентрации c_i уравнения типа (2). Оператор L_m для описания концентрации c_m , обладающий свойством (2), назовем аннулирующим.

Первый результат получим, видоизменив формулу примера 1 из работы [2]

$$\left[\prod_{i=1}^n (D + k_i) - \prod_{i=1}^n k_i \right] c_j = 0, \quad j = \overline{1, n}, \quad (3)$$

которая была получена для замкнутой циклической системы



где c_j — концентрация j -го компонента, k_i — константа скорости элементарной реакции превращения i -го компонента, $D = d/dt$ — оператор дифференцирования по времени t . Запись (3) отличается от приведенной в работе [2] индексом j , что не существенно, так как, изменив нумерацию компонентов, любой компонент можно сделать j -м.

Подмножество компонентов сложной химической реакции, каждый из которых, исключая, быть может, один, имеет превращение в следующий, назовем ветвью. Ветвь, для которой все компоненты равноправны, назовем циклической. Циклическая сложная химическая реакция — частный случай циклической ветви. Для выделенного компонента компоненты ветви естественным образом разобьем на потомков и предков. Будем обозначать g_i — константу скорости исчезновения, h_i — константу скорости превращения в следующий компонент ветви, k_{ji} — константу скорости превращения в j -й компонент сложной химической реакции для i -го компонента. Предположим, что компоненты сложной химической реакции могут превращаться в q -й компонент циклической ветви со скоростью v_q . Кинетические дифференциальные уравнения для такой циклической ветви имеют вид $Dc_j = -g_j c_j + h_r c_r + v_j$, $j=1, n$, $v_j=0$ для $j \notin \{q\}$ $r=n$ для $j=1$, в остальных случаях $r=j-1$. Результат приравнивания $\det R$ нулю для j -го компонента циклической ветви (определение матрицы см. в [2]) можно записать в форме

$$L_c c_j = \sum_q \prod_{q \leftarrow i \leftarrow j} h_i \prod_{j \leftarrow i \leftarrow q} l_i v_q, \quad j=1, \dots, n, \quad (5)$$

где

$$l_i = D + g_i, \quad L_c = \prod_{i=1}^n l_i - \prod_{i=1}^n g_i,$$

знаки \leftarrow и \leftarrow острием обращены к предкам, стоящего справа компонента, в первом случае без включения и во втором с включением его. В случае пустого множества индексов произведение $\prod \dots$ в (5) полагается равным единице, что общепринято. Если для $\{q\}$ существуют компоненты $\{p\}$, т. е. $v_q = k_{qp} c_p$, то уравнение (5) можно записать в форме

$$L_c c_j = \sum_p H_{jp} c_p, \quad (6)$$

где

$$H_{jp} = \sum_q k_{qp} \prod_{q \leftarrow i \leftarrow j} h_i \prod_{j \leftarrow i \leftarrow q} l_i.$$

Пусть циклическая ветвь разомкнута. Будем считать, что потомков не имеет j -й компонент. Уравнение (5) примет вид

$$L_j c_j = \sum_q \prod_{q \leftarrow i \leftarrow j} h_i v_q, \quad (7)$$

а (6)

$$L_j c_j = \sum_p H_{jp} c_p, \quad (8)$$

где

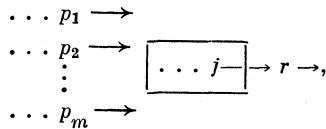
$$L_j = \prod_{i \leftarrow j} l_i, \quad H_{jp} = \sum_q k_{qp} \prod_{q \leftarrow i \leftarrow j} h_i.$$

Если все $v_q=0$, то уравнение (5) примет вид

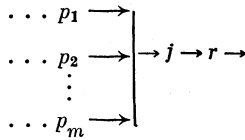
$$L_j c_j = 0. \quad (9)$$

Последнее уравнение выполняется для произвольной схемы, не содержащей циклических ветвей, что просто доказывается по индукции.

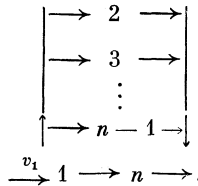
Сформулируем правила, которые назовем правилами замен, для чего рассмотрим схему



где квадратом выделена часть компонентов сложной химической реакции, описываемых уравнениями (6) или (8), включающими компонент j . Если у нас имеется дифференциальное уравнение для схемы



в принятой в работе форме с использованием множителей l_i и h_i , в которое входит концентрация j -го компонента, то уравнение для предшествующей схемы можно получить, заменяя l_i на L_j , h_p на H_{jp} из соответствующих уравнений (5), (8). Это следует из сопоставления матриц R для рассматриваемых схем. Такие иерархические построения можно повторять, сводя схему к более простым. Дифференциальное уравнение (2), имеющее минимальный порядок, назовем каноническим уравнением. В результате применения правил замен к каноническим уравнениям мы получим всегда каноническое уравнение. Уравнения (3), (5), (7), (9) позволяют при использовании правил замен описать произвольную схему сложной химической реакции каноническими уравнениями. Однако, встретив ветвление внутри циклической схемы, приведенными средствами затруднительно получить канонические уравнения. Рассмотрим сложную химическую реакцию со следующей схемой превращений:



Считая экспериментально наблюдаемой концентрацией c_n и приравнявая $\det R$ нулю, получим

$$L_n c_n = d_0 v_1,$$

где

$$L_n = \prod_{i=1}^n l_i, \quad d_0 = \sum_{j=2}^{n-1} \prod_{i=2, i \neq j}^{n-1} l_i + k_{n1} \prod_{i=2}^{n-1} l_i.$$

Если $v_1 = k_{1p} c_p$, то последнее уравнение можно представить в форме

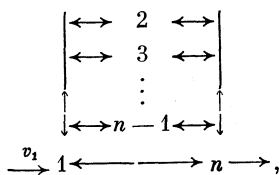
$$L_n c_n = H_{np} c_p, \quad (10)$$

где

$$H_{np} = k_{1p} d_0.$$

На месте компонентов $2, \dots, n-1$ может быть любая из рассмотренных схем, в том числе и последняя, как и в свою очередь последняя схема в предыдущих

может заменять любой компонент. Рассмотренная схема является частным случаем схемы



для которой можно получить выражение

$$L_n c_n = d_0 v_1,$$

где

$$\begin{aligned}
 L_n &= \prod_{i=1}^n l_i - k_{1n} d_0 - \sum_{j=1}^{n-2} k_{1j} k_{j1} \prod_{i=2, i \neq j}^n l_i - \sum_{j=2}^{n-1} (k_{1j} k_{jn} d_j + k_{jn} k_{nj} e_j), \\
 d_m &= \sum_{j=2, j \neq m}^{n-1} k_{jn} k_{nj} \prod_{i=2, i \neq j}^{n-1} l_i + k_{n1} \prod_{i=2, i \neq m}^{n-1} l_i, \\
 e_m &= \prod_{i=1, i \neq m}^{n-1} l_i - \sum_{j=2, j \neq m}^{n-1} k_{1j} k_{j1} \prod_{i=2, i \neq j}^{n-2} l_i.
 \end{aligned}$$

Если $v_1 = k_{1p} c_p$, то как в предыдущих случаях, уравнение можно привести к виду (10).

Отметим положительные стороны описания кинетики с использованием канонических уравнений, предлагаемых в данной работе. Для получения этих уравнений никаких преобразований в пространстве концентраций не производится, что существенно при неполной информации о векторе концентраций. Вид канонических уравнений определяется лишь схемой превращений и не зависит от экспериментальных измерений. Обратная задача для сложной химической реакции естественным образом распадается на корректные обратные задачи для отдельных компонентов, что снимает трудности, указанные в работе [3]. Для определения кинетических констант и начальных условий канонических уравнений можно воспользоваться поисковыми методами [4] либо беспойсковой процедурой, описанной в [1]. Имея все канонические уравнения, можно воспользоваться методикой, предложенной в работе [5].

По-видимому, не следует стремиться к перемножению множителей $l_i = \bar{D} + g_i$, так как это приведет к ухудшению наглядности. В тех случаях, когда интерес представляют константы скоростей элементарных реакций, следует их подбирать таким образом, чтобы характеристические многочлены для теоретического и эмпирического канонических уравнений минимально отличались друг от друга.

Вопросы, связанные с каноническими уравнениями для сложных химических реакций с элементарными реакциями второго порядка, предполагается рассмотреть в отдельной работе.

Список литературы

1. Селезнев А. И., Лукашенко В. Н. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 924.
2. Селезнев А. И., Лукашенко В. Н. // Там же. 1985. Т. 59. № 1. С. 225.
3. Лукашенко В. Н. // Химическая кинетика и катализ. М.: Наука, 1979. С. 13.
4. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973.
5. Лукашенко В. Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 1. С. 77.

Башкирский научно-исследовательский институт
по переработке нефти
Уфа

Поступила в редакцию
24.X.1989

Петренко А. Н.

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОБМЕННО-РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Показана возможность использования асимптотического подхода для расчета межмолекулярных взаимодействий в случае волновых функций взаимодействующих молекул с правильной асимптотикой.

При теоретическом анализе данных спектроскопии триплетных возбуждений в конденсированной среде [1, 2] возникает задача оценки межмолекулярного обменно-го взаимодействия с переносом электронного возбуждения (обменно-резонансных интегралов J).

В первом порядке теории возмущений, в рамках асимптотического подхода [3] (без учета корреляции) получено простое с вычислительной точки зрения выражение для чисто электронного обменно-резонансного интеграла [4]

$$J_{эл}^{(1)} = S_{AB} \beta_{ab}, \quad (1)$$

где a, A, b, B — граничные орбитали взаимодействующих молекул, S_{AB} — интеграл перекрывания, а

$$\beta_{ab} = \left(-\frac{1}{2} \right) \oint \left(a \frac{db}{dz} - b \frac{da}{dz} \right)_{z=0} dx dy. \quad (2)$$

Интегрирование в формуле (2) ведется по координатам электрона на плоскости, разделяющей взаимодействующие молекулы (рисунок).

Во втором порядке теории возмущений основной вклад в обменно-резонансный интеграл обусловлен эффектами переноса заряда

$$J_{эл}^{(2)} = -2\beta_{A\bar{B}}\beta_{\bar{a}b}/\Delta E, \quad (3)$$

где \bar{B} — граничная, \bar{a} — предпоследняя заполненная орбитали соответствующих анионов, ΔE — изменение энергии системы при переносе электрона между взаимодействующими молекулами, $\beta_{A\bar{B}}, \beta_{\bar{a}b}$ — резонансные интегралы. Если при выводе расчетных формул для указанных резонансных интегралов, как и в [5], пренебречь деформацией волновой функции электрона вблизи соединяющей молекулы оси, то выражения получаются аналогичными (2).

В данной работе проведены расчеты величин J для взаимодействий в димерах нафталин (${}^3\pi\pi^*$) — нафталин, антрацен (${}^3\pi\pi^*$) — антрацен. При этом взаимодействующие молекулы расположены относительно друг друга как ближайшие трансляционно-неэквивалентные молекулы в кристаллах нафталина и антрацена (рисунок). Плоскость интегрирования $z=0$ при расчете параметра β по формуле (2) выбрана так, что она проходит через середину отрезка, соединяющего центры молекул димера, перпендикулярно этому отрезку. Численные расчеты по формулам (1)–(3) основаны на использовании гауссовского представления атомных орбиталей (АО). В используемых в расчетах π -электронных МО ЛКАО волновых функциях [6] (приближение Паризера — Парра — Попла), в качестве АО, наряду с Хартри — Фоковской (ХФ) АО углерода [7] (I), использовались модифицированные АО, полученные путем масштабного преобразования [8] ХФ АО, что обеспечивает правильную асимптотику молекулярных орбиталей. Использовались также асимптотические АО [3], считые с ХФ АО в области максимума последней. Молекулярные базисы (II) — модифицированные, (III) — асимптотические служат для оценки влияния затухания волновых функций на результаты расчетов величин J . При оценке эффектов переноса заряда, различием между орбиталями \bar{a} и a пренебрегалось (использовалась орбиталь a из работы [6]).

В таблице проведено сопоставление экспериментальных обменно-резонансных интегралов (см^{-1}) и эффективных обменно-резонансных интегралов (см^{-1}), найденных с учетом перекрывания колебательных функций основных и возбужденных состояний индивидуальных молекул

$$J = -J_{эл}F, \quad (4)$$

I'	II'	III'	I''	II''	III''	[9, 10]
----	-----	------	-----	------	-------	---------

Нафталин

0,02 | 0,09 | 0,40 | 0,17 | 0,42 | 0,87 | 1,15

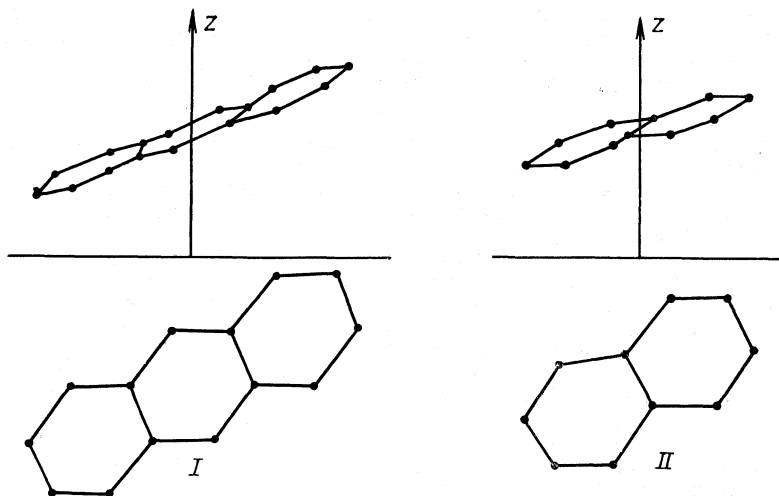
Антрацен

-0,08 | -0,30 | -1,45 | -0,56 | -1,20 | -2,49 | -2,55

Примечание. I'—III' — без вклада состояний с переносом заряда, I''—III'' — суммарные значения, [9, 10] — эксперимент.

где F — френк-кондратовский фактор (0,15 для нафталина и 0,175 для антрацена). Экспериментальные значения ΔE в кристаллах нафталина и антрацена равны 1,7 и 1,5 эВ соответственно [6]. Знаки спектроскопических J определены [9, 10] по поляризации S_0-T_1 -переходов в давидовские компоненты возбужденных термов димеров.

Из таблицы следует, что имеет место качественное согласие между рассчитанными (I) и экспериментальными значениями J . Одной из причин количественного расхождения, видимо, является то, что π -орбитали молекул, представленные линейной комбинацией атомных хартри-фоковских p -орбиталей углерода, имеют неправильное асимптотическое поведение. Величины J , полученные при использовании молекулярных базисов, значительно лучше согласуются с экспериментом.



Расположение молекул антрацена (I) и нафталина (II) относительно плоскости интегрирования ($z=0$) (см. формулу (2))

Приведенные результаты указывают на возможность применения асимптотического подхода в расчетах межмолекулярных обменно-резонансных взаимодействий при условии корректного воспроизведения затухания волновых функций индивидуальных молекул.

Список литературы

1. Von Borczyskowski B., Kirski T. // J. Lumin. 1987. V. 38. P. 295.
2. Ермолаев В. А., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
3. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М.: Атомиздат, 1973. 296 с.
4. Петренко А. Н., Счастнев П. В. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 1. С. 22.
5. Счастнев П. В., Луксен Н. Н. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 6. С. 733.

6. Tiberghien A., Delacote G., Schott M. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 7. P. 3762.
7. Salez C., Veillard A. // Theoret. chim. acta. 1968. V. 11. № 5. P. 441.
8. Мусин Р. Н., Счастные П. В. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 3. С. 411.
9. Doberer U., Port H., Benk H. // Chem. Phys. Letters. 1982. V. 85. № 3. P. 253.
10. Port H., Rund D., Wolf H. C. // Chem. Phys. 1981. V. 60. № 1. P. 81.

Поступила в редакцию
10.XI.1989

УДК 541.127.1

© 1991 г.

Скутару Ю. В., Сычев А. Я.

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ РЕДУКТОНА ТРИОЗЫ.

I. ОКИСЛЕНИЕ РЕДУКТОНА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe^{2+} В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Исследовано каталитическое окисление редуктона триозы (DH_2) кислородом. Показано, что в процессе окисления образуются радикалы OH , которые «прилипают» к двойной связи субстрата. Определена константа взаимодействия OH с DH_2 , равная $6 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot c^{-1}$.

Редуктон триозы, будучи простейшим представителем огромного класса редуктонов, является сильным восстановителем и может играть значительную роль в жизненно важных окислительно-восстановительных процессах в растительном мире. Данная работа выполнена с целью выяснения механизма окисления редуктона в водных растворах в аэробных условиях.

Экспериментальная часть. Редуктон триозы синтезировали по методике [1]. Перхлорат железа (II) получали растворением восстановленного железа в разбавленной хлорной кислоте под атмосферой водорода. Исходную концентрацию кислорода задавали либо насыщением растворов кислородом, либо удалением части его при продувании азотом марки «ос.ч.» и последующим его определением по методике [2]. За концентрацией редуктона следили по интенсивности полосы поглощения при длине волны $\lambda=268$ нм (молярный коэффициент поглощения $\epsilon=19\,000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) [1] на спектрофотометре «Спекорд М40», а pH измеряли на приборе pH-121. Образование пероксида водорода регистрировали спектрофотометрически.

Обсуждение результатов. Сильная полоса поглощения при $\lambda=268$ нм соответствует разрешенному переходу $\pi-\pi^*$ в двойной связи редуктона триозы. Положение подтверждается правилом Вудворда для двойной связи с двумя ауксохромами (группы OH), а также данными по тонкослойной хроматографии (ацетон:бензол=1:1, $R_f=0,57$), что позволило найти редуктон в побочных продуктах синтеза натриевой соли дигидроксифумаровой кислоты из винной кислоты действием на последнюю реактивом Фентона [3]. Таким образом, в известную схему Баро превращения винной кислоты [4], в группу продуктов S_3 должен быть включен и редуктон триозы. Доказательством этого является и то, что в результате селективного окисления редуктона окисью серебра образуется дигидроксиакриловая кислота (ДГА) — один из продуктов в схеме Баро.

Водные растворы редуктона сравнительно стабильны на воздухе. В присутствии следов ионов тяжелых металлов (в аэробных условиях) псевдомомолекулярная константа скорости окисления редуктона меньше $10^{-5} c^{-1}$. Связывание этих ионов этилендиаминтетрауксусной кислотой ($10^{-5} M$) приводит к полному ингибированию окисления даже при барботировании кислорода через раствор или при 40-кратном избытке пероксида водорода над редуктоном. Следовательно, ни сам кислород, ни пероксид водорода не окисляют редуктон. Окисляющие частицы образуются только в результате активирования исходных молекул катализатором.

Кинетические кривые окисления редуктона кислородом в присутствии ионов Fe^{2+} имеют S-образную форму. Период индукции τ уменьшается с ростом концентрации

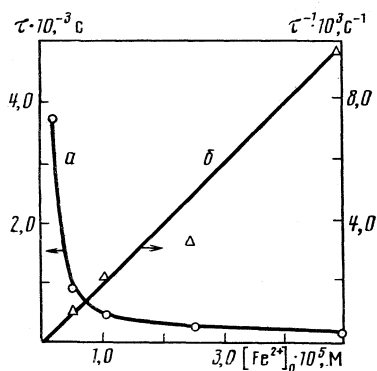


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость периода индукции τ от исходной концентрации катализатора (a) и ее линейная анаморфоза (b) при $[\text{DH}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{pH} = 2,15$, $\mu = 0,01$, $T = 25^\circ \text{C}$

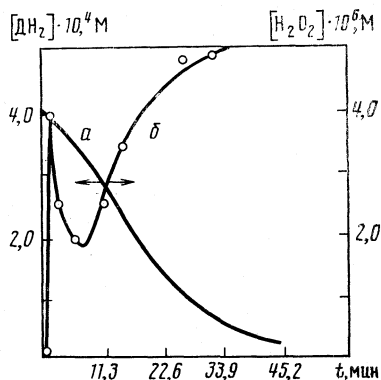
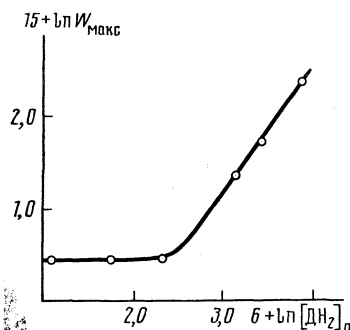


Рис. 2

Рис. 2. Кинетическая кривая окисления редутона триозы (a) и изменение концентрации H_2O_2 в системе $\text{DH}_2 - \text{Fe}^{2+} - \text{O}_2$ (b) при $[\text{DH}_2]_0 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,92 \cdot 10^{-5}$ М, $\text{pH} = 3,50$, $\mu = 0,01$, $T = 25^\circ \text{C}$

Рис. 3. Зависимость порядка реакции по редуктору от его исходной концентрации при $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М, $\text{pH} = 2,15$, $\mu = 0,01$, $T = 25^\circ \text{C}$

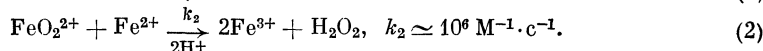
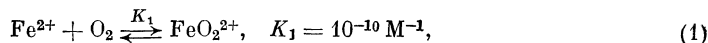


катализатора (рис. 1). Зависимость τ от концентрации ионов Fe^{2+} дается выражением

$$\tau^{-1} = \kappa [\text{Fe}^{2+}],$$

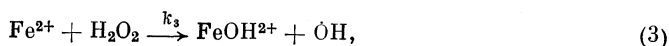
где $\kappa = (168 \pm 28) \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ при $[\text{O}_2]_0 \gg [\text{Fe}^{2+}]_0$. Таким образом, лимитирующая стадия окисления редутона зависит от концентрации катализатора, а сам редутор не участвует в стадии инициирования активных частиц. В интервале $\text{pH} = 1,5 \div 3,5$ ни период индукции, ни максимальная скорость окисления не зависят от концентрации ионов водорода. В этом диапазоне редутор находится преимущественно в недиссоциированной форме. Константы диссоциации гидроксильных групп были определены спектрофотометрически. Дианион D^{2-} интенсивно поглощает при 292 нм ($\epsilon = 28\,000 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Найденные константы ступенчатой диссоциации равны $5,96 \cdot 10^{-5}$ и $1,44 \cdot 10^{-11}$ М соответственно.

В ходе реакции каталитического активирования O_2 образуется H_2O_2 (рис. 2). Упрощенно этот процесс может быть описан схемой



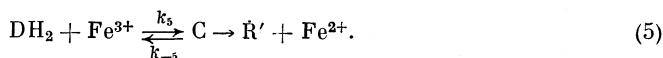
При добавлении в систему $\text{Fe}^{2+} - \text{O}_2 - \text{DH}_2$ акцептора OH -радикалов, паранитрозо-диметиланилина (ПНДМА), найдено, что после образования H_2O_2 в присутствии

Fe²⁺ генерируются радикалы OH, которые окисляют субстрат



Константа k_4 , определенная из зависимости $(\Delta[\text{ПНДМА}])^{-1}$ от $[\text{DH}_2]_0/[\text{ПНДМА}]_0$, равна $6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Образующиеся радикалы R (по-видимому, это радикалы прилипания) не поглощают в УФ- и видимой области и имеют другую природу, чем радикалы, обнаруженные в [5], которые поглощают при $\lambda=398 \text{ нм}$ ($\epsilon=5500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Появлением радикалов различной природы (в зависимости от условий протекания реакции), скорее всего, и объясняется получение различных конечных продуктов. Одним из них является дигидроксиакриловая кислота, которая поглощает при 240 нм ($\epsilon_{240}=4080 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [6].

С другой стороны, железо находится в восстановленной форме практически до полного расходования редуктона. Таким образом, редуктон восстанавливает ионы Fe³⁺, причем намного быстрее чем происходит окисление Fe²⁺ по реакциям (1), (2)



Комплекс частичного переноса заряда C может распадаться путем одноэлектронного переноса с образованием радикала R', а также может реагировать со вторым ионом Fe³⁺. В последнем случае имеет место кооперированный двухэлектронный перенос



где P – продукт реакции.

Порядок реакции окисления редуктона по железу равен 0,5. Максимальная скорость окисления не зависит от начальной концентрации редуктона вплоть до $[\text{DH}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0=10$. При уменьшении этого соотношения порядок по DH₂ становится равным единице (рис. 3). К концу этого превращения субстрата, когда соотношение $k_5[\text{DH}_2][\text{Fe}^{3+}]/k_4[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2]>1$ уже не выполняется, происходит уменьшение концентрации Fe²⁺. Для условий, когда $[\text{Fe}^{2+}]_0=2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и pH=2,15, указанное соотношение реализуется при $[\text{DH}_2]<1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. При $[\text{DH}_2]/[\text{O}_2]>2$ окисление редуктона неполное, что свидетельствует о том, что основным каналом окисления субстрата является реакция (4). На полное окисление DH₂ расходуются два радикала OH. Лишь небольшая часть субстрата идет на восстановление образующихся ионов Fe³⁺. К этому выводу приходим и при сравнении констант k_4 и k_5 . По аналогии с дигидроксифумаровой кислотой, можно ожидать, что при $k_5>10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ отношение $k_4/k_5 \approx 10^5$. Из вышеизложенного следует, что в процессе окисления редуктона системой Fe²⁺ – O₂ появляются многочисленные активные частицы: Fe³⁺, H₂O₂, OH, R, R', взаимодействие которых может привести к различным путям превращения редуктона триозы в зависимости от условий реакции.

Список литературы

1. Euler H., Eistert B. Chemie und Biochemie der Reductone und Reductonate. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1957. P. 346.
2. Строганов Н. С., Бузинова Н. С. Практическое руководство по гидрохимии 2-е изд. М.: 1980. 196 с.
3. Тюренкова Г. Н., Липунова Г. Н. // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. С. 664.
4. Baraud J. // Ann. Chim. 1954. V. 9. P. 535.
5. Horii H., Abe Y., Taniguchi S. // Bull. Chem. Jpn. 1985. V. 58. P. 2751.
6. Сычев А. Я., Скугару Ю. В., Дука Г. Г. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 2045.

Поступила в редакцию
31.X.1990

Сычев А. Я., Скутару Ю. В.

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ РЕДУКТОНА ТРИОЗЫ II. ОКИСЛЕНИЕ РЕДУКТОНА РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА

Изучены кинетические закономерности каталитического окисления редуктона триозы пероксидом водорода. Найдено, что определяющая роль в этом процессе принадлежит радикалам ОН. Доказан циклический механизм участия ионов катализатора (Fe^{2+}) в генерации свободных радикалов.

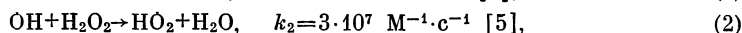
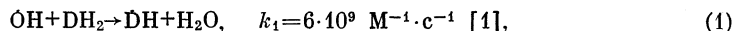
В ходе каталитического окисления редуктона (DH_2) кислородом было найдено, что наряду с расходом DH_2 происходит и образование H_2O_2 [1]. При добавлении в систему $DH_2 - Fe^{2+} - O_2$ возрастающих доз H_2O_2 период индукции на кинетических кривых исчезает, а скорость окисления редуктона увеличивается. Для выяснения роли H_2O_2 в образовании радикалов с окислительными свойствами было исследовано аэробное каталитическое окисление редуктона триозы пероксидом водорода. Применяемые реактивы и техника измерений те же, что и в [1]. Потенциометрическое и спектрофотометрическое титрование DH_2 и системы $DH_2 - H_2O_2$ ($[DH_2]_0 = 10^{-4} \div 10^{-3}$ М, $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ М) показывает, что редуктон практически не образует пероксокомплексов с H_2O_2 в интервале $pH = 1 \div 4$. При использованных концентрационных параметрах DH_2 и H^+ не обнаружены сколько-нибудь существенные количества комплексов редуктона с ионами Fe^{2+} .

Таким образом, при рассмотрении механизма окисления редуктона пероксидом водорода комплексообразованием первого можно пренебречь. Несмотря на возможность переноса двух электронов с Fe^{2+} на O_2^{2-} , более аргументированным является одноэлектронный перенос с образованием ОН-радикалов на ранних стадиях взаимодействия H_2O_2 с Fe^{2+} [2, 3].

Акцептор ОН-радикалов — паранитрозодиметиланилин (ПНДМА), добавленный в систему $DH_2 - H_2O_2 - Fe^{2+}$ в концентрациях $10^{-5} \div 10^{-4}$ М, несущественно снижает скорость окисления редуктона (в 1,13 раза) и не приводит к появлению индукции на кривых. Однако сам ПНДМА расходуется по реакции псевдопервого порядка с эффективной константой скорости $1,74 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и достигает значения $[ПНДМА]_{\infty} = 1/2 [ПНДМА]_0$ (рис. 1). По скорости расходования ПНДМА и величине $k_{ОН+ПНДМА} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4] можно определить стационарную концентрацию радикалов ОН

$$[ОН] = \frac{W_{ПНДМА}}{1,25 \cdot 10^{10} [ПНДМА]_0} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ М.}$$

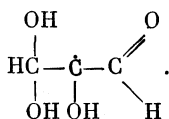
Радикалы ОН участвуют в реакциях окисления DH_2 и H_2O_2



HO_2 также могут принимать участие в окислении редуктона



Рассмотрим роль каждой из образующихся реакционноспособных частиц в окислении редуктона. Радикал супероксида HO_2 может образоваться по реакции (2) со скоростью $4 \cdot 10^{-1} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$. Если бы он был основной окисляющей частицей, то скорость окисления DH_2 не была бы больше этой величины, что на опыте не подтверждается. При используемых условиях H_2O_2 не способен эффективно конкурировать за ОН-радикалы, так как $k_2 [DH_2] / k_1 [H_2O_2] > 500$. Радикал ДН является, по-видимому, продуктом прилипания ОН к двойной связи $C=C$ редуктона и имеет предположительно следующую структуру:



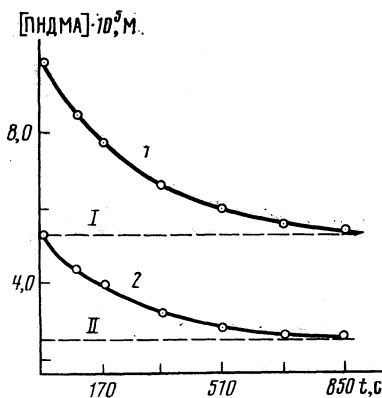


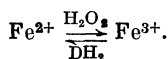
Рис. 1. Кинетические кривые расхода PNДМА в системе $\text{DH}_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ при $[\text{DH}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-4}$ М, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-5}$ М, $\text{pH} = 2,5$, $\mu = 0,01$, $T = 25^\circ \text{C}$; $[\text{PNДМА}]_0 = 10^{-4}$ М (1), $5,3 \cdot 10^{-5}$ М (2); I — $[\text{PNДМА}]_{\infty}'$, II — $[\text{PNДМА}]_{\infty}''$.

В результате неспаренный электрон локализуется на атоме углерода. О разрыве двойной связи свидетельствует и исчезновение полосы поглощения редуктона триозы при 268 нм (ππ*-переход, батохромный сдвиг за счет двух аукохромов OH). Следует ожидать, что радикал DH обладает более сильными восстановительными свойствами, чем DH_2 . Такая же закономерность обнаружена и при окислении аскорбиновой кислоты различными неорганическими радикалами [6], полученными импульсным радиолизом. При окислении DH_2 этими неорганическими радикалами генерируется другой радикал субстрата, поглощающий при 398 нм ($\epsilon_{398} = 5500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), который, вероятно, образуется в результате отрыва атома водорода от альдегидной группы редуктона, и неспаренный электрон делокализуется по дикарбонильной структуре с одновременным перераспределением π-электронной плотности связи $\text{C}=\text{C}$, что приводит к сдвигу полосы поглощения и уменьшению ее интенсивности



Радикал DH' способен отдавать электроны, по аналогии с радикалом аскорбиновой кислоты [7], стабилизироваться в трикарбонильную систему после дегидратации и изомеризации.

Скорость расхода DH_2 до глубоких степеней конверсии подчиняется нулевому порядку. И только к концу реакции в растворе начинают накапливаться ионы окисленного железа (рис. 2). Этот факт может быть объяснен высокими восстановительными свойствами DH_2 , который переводит Fe^{3+} в Fe^{2+} , тем самым создавая обратимый цикл



Как следует из рис. 2, с уменьшением $[\text{DH}_2]$ скорость восстановления Fe^{3+} становится меньше скорости окисления Fe^{2+} , что приводит к накоплению Fe^{3+} . Скорость W^{DH_2} прямо пропорциональна концентрации катализатора. Кислотно-основные равновесия не оказывают влияния в изученном интервале pH, о чем свидетельствует отсутствие зависимости W^{DH_2} от pH.

В аэробных условиях максимальная скорость окисления редуктона зависит от концентрации H_2O_2 следующим образом:

$$W_{\text{макс}}^{\text{DH}_2} = W^{\text{O}_2} + \kappa [\text{H}_2\text{O}_2]^2,$$

где W^{O_2} — скорость окисления редуктона кислородом. Значения W^{O_2} и κ равны соответственно $(5 \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ и $(4 \pm 3) \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$. Сравнение величин W^{O_2} , полученных из зависимости максимальной скорости окисления DH_2 кислородом и пероксидом водорода подтверждает вывод о том, что при уменьшении концентрации H_2O_2 основным каналом расходования субстрата становится его окисление кислородом (при одинаковых исходных условиях). Кроме того, квадратичная зависимость скорости от H_2O_2 указывает на участие пероксида и в других стадиях окисления.

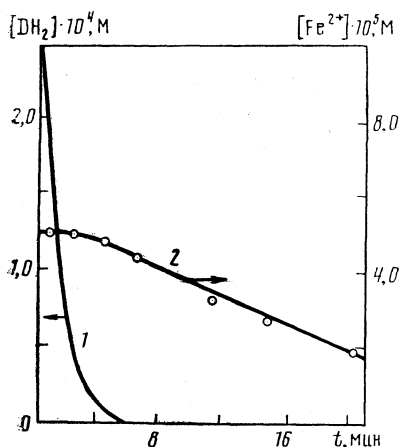


Рис. 2

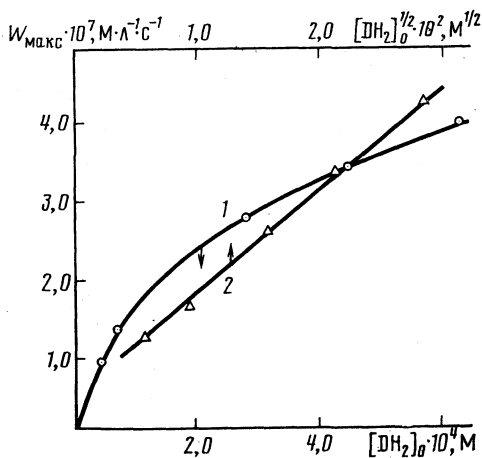


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые окисления редуктона триозы (1) и изменения концентрации ионов железа (2) при $[\text{DH}_2]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 2,15$, $\mu = 0,01$, $T = 25^\circ \text{C}$

Рис. 3. Зависимость скорости окисления редуктона от его начальной концентрации (1) и ее линейная анаморфоза (2) при $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 2,15$, $\mu = 0,01$, $T = 25^\circ \text{C}$

Максимальная скорость окисления редуктона является функцией от $[\text{DH}_2]_0^{0,5}$ (рис. 3). Конечное выражение для максимальной скорости принимает следующий вид:

$$W_{\text{макс}}^{\text{DH}_2} = W^{\text{O}_2} + \kappa' [\text{DH}_2]_0^{0,5} [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2,$$

где $\kappa' = (11 \pm 9) \cdot 10^7 \text{ M}^{-5/2} \cdot \text{с}^{-1}$. При уменьшении концентрации пероксида водорода до нуля $W_{\text{макс}}^{\text{DH}_2}$ становится равным W^{O_2} . Выражение для максимальной скорости окисления редуктона триозы в аэробных условиях имеют следующий вид:

$$W_{\text{макс}}^{\text{DH}_2} = \kappa_1 [\text{Fe}^{2+}]^{0,5} [\text{O}_2] \quad \text{при} \quad [\text{DH}_2]_0 < 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

и

$$W_{\text{макс}}^{\text{DH}_2} = \kappa_2 [\text{Fe}^{2+}]^{0,5} [\text{O}_2] [\text{DH}_2] \quad \text{при} \quad [\text{DH}_2]_0 > 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M},$$

где $\kappa_1 = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\kappa_2 = (85 \pm 9) \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Список литературы

1. Скугару Ю. В., Сычев А. Я., Дука Г. Г. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Сергеев К. В., Вильшанский В. А., Эпимахов Ю. К., Скрипкин В. А. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 756.
3. Козлов Ю. Н., Пурмаль А. П., Шувалов В. Ф. // Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 1285.
4. Сычев А. Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. Кишинев: Штиинца, 1976. 192 с.
5. Шгамм Е. В., Скурлатов Ю. И. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1857.
6. Ногii Н., Abe Y., Taniguchi S. // Bull. Chem. Jpn. 1985. V. 58. № 10. P. 2751.
7. Шгамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Пурмаль А. П. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 2280.

Поступила в редакцию
31.X.1990

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ПОДЛОЖКЕ

На примере химической реакции кольского фторапатита со смесью кислот H_3PO_4 и H_2SO_4 разработана методика, позволяющая без напыления золота сделать видимыми в растворе электронном микроскопе диэлектрические кристаллы фторапатита, изучить эпитаксиальный рост отдельных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на растворяющейся подложке фторапатита и по скоростям их роста оценить величину пересыщения на границе раздела фаз раствор — твердое тело. Обнаружен эффект замедления линейных скоростей роста отдельных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на подложке фторапатита. Сделано предположение, что эффект замедления связан с выклиниванием торцевых дигипирамидальных граней.

Исследования скоростей роста эпитаксиальных кристаллов на подложке обычно проводят с использованием оптической микроскопии. При этом получаемая информация ограничивается невысокой разрешающей способностью оптических микроскопов. Однако наибольший интерес представляют самые первоначальные стадии зарождения, закрепления и роста кристаллов новой фазы на растворяющейся подложке, когда разрешающей способности оптических микроскопов становится недостаточно для четкого фиксирования эпитаксиальных кристаллов.

Для проведения более точных измерений всех параметров растущих кристаллов авторы предлагают использовать растровые электронные микроскопы (РЭМ). Поскольку по своим электропроводящим свойствам большинство неорганических кристаллов относятся к классу диэлектриков, непосредственному их исследованию в РЭМ препятствует образующаяся объемная и поверхностная зарядка образцов. В литературе [1] описано несколько способов устранения нежелательной зарядки, наиболее распространенным из которых является вакуумное напыление металлической пленки (обычно золота). Однако в результате напыления образец становится совершенно непригодным для дальнейшего изучения поверхностной кристаллизации, так как полностью удалить металлическое покрытие, не внося существенных изменений в поверхность образца, практически невозможно.

В предлагаемой работе на примере изучения кинетики растворения кристаллов кольского фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Fe}_2$ в фосфорной кислоте, содержащей примесь H_2SO_4 , разработана методика, позволяющая визуализировать диэлектрические кристаллы в РЭМ без напыления золота, изучить кинетику роста отдельных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и оценить величину пересыщения раствора непосредственно вблизи поверхности раздела фаз фторапатит — кислота. По своей сути это химическое травление фторапатита, проведенное в условиях кристаллизации другой соли с последующей осторожной отмывкой избытка кислоты инертной жидкостью, которая смешивается с кислотой в любых соотношениях. При этом поверхность фторапатита и образовавшихся кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ становятся видимыми в РЭМ. Авторы предполагают, что в результате химического взаимодействия смеси кислот с кристаллами фторапатита на поверхности последних, так же как и на $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, образуются тончайшие электропроводящие слои, которые представляют собой смесь кислых фосфатов и сульфатов кальция переменного состава. По-видимому, эти слои образуются при высушивании отмытого от избытка кислоты образца за счет химического взаимодействия оставшихся в приповерхностном слое образца следов минеральной кислоты с поверхностью фторапатита и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Полученные слои являются достаточно равномерными и тонкими. Они не искажают микрорельеф поверхности и не отражаются на величинах измеряемых размеров кристаллов сульфата кальция.

Косвенным подтверждением предположения о механизме их образования является то, что готовые проводящие слои не смываются с поверхности фторапатита в результате многочасовой обработки ацетоном, в то время как десятиминутное отмывание образца до высушивания делает его совершенно непригодным для наблюдения в РЭМ. Поэтому так важно в приведенной ниже методике соблюсти оптимальное время выдерживания образца в отмывающем растворе. Кислоты в приповерхностном слое должны остаться достаточно для образования в процессе высушивания тонкого, не искажающего деталей поверхности, проводящего слоя.

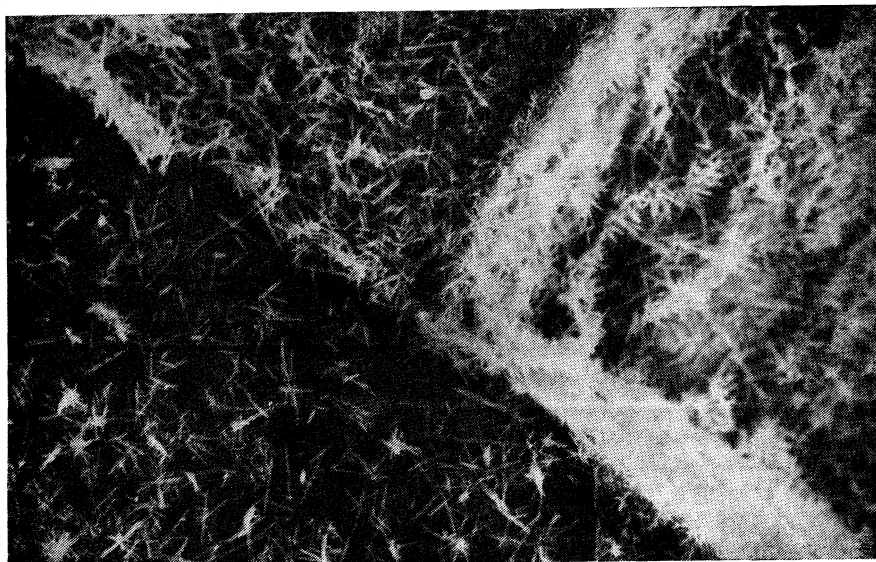
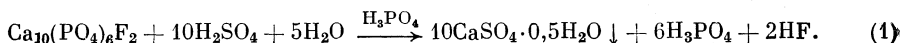


Рис. 1. Фрагмент кристалла фторапатита. Время контакта с кислотой 4 с

Образование и рост эпитаксиальных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на поверхности фторапатита происходит в соответствии с обобщенным уравнением химической реакции



Условия экспериментов: температура 80°C , гидродинамика $\text{Re} \rightarrow 0$, состав кислоты 52% H_3PO_4 и 2,5% H_2SO_4 .

Кристалл фторапатита размером 1–3 мм, наклеенный эпоксидной смолой непосредственно на столик РЭМ, погружали в кислоту на требуемый отрезок времени, но не менее чем на 1 с. Далее столик с образцом быстро переносили в ацетон для остановки процесса травления и удаления избытка кислоты. При отмывке перемешивание стремились свести к минимуму, чтобы не смыть с поверхности образовавшиеся кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Длительность отмывки и состав отмывающей жидкости определяет качество получаемого изображения и устанавливается экспериментально. Например, для системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ оптимальное время отмывки ацетоном находится в пределах 15–120 с. При меньшем времени отмывки на поверхности фторапатита наряду с кристаллами $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ могут выкристаллизовываться различные кислые фосфаты кальция переменного состава, а при большем – может ухудшиться качество изображения в РЭМ. После отмывки образец высушивали на воздухе в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$, затем изучали в РЭМ марки JSM–35CF без предварительного напыления золота.

После фотографирования интересующего фрагмента поверхности кристалла фторапатита образец подвергали дальнейшему воздействию смеси кислот необходимого количества времени, которое в нашем случае составляло 1 с. В результате многократного повторения подобной процедуры получали серию микрофотографий, иллюстрирующих изменение морфологии одного и того же участка поверхности кристалла фторапатита, на которой хорошо видны растущие кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Одна фотография из этой серии представлена на рис. 1. Следует отметить, что качество изображения в этом варианте не хуже, чем получаемое при напылении золота. По серии фотографий типа рис. 1 возможно непосредственно определить скорость роста отдельных кристаллов в длину и ширину, а для веществ, у которых установлена зависимость между скоростями роста кристаллов и пересыщением раствора в данных условиях, предлагаемая методика позволяет по скорости роста отдельных кристаллов оценить величину пересыщения на границе раздела фаз. В нашем случае установлено, что кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ растут с уменьшающейся по величине скоростью. Так, если в первые 3 с взаимодействия фторапатита с кислотой средняя

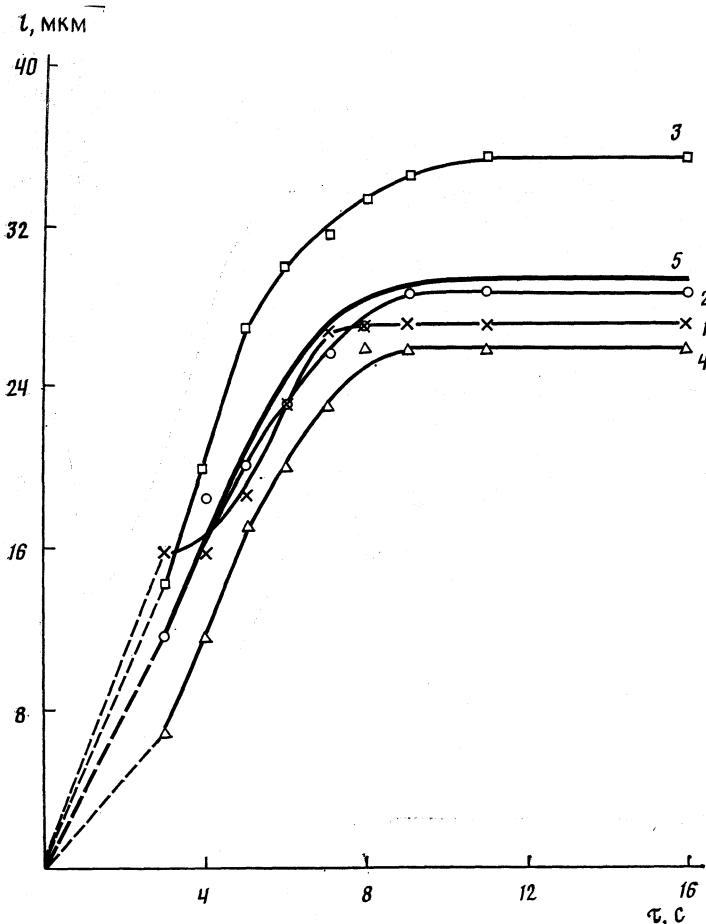


Рис. 2. Зависимости линейных размеров кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ от времени химической реакции: 1, 2, 3, 4 – кристаллы № 1, № 2, № 3, № 4 соответственно, 5 – среднее значение

скорость роста отдельных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ составляла в длину до 6 мкм/с, то к моменту времени взаимодействия 10 с средняя скорость роста снижалась до 1 мкм/с и менее, а рост отдельных кристаллов к этому времени прекращался (рис. 2).

Средняя длина кристаллов к моменту времени 10 с составляла ~30 мкм. Подобное замедление скорости роста кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ зафиксировано и в предварительно насыщенных по $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ растворах смеси кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$. В этом случае средняя скорость роста отдельных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ уменьшалась от 2,1 мкм/с (время 3 с) до 0,5 мкм/с (время 7 с). Возможно, обнаруженное замедление величины скорости роста кристаллов объясняется выклиниванием торцевых дигипирамидальных граней у нитевидных или призматических кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, возникновение и развитие которых зафиксировано у кристаллов размером 10–20 мкм [2].

Величину пересыщения на границе раздела фаз фторапатит – кислота можно оценить по формуле [3]

$$G = k(c/c_\infty - 1), \quad (2)$$

где G – средняя нормальная скорость роста кристаллов, м/с; $k = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ – кинетический коэффициент скорости роста, м/с; c , $c_\infty = 106$ – текущая концентрация и растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ моль/м³.

Расчет по формуле (2) с использованием литературных значений k и c_∞ [3] приводит к величине пересыщения $c/c_\infty = 10 \div 20$ для растворов, не содержащих CaSO_4 .

$\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $c/c_\infty = 2 \div 7$ для растворов, предварительно насыщенных по $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Для проверки величины искажений скоростей роста кристаллов, привносимых предлагаемой методикой (отмывка в ацетоне, высушивание на воздухе, вакуумирование и воздействие электронного пучка РЭМ), нами произведено сопоставление средних величин игольчатых кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с кристаллами контрольной пробы, выращенных на подложке фторапатита в аналогичных условиях без промежуточных прерываний реакции (1). Средний размер контрольных кристаллов к моменту времени 10 с составляет 27 мкм.

Следует, однако, принять во внимание, что рост кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в рассмотренном случае происходит в приповерхностном слое растворяющегося апатита (приблизительно до 10 мкм от поверхности). Поэтому корректность использованных в расчетах по формуле (2) кинетических и термодинамических параметров, определенных для всей гетерогенной системы, в целом неочевидна. С другой стороны, из подобных экспериментов, проведенных при варьировании некоторых условий (концентрация, Re и других) могут быть определены параметры кристаллизационных процессов, протекающих на границе раздела фаз раствор — твердое тело.

Список литературы

1. Proc. of the 5th annual scanning electron microscope Symposium, Scanning electron microscopy/Ed. by O. Johari, I. Corvin. ITT Research Institute Chicago, Illinois 60616 USA, 1972.
2. Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 5. С. 1272.
3. Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н. // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. № 6. С. 742.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
13.XI.1990

УДК 539.216-971+546.831.4-31

© 1991 г.

Зайцева И. А., Жаркова Н. Я., Дзюбенко Н. Г.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Методом ЭДС с кислород-ионным электролитом изучены термодинамические характеристики тонкопленочных образцов моноклинного ZrO_2 , полученных методом осаждения из газовой фазы ацетилацетоната циркония. Установлено, что термодинамические параметры пленок ZrO_2 не зависят от их толщины и в пределах погрешностей эксперимента совпадают с данными, полученными на массивных образцах, что свидетельствует о незначительном вкладе поверхностной энергии в энергию Гиббса исследуемой фазы. Показано, что данная методика может быть использована для изучения термодинамических свойств фаз в оксидных системах.

Основная проблема, с которой приходится сталкиваться при экспериментальном определении термодинамических функций фаз в тугоплавких материалах при низких температурах, — установление равновесия. С этой точки зрения перспективным является применение тонкопленочных (толщиной несколько микрон) образцов, так как в них равновесное распределение компонентов достигается значительно быстрее, чем в массивных.

Известны способы получения оксидных пленок напылением на подложку из газовой фазы летучих соединений металлов с последующим окислительным отжигом [1]. Так, например, было предложено получать пленки ZrO_2 разложением ацетилацетоната циркония (ZrA_4) [2].

Цель данной работы — выяснить возможность использования приготовленных таким способом образцов для исследования термодинамических свойств фаз в системе $\text{Zr} - \text{O}$ методом ЭДС с кислород-ионным электролитом.

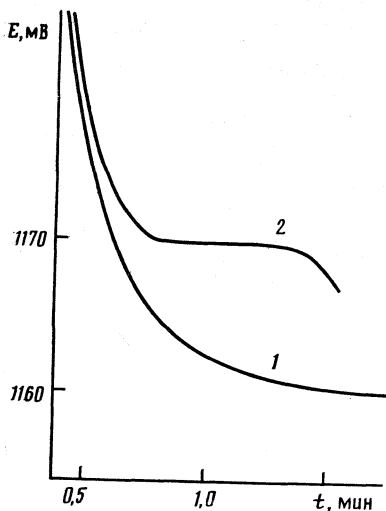


Рис. 1

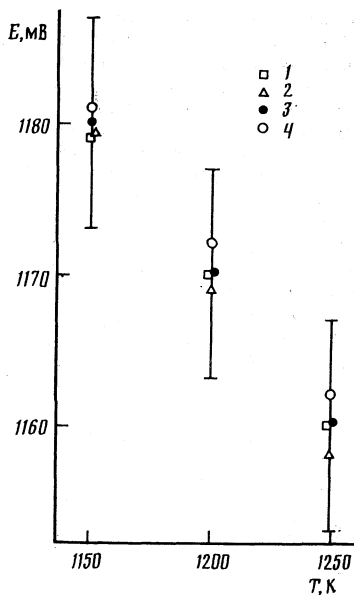


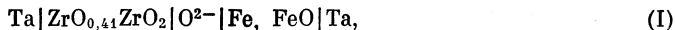
Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые при напряжении поляризации $U = 1300$ мВ и различных температурах: 1 – 1150, 2 – 1200 К

Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС ячеек 1–4

Экспериментальная часть. Для приготовления тонкопленочных образцов ZrO_2 на подложку из $(ThO_2)_{0,995}(Y_2O_3)_{0,005}$ напыляли пленку ZrA_4 . Напыление проводили на установке ВУП-3 в вакууме ($10^{-4} - 10^{-5}$ Па), температура источника 430–470 К. Затем образцы отжигали при 1100 ± 20 К в течение 3 ч в окислительной атмосфере. Согласно данным [2], при этих условиях выгорает весь углерод, содержащийся в исходном ацетилацетонате. Для формирования моноклинной модификации оксида циркония пленки дополнительно отжигали в течение 330 ч при 1230 ± 40 К. Толщину пленок ZrO_2 измеряли на интерференционном микроскопе, в опыте она варьировалась от 0,5 до 2,7 мкм.

Конструкция прибора и методика проведения эксперимента по измерению электродвижущих сил описаны в работе [3]. Мы провели четыре серии измерений ЭДС ячейки



(где $ZrO_{0,41}$ – граничный твердый раствор кислорода в α -Zr, находящийся в равновесии с ZrO_2 при 1000–1400 К [4]) с исследуемыми электродами различной толщины.

Коэффициенты регрессии (1) и параметры КФПЭД (n – число точек)

Ячейка	h , мкм	n	a	b	$s_0^2 \cdot 10^2$	T , К	\bar{E}	\bar{E}
1	2,7	4	1399	0,191	5,737	1130–1178	1179	1059,8(2)
2	1,3	6	1411	0,202	7,094	1136–1182	1178	3604,8(3)
3	2,2	4	1409	0,199	9,917	1161–1205	1171	5425,0(4)
4	0,5	4	1408	0,197	11,6	1158–1193	1174	7056,8(5)
Совместная обработка		18	1408	0,199	6,39	1130–1205	1175	9483,7(6)
Массивный образец [6]		20	1484 ± 43	$0,250 \pm 0,045$	5,91	1178–1228	1183	

Синтез этого раствора проводили непосредственно в ячейке при пропускании через нее тока ($I=50$ мкА). После прохождения определенного количества электричества, достаточного для образования двухфазной области ($ZrO_{0,41}$, ZrO_2), снимали поляризационные кривые E , мВ= $f(t, \text{мин})$ (рис. 1); горизонтальный участок мы приписывали равновесию $ZrO_{0,41}-ZrO_2$. Положение плато зависело только от температуры, а его протяженность определялась количеством электричества, пропущенного через ячейку. Результаты каждой серии измерений обрабатывали методом наименьших квадратов в предположении линейной зависимости

$$E=a+bT. \quad (1)$$

Коэффициенты a , b совместно с параметрами КФЭД [5] приведены в таблице. ЭДС ячейки (1) связана с изменением энергии Гиббса потенциалообразующей реакции соотношением: $\Delta G=-zFE$. В случае, если толщина пленки (h) настолько мала, что необходимо учитывать также вклад поверхностной энергии в энергию Гиббса исследуемой фазы, то в опытах должна наблюдаться зависимость E от h при $T=\text{const}$. Как видно из рис. 2, в пределах погрешности эксперимента (± 7 мВ) такой закономерности не проявляется. Проведенный статистический анализ показал, что результаты всех четырех серий измерений могут быть обработаны совместно (см. пятую строку таблицы). В пределах погрешностей коэффициенты a и b совпадают со значениями параметров регрессии (1), полученными на массивных образцах [6], что позволяет сделать следующие выводы: 1) результаты измерений ЭДС на массивных и тонкопленочных образцах $Zr-O$ согласуются друг с другом (что позволяет судить о возможности использования приготовленных описанным выше способом пленок для исследования методом ЭДС; 2) при толщине образцов, большей 0,5 мкм, можно не учитывать вклад поверхностной энергии в энергию Гиббса исследуемой фазы; 3) опробованная в данной работе методика, по-видимому, перспективна для изучения термодинамических свойств фаз в оксидных системах (в частности $ZrO_2 - Y_2O_3$).

Список литературы

1. Осаждение из газовой фазы/Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блочера (мл.). Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970. 472 с.
2. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений/Под ред. Г. А. Разуваева. М.: Наука, 1982. 322 с.
3. Грановская Ж. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974. 192 с.
4. Abriata J. P., Carces J., Versaci R. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. V. 7. № 2. P. 116.
5. Корнилов А. Н., Степина Л. Б., Соколова В. А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 42. № 11. С. 2975.
6. Васильева И. А., Грановская Ж. В. // Там же. 1974. Т. 48. № 6. С. 1536.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
2.XI.1989

УДК 541.8+541.11

© 1991 г.

Панаева Т. Д., Красноперова А. П., Лебедева Л. Т.

РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА ЦЕЗИЯ В СМЕСЯХ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ С ВОДОЙ

Радиометрически определена растворимость перхлората цезия в 1,2-пропиленгликоле и его водных растворах в интервале температур 288–328 К. Из данных о температурной зависимости растворимости рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процесса растворения (ΔG_p° , ΔH_p° , ΔS_p°). Рассмотрено их изменение с температурой и составом смешанного растворителя.

Данные по растворимости перхлората цезия в 1,2-пропиленгликоле и его водных растворах, содержащих $x=2,4; 5,6; 22,4; 41,6; 67,8; 81,8; 92,1$ моль.% гликоля, получали радиометрическим методом с использованием изотопа цезия-137 в интервале температур 288,15–328,15 К.

Таблица 1

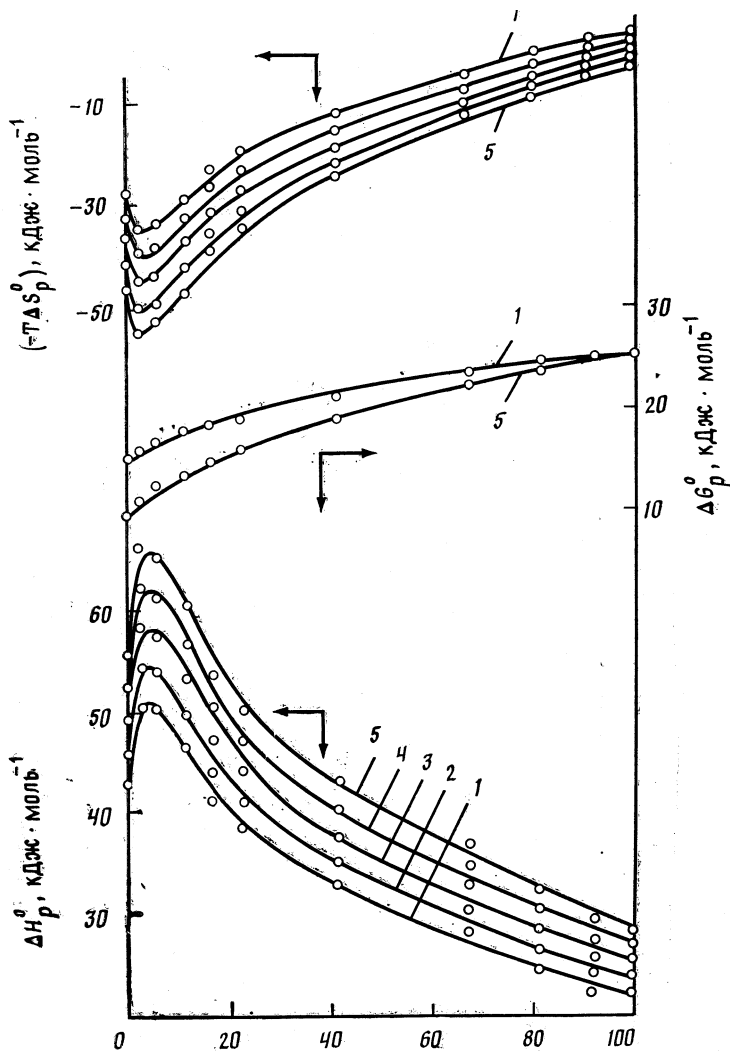
Растворимость ($L \cdot 10^2$, моль \cdot л $^{-1}$) перхлората цезия в системе 1,2-пропиленгликоль – вода при разных температурах

х, мол. %	288,15 К	293,15 К	298,15 К	308,15 К	318,15 К	328,15 К
0	5,47±0,12	6,67±0,06	8,61±0,02	12,0±0,20	18,70±0,17	25,2±0,50
2,4	4,53±0,10	5,83±0,05	7,22±0,17	11,0±0,20	16,35±0,15	21,7±0,50
5,6	3,77±0,08	4,82±0,04	6,13±0,14	9,25±0,16	13,72±0,13	16,6±0,40
11,2	3,16±0,07	3,98±0,04	4,91±0,11	—	10,52±0,11	13,6±0,30
16,6	2,91±0,07	3,60±0,03	2,64±0,06	6,54±0,15	9,38±0,09	10,8±0,20
22,4	2,62±0,06	3,24±0,03	3,78±0,07	5,75±0,13	8,22±0,08	9,3±0,20
41,6	1,68±0,04	2,19±0,02	2,59±0,06	3,48±0,08	4,67±0,05	5,83±0,13
67,8	1,05±0,02	1,25±0,01	1,42±0,03	1,98±0,05	2,58±0,03	3,22±0,07
81,8	0,86±0,02	0,99±0,01	1,09±0,02	1,48±0,03	1,84±0,02	2,47±0,06
92,4	0,79±0,02	0,88±0,01	0,94±0,02	1,27±0,03	1,59±0,02	2,09±0,05
100,0	0,74±0,02	0,77±0,01	0,83±0,02	1,12±0,02	1,45±0,01	1,80±0,04

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (1)

х, мол. %	—А	$B \cdot 10^2$	х, мол. %	—А	$B \cdot 10^2$
0	2,573±0,001	3,107±0,004	41,6	4,0855±0,0004	2,4025±0,0002
2,4	2,9124±0,0006	3,6866±0,0003	67,8	4,6885±0,0001	2,07206±0,00006
5,6	3,103±0,001	3,6585±0,0005	81,8	4,9452±0,0001	1,80473±0,00002
11,2	3,3368±0,0004	3,3717±0,0002	92,4	5,08318±0,00003	1,62796±0,00002
16,6	3,508±0,004	2,989±0,002	100,0	5,2040±0,0001	1,61514±0,00005
22,4	3,6142±0,0005	2,7938±0,0003			



Зависимости стандартных термодинамических характеристик растворения перхлората цезия в водных растворах 1,2-пропиленгликоля от состава смешанного растворителя при 288,15 (1), 298,15 (2), 308,15 (3) 318,15 (4), 328,15 К (5)

Меченый активный перхлорат цезия готовили по методике [1], 1,2-пропиленгликоль подвергали очистке согласно [2]. Чистоту его контролировали по плотности, показателю преломления. Массовое содержание воды, определяемое методом Фишера, составляло 0,07%. Смешанные растворители готовили весовым методом. Аликвоту насыщенного раствора анализировали радиометрически на гамма-автомате НРГ-603. О достижении термодинамического равновесия в насыщенных растворах перхлората цезия судили на основании измерения радиоактивности последовательно отобранных проб. Операцию повторяли до тех пор, пока измеренные радиоактивности не давали изменений в пределах экспериментальной ошибки.

В табл. 1 приведены значения растворимости и стандартные отклонения полученных величин в изученном интервале температур. Растворимость CsClO_4 в воде, полученная радиометрическим методом, удовлетворительно согласуется с известными литературными данными [3]. Стандартные термодинамические характеристики процесса растворения (свободные энергии ΔG_p° , энтальпии ΔH_p° и энтропии ΔS_p°)

рассчитывали из данных о температурной зависимости растворимости

$$\begin{aligned}\Delta G_p^\circ &= -\nu RT \ln a_{\pm}, \\ \Delta H_p^\circ &= \nu RT^2 (\partial \ln a / \partial T), \\ \Delta S_p^\circ &= (\Delta H_p^\circ - \Delta G_p^\circ) / T,\end{aligned}$$

где a_{\pm} — активность перхлората цезия в насыщенном растворе. Коэффициенты активности рассчитывали по уравнению Дэвиса. Значения диэлектрических констант 1,2-пропиленгликоль-водных смесей, необходимые для расчета дебаевского параметра A , взяты из [4]. Зависимость активности насыщенного раствора перхлората цезия от температуры аппроксимировалась уравнением вида

$$\ln a = A + B(T - 298,15). \quad (1)$$

Коэффициенты A и B приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что растворимость перхлората цезия уменьшается с увеличением содержания неводного компонента в смеси. Влияние температуры различно в зависимости от состава смешанного растворителя, о чем свидетельствуют изменения температурных коэффициентов растворимости. Во всей области составов они положительны. При малых добавках неводного компонента (до 5,6 мол.%) коэффициенты B возрастают, при дальнейшем увеличении содержания гликоля в смешанном растворителе (11–100 мол.%) — уменьшаются.

Зависимость стандартных термодинамических характеристик растворения перхлората цезия от состава смешанного растворителя при различных температурах представлена на рисунке. Значения ΔG_p° положительны и увеличиваются с ростом содержания гликоля в смешанном растворителе. Увеличение температуры приводит к незначительному уменьшению стандартных свободных энергий растворения в области содержания 1,2-пропиленгликоля от 0 до 70 мол.% и практически не влияет на величину ΔG_p° при содержании спирта 70–100 мол.%. Это согласуется с данными работы [4], авторы которой, изучая температурную зависимость диэлектрической проницаемости 1,2-пропиленгликоль-водных смесей в сравнении с водными растворами одноатомных спиртов, пришли к заключению, что введение второй ОН-группы в углеводородную цепь приводит к понижению чувствительности диэлектрической проницаемости к изменению температуры. Зависимость величины ΔG_p° от состава смешанного растворителя определяется в основном энтропийным членом $T\Delta S_p$.

Процесс растворения перхлората цезия в изученных растворителях эндотермичен. Зависимость стандартных энтальпий растворения от состава растворителя (x — мол.% гликоля) имеет сложный характер. Кривые $\Delta H_p^\circ = f(x)$ проходят через максимум, отвечающий содержанию 1,2-пропиленгликоля 5 мол.%. Наличие экстремумов на кривых ΔH_p° (ΔS_p°) — состав в области малых добавок неводного компонента к воде можно отнести за счет образования смешанного растворителя с более прочными связями между молекулами по сравнению с водой. Об этом также свидетельствуют данные работ [4–8], авторы которых относят 1,2-пропиленгликоль к неэлектролитам, оказывающим упорядочивающее действие на структуру воды.

Список литературы

1. Герфорт Л., Кох Х., Хьюнер К. Практикум по радиоактивности и радиохимии. М.: Мир, 1984. С. 386.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д. М. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 518.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М.: Химия, 1989. С. 447.
4. Verbeek R. M. H., Thun H. P., Verbeek F. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1977. V. 86. № 3. P. 125.
5. Крестов Г. А., Егорова И. В., Чистяков Ю. В. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 8. С. 1219.
6. Сафонова Л. И., Егорова И. В., Крестов Г. А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1329.
7. Крестов Г. А., Егорова И. В., Королев В. В. // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2327.
8. Емельян А. А., Егорова И. В., Крестов Г. А. // Теоретические методы описания свойств растворов. Межвуз. сб. научн. трудов. Иваново: Изд. ИХТИ, 1987. С. 128–131.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
13.II.1990

*Ведерникова И. И., Магомедбеков Э. П., Андреев Б. М.,
Крупениченко А. В., Королев А. В.*

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМЕ ГИДРИД $ZrCr_2$ — H_2

Показано, что в системе изотопы водорода — гидрид $ZrCr_2$ наблюдаются сравнительно высокие значения коэффициентов разделения изотопов водорода. Из сопоставления с ранее изученными ИМС сделан вывод, что инверсия изотопного эффекта при высоких концентрациях тяжелого изотопа наступает лишь при 353 К; это позволяет использовать $ZrCr_2$ в качестве рабочего тела при разделении изотопов водорода как на стадии начального, так и на стадии конечного концентрирования.

Среди работ в области гидридообразующих интерметаллических соединений (ИМС) традиционно важное место занимает исследование фазовых равновесий и коэффициентов разделения смесей протий — тритий, а также кинетики реакции межфазного изотопного обмена [1–3]. Эти данные содержат полезную информацию о механизмах взаимодействия водорода и ИМС, помогают исследовать каталитические процессы, которые происходят на поверхности образца. Значение коэффициента разделения и его температурная зависимость позволяют рассчитать колебательные частоты изотопов водорода в кристаллической решетке ИМС. И, наконец, изучение реакций изотопного обмена в системах гидрид ИМС — водород важно с точки зрения возможности их применения для разделения изотопов водорода или в качестве водородных ловушек.

За последние 15 лет накоплена обширная информация по взаимодействию различных ИМС с изотопами водорода. Из известных наиболее перспективными для разделения изотопов водорода представляются соединения на основе Ti и Zr, содержащие переходные металлы.

На основании литературных данных по изучению изотопного равновесия в системах водород — гидриды ИМС третьего периода таблицы Д. И. Менделеева в работе [2] показано, что максимальное значение коэффициентов разделения (α_{HT}) и минимальные значения теплот гидридообразования (ΔH), наблюдаются на ИМС, у которых отношение числа валентных электронов к атому металла (e/M) находится в интервале 5,2–5,6. Сведения об изотопном равновесии в системах водород — гидриды ИМС на основе циркония в литературе практически отсутствуют. По аналогии с третьим периодом можно ожидать, что в системе водород — гидрид $ZrCr_2$ изотопные коэффициенты будут значительны.

Данная работа посвящена изучению изотопного равновесия и кинетики изотопного обмена водорода в системе гидрид $ZrCr_2$ — изотопы водорода.

Экспериментальная часть. Соединение $ZrCr_2$ готовили путем сплавления Zr (99,95%) и Cr (99,99%) в электродуговой печи в атмосфере аргона. Опыты проводили на циркуляционной установке, методом однократного уравнивания, подробно описанным в работе [4]. В реактор загружали 4 г $ZrCr_2$. Перед проведением экспериментов образец активировали нагревом до 800 К под давлением водорода 0,3–0,5 МПа с последующим охлаждением до комнатной температуры. Этот процесс повторяли 4–5 раз до тех пор, пока емкость по водороду не переставала изменяться.

В качестве рабочих смесей использовали протий, содержащий 8 ат.% дейтерия и (или) микроколичества трития. Эксперименты по изотопному замещению проводили под давлением 0,3 МПа в интервале температур 296–373 К в области существования β -фазы [5, 6].

T, K	$\alpha_{HT}^{эксп}$	K_{HT}	α_{TH}	$\alpha_{HD}^{эксп}$	K_{HD}	α_{DH}
273	2,32	2,433	1,41	—	3,186	—
298	1,90	2,565	1,22	1,6	3,260	1,30
323	1,55	2,684	1,04	1,37	3,326	1,14
353	1,35	2,810	0,95	—	3,395	—
373	1,19	2,890	0,86	1,07	3,437	0,92

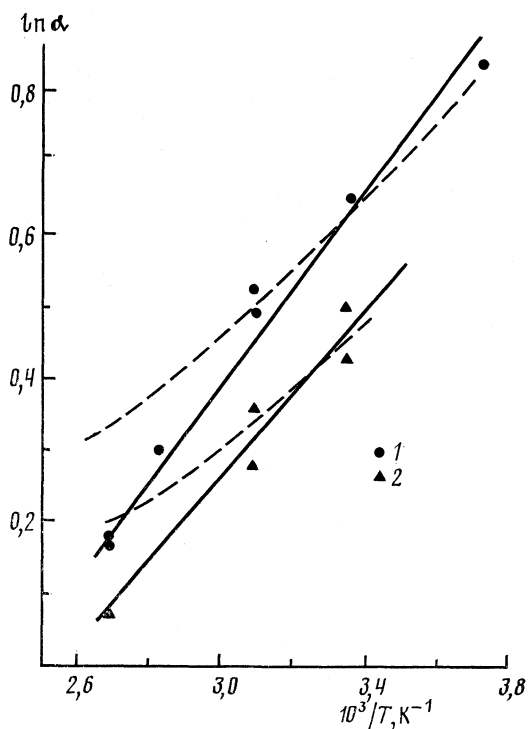


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов разделения α_{HT} (1), α_{HD} (2); пунктир — расчетные значения

Содержание тяжелого изотопа фиксировали с точностью 5%: дейтерия — спектральным [7] и тритий — радиометрическим [8] методами.

Обсуждение результатов. Проведенные эксперименты по определению изотопных эффектов в системе $ZrCr_2H_3$ — изотопы водорода показали, что тяжелый изотоп концентрируется в твердой фазе. В области малых концентраций тяжелого компонента величина α определяется как отношение концентрации этого компонента в твердой фазе к концентрации в газовой фазе ($\alpha > 1$). Температурная зависимость экспериментально определенных коэффициентов разделения приведена в таблице описывается следующими уравнениями и представлена на рис. 1:

$$\ln \alpha_{HD} = 580/T - 1,50, \quad (1)$$

$$\ln \alpha_{HT} = 740/T - 1,90, \quad (2)$$

где α_{HD} и α_{HT} — коэффициенты разделения в области малых концентраций дейтерия и трития соответственно.

Для расчета температурной зависимости была использована модель трехмерного гармонического осциллятора. Согласно этой модели, коэффициент разделения можно представить в виде отношений сумм по состояниям водорода в твердой и газовой фазах

$$\alpha_{AB} = \frac{Q_{AA} Q_B}{Q_{AB} Q_A}, \quad (3)$$

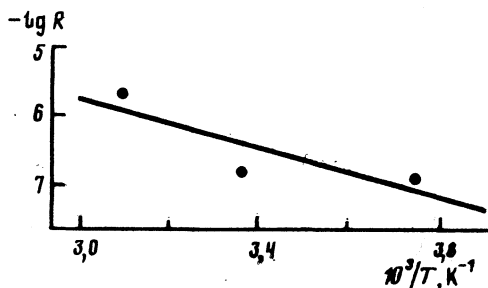
где А — легкий изотоп, В — тяжелый изотоп, Q — сумма по состояниям молекулы или атома. Суммы по состояниям молекулярного водорода (его изотопно-замещенных форм) газовой фазы были рассчитаны по Брону с использованием полинома четвертой степени [9].

Отношение сумм по состояниям атомов водорода в решетке было получено из уравнения гармонического осциллятора

$$\frac{Q_B}{Q_A} = \left\{ \frac{1 - \exp[-(hc/kT)\omega_A]}{1 - \exp[-(hc/kT)\omega_B]} \exp \left[\frac{hc}{2kT} (\omega_A - \omega_B) \right] \right\}. \quad (4)$$

Расчет частоты колебания был проведен по коэффициенту разделения α_{HT} , полученному экспериментально при 298 К. Для протия мы получили $\omega_H = 1266 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1 представлены зависимости α_{HT} и α_{HD} , рассчитанные с использованием найденной частоты. Расчетные коэффициенты разделения в пределах ошибки совпадают с экспериментальными в области температур ниже 323 К (рис. 1). Отклонение при более высоких температурах связано с нарушением модели гармонического осциллятора [10].

Рис. 2. Зависимость скорости изотопного обмена водорода от температуры для смеси Н-Т

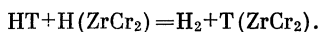


С ростом концентрации тяжелого компонента коэффициент разделения, в случае концентрирования тяжелого изотопа в твердой фазе, уменьшается, что связано с отличием константы реакции гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) от равновероятностного значения [2]. Связь между предельными коэффициентами разделения выглядит следующим образом:

$$\alpha_{BA} = (K_{AB}/4) \alpha_{AB}, \quad (5)$$

где α_{BA} , α_{AB} — коэффициенты разделения в области, богатой и бедной тяжелым изотопом соответственно; K_{AB} — константа реакции ГМИО. Расчетные коэффициенты для области, богатой тяжелым компонентом, приведены в таблице, из которой следует, что инверсия изотопного эффекта наблюдается при температурах выше 353 К.

Кинетические данные получены для реакции



До степени обмена $F=0,8$ экспериментальные данные описываются уравнением первого порядка

$$-\ln(1-F) = K\tau, \quad (6)$$

где K — наблюдаемая константа. Отклонение от уравнения (6) для $F > 0,8$ объясняется полидисперсностью образца [11]. Скорость приведенной выше реакции рассчитана следующим образом:

$$R = \frac{KN^r N^r \alpha}{g(N^r \alpha + N^r)}, \quad (7)$$

где N^r и N^r — содержание водорода (в молях) в твердой и газовой фазах; g — навеска образца (в граммах).

Температурная зависимость скорости представлена на рис. 2 и описывается следующим уравнением:

$$\ln R_{HT} = 2000/T + 0,64. \quad (8)$$

Энергия активации во всем температурном интервале равна $17 \pm 2 \text{ кДж/моль}$.

Список литературы

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шиликов В. В. // Атомная энергия. 1983. Т. 55. № 2. С. 102.

2. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Полевой А. С. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Вып. 130. С. 45–69.
3. Tanaka C., Wiswall K. H., Reilly G. G. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 2. P. 489.
4. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2418.
5. Pebler A., Gulbransen E. A. // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 1593.
6. Pebler A., Gulbransen E. A. // Electrochem. Techn. 1966. V. 4. P. 211.
7. Недумова Е. С., Андреев Б. М., Доманов М. М. и др. // Isotopenpraxis. 1970. V. 6. № 10. P. 412.
8. Андреев Б. М., Полевой А. С., Уборский В. В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2648.
9. Bron G. F., Chang C. F., Wolfsberg M. Z. // Naturforsch. 1972. B. 28a. S. 129.
10. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Атомэнергоиздат, 1987. С. 33.
11. Бланк К. И., Магомедбеков Э. П., Крупенченко А. В. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Вып. 130. С. 80–89.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25.IV.1990

УДК 541.8÷539.196

© 1991 г.

Хименко М. Т., Карпушина С. А.

ЭНЕРГИЯ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ РАЗНОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В рамках континуальных представлений теории диэлектриков оценены энергия неспецифических взаимодействий между разнородными молекулами ΔU_{12} в бесконечно разбавленных растворах и ее составляющие (зависящая $\Delta U_{0,12}$ и независящая $\Delta U_{н,12}$ от ориентации молекул) для девяти бинарных жидких систем, содержащих сложные эфиры.

Диэлькометрические, рефрактометрические данные представляют большой интерес при оценке энергий ван-дер-ваальсовых неспецифических взаимодействий как в чистых жидкостях, так и в растворах. В данной работе в рамках континуального подхода к описанию межмолекулярных взаимодействий (ММВ), предложенного авторами [1, 2], рассчитаны энергия неспецифических взаимодействий между разнородными молекулами ΔU_{12} в бесконечно разбавленных растворах и ее составляющие $\Delta U_{0,12}$ и $\Delta U_{н,12}$. Вклад $\Delta U_{н,12}$ не зависит от ориентации молекул в сольватной оболочке и характеризует дисперсионные взаимодействия, вклад $\Delta U_{0,12}$ связан с дипольными взаимодействиями и зависит от ориентации молекул. Изучено девять бинарных систем, указанных в табл. 1, содержащих в качестве одного из компонентов сложный эфир (ЭА – этилацетат, МБ – метилбутират, ЭБ – этилбензоат).

Расчеты проведены для бесконечно разбавленных растворов как по первому компоненту (I), так и по второму (II). Раствор (I) интересен тем, что в нем при бесконечном разбавлении состояние частиц компонента 1 в растворителе 2 зависит от взаимодействий 1–2 и 2–2, так как взаимодействия 1–1 исключены. В растворе же (II) картина другая: исключены взаимодействия 2–2, при бесконечном разбавлении состояние частиц 2 в растворителе 1 определяется взаимодействиями 2–1 и 1–1. В табл. 1 представлены результаты расчетов при 298,15 К. Прежде всего отметим, что величина $\Delta U_{н,12}$ во всех системах значительно превышает $\Delta U_{0,12}$, т. е. вклад дисперсионных взаимодействий в неспецифические является основным. При этом для растворов (I) и (II) значения $\Delta U_{н,12}$ одинаковы. Вклад $\Delta U_{0,12}$ в растворах (II) заметно выше, чем в растворах (I). Интерес вызывает то, что в системах, содержащих CCl_4 значения $\Delta U_{0,12} > 0$, причем, если в случае растворов (I) они лежат практически в пределах ошибок, то в случае растворов (II) – существенно боль-

Энергия неспецифических ММВ разнородных молекул в бесконечно разбавленных растворах (I – по первому компоненту, II – по второму) и ее слагаемые, кДж/моль

Система	I			II		
	$-\Delta U_{0,12}$	$-\Delta U_{H, 12}$	$-\Delta U_{12}$	$-\Delta U_{0,12}$	$-\Delta U_{H, 12}$	$-\Delta U_{12}$
$CCl_4 - \text{ЭА}$	0	57,1	57,1	-1,2	57,1	55,9
$CCl_4 - \text{МБ}$	-0,2	65,2	65,0	-1,2	65,2	65,0
$CCl_4 - \text{ЭБ}$	-0,3	66,3	66,0	-1,2	66,3	65,1
Ацетон – ЭА	1,7	50,6	52,3	10,2	50,6	60,8
Ацетон – МБ	1,1	58,4	59,5	9,9	58,4	68,3
Ацетон – ЭБ	1,2	60,5	61,7	10,1	60,5	70,6
Метанол – ЭА	1,2	63,5	64,7	17,2	63,5	80,7
Метанол – МБ	1,7	54,0	55,7	17,6	54,0	71,6
Метанол – ЭБ	1,2	63,8	65,0	17,2	63,8	81,0

Таблица 2

Энергия неспецифических взаимодействий и ее слагаемые для чистых жидкостей, кДж/моль

Вещество	$-\Delta U_0$	$-\Delta U_H$	$-\Delta U$	Вещество	$-\Delta U_0$	$-\Delta U_H$	$-\Delta U$
CCl_4	-1,0	61,7	60,7	ЭА	2,8	53,6	56,4
Ацетон	12,2	47,8	60,0	МБ	0,8	72,6	73,6
Метанол	20,4	55,4	75,8	ЭБ	1,0	76,8	77,8

Примечание. Значения для CCl_4 и ЭБ рассчитаны из экспериментальных данных, для остальных веществ приведены результаты [1].

ше. Можно предположить в данных системах наличие отталкивательных дипольных ММВ. Это не противоречит общим представлениям о том, что дисперсионные взаимодействия являются только притягательными, а дипольные могут быть как притягательными, так и отталкивательными [3].

В табл. 2 приведена энергия неспецифических ММВ и ее слагаемые для чистых жидкостей. Из сопоставления данных табл. 1 и 2 следует, что в смесях ЭА с CCl_4 взаимодействия между разнородными молекулами несколько слабее, чем между однородными в обеих чистых жидкостях. В системах же $CCl_4 - \text{МБ}$ и $CCl_4 - \text{ЭБ}$ взаимодействия между разнородными молекулами слабее, чем между однородными в эфире, но несколько прочнее, чем в CCl_4 . Такой характер ММВ обусловлен поведением слагаемых ΔU_H и $\Delta U_{H, 12}$, отражающих вклад дисперсионных взаимодействий. Известно, что поляризуемость молекул МБ и ЭБ выше, чем между CCl_4 [4].

В системе ацетон – ЭА взаимодействия между разнородными молекулами слабее, чем между однородными в ацетоне, но сильнее, чем в ЭА. При этом такой характер ММВ обусловлен слагаемыми ΔU_0 и $\Delta U_{0, 12}$, т. е. дипольными взаимодействиями. В системах ацетон – МБ и ацетон – ЭБ энергии взаимодействия между разнородными молекулами близки к энергии взаимодействия между однородными в ацетоне, но слабее, чем в сложных эфирах, причем заметны увеличение вклада $\Delta U_{0, 12}$ и уменьшение вклада $\Delta U_{H, 12}$ по сравнению с ΔU_0 и ΔU_H для чистых МБ и ЭБ. Характер ММВ, вероятно, связан с существенными различиями в дипольных моментах и поляризуемостях молекул ацетона и сложных эфиров.

В системах метанол – сложный эфир энергия неспецифических взаимодействий между разнородными молекулами меньше, чем между однородными в метаноле, но больше, чем в сложных эфирах. При этом, если в системе метанол – ЭА такой характер ММВ обусловлен дипольными взаимодействиями (ΔU_0 и $\Delta U_{0, 12}$), то в системах метанол – МБ и метанол – ЭБ как дипольными, так и дисперсионными (ΔU_H и $\Delta U_{H, 12}$) взаимодействиями.

**Взаимное влияние исследуемых веществ на характер ММВ между
разнородными молекулами в бесконечно разбавленных растворах**

Вещество	I		
	$\Delta U_{0,12}$	$\Delta U_{H, 12}$	ΔU_{12}
CCl ₄ Ацетон (А) Метанол (М) ЭА, МБ, ЭБ	ЭБ<МБ<ЭА МБ<ЭБ<ЭА ЭБ<МБ<ЭА CCl ₄ <А<М	ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ А<М<ССl ₄	ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ А<М<ССl ₄
Вещество	II		
	$\Delta U_{0,12}$	$\Delta U_{H, 12}$	ΔU_{12}
CCl ₄ Ацетон (А) Метанол (М) ЭА, МБ, ЭБ	МБ<ЭБ<ЭА МБ<ЭБ<ЭА ЭБ<МБ<ЭА CCl ₄ <А<М	ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ А<М<ССl ₄	ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ ЭА<МБ<ЭБ ССl ₄ <А<М

Взаимное влияние исследуемых веществ на характер ММВ в бесконечно разбавленных растворах наглядно иллюстрирует табл. 3, в которой на основании данных табл. 1 представлены ряды, показывающие порядок возрастания энергии неспецифических взаимодействий между разнородными молекулами ΔU_{12} и ее слагаемых $\Delta U_{0, 12}$ и $\Delta U_{H, 12}$ для обоих предельно разбавленных растворов. Рассмотрим влияние сложных эфиров. Из табл. 3 следует, что для всех систем ΔU_{12} и $\Delta U_{H, 12}$ растут в одной последовательности: ЭА→МБ→ЭБ. Следовательно, определяющим ход суммарной величины ΔU_{12} является вклад $\Delta U_{H, 12}$, отражающий дисперсионные взаимодействия. Это согласуется с ростом электронной поляризуемости сложных эфиров в этом ряду [4]. Значения $\Delta U_{0, 12}$ имеют другой ход. Здесь важно отметить, что наибольшее значение $\Delta U_{0, 12}$ соответствует системам, содержащим ЭА. Для систем, содержащих МБ и ЭБ, значения $\Delta U_{0, 12}$ довольно близки, поэтому в указанном ряду они могут менять свое положение. Молекулы сложных эфиров обладают практически одинаковым дипольным моментом (~1,7 D), а поляризуемость молекул (α) разная. Как уже отмечалось [4], молекулы ЭА имеют наименьшее значение α . Известно, что чем меньше поляризуемость частицы, тем больше ее поляризующее действие. Очевидно в случае ЭА в дипольных взаимодействиях большая доля индукционных.

Рассматривая влияние CCl₄, ацетона, метанола на характер ММВ разнородных молекул в обоих бесконечно разбавленных растворах, следует отметить одинаковый ход как $\Delta U_{0, 12}$ так и $\Delta U_{H, 12}$ во всех системах: $\Delta U_{0, 12}$ возрастает в ряду CCl₄→ацетон→метанол; $\Delta U_{H, 12}$ — в ряду ацетон→метанол→CCl₄. Различия наблюдаются в поведении суммарной величины ΔU_{12} . Если в разбавленных растворах I ход ΔU_{12} определяется величиной $\Delta U_{H, 12}$, то в предельно разбавленном растворе II — $\Delta U_{0, 12}$. Таким образом, если в первом случае определяющими являются дисперсионные, то во втором — дипольные взаимодействия.

Список литературы

1. Сидорычев Е. В. Развитие континуального метода расчета энергии сольватации молекул в жидкостях и разбавленных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1987.
2. Горюдьский В. А., Сидорычев Е. В., Кондрагев Ю. В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1926.
3. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 375 с.

УДК 546.881/882.246 : 536.758

© 1991 г.

Цхай В. А.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КУБИЧЕСКИХ КАРБИДОВ ВАНАДИЯ И НИОБИЯ

Рассчитаны концентрационные зависимости конфигурационной энтропии кубических карбидов VC_x и NbC_x ($x=0,70\div 1,0$) при температурах 1000, 2000 и 3000 К с учетом ближнего порядка в распределении вакансий в неметаллической подрешетке и в приближении «регулярного раствора». Проведено обсуждение результатов расчетов.

В статистико-термодинамических исследованиях [1, 2] распределения вакансий в неметаллической (X—C или N) подрешетке кубических карбидов (нитридов) переходных металлов IV и V групп ближний порядок оценивался через концентрации (n_{ij}) атомов металла (M_{ij}), находящихся в различающихся ближайших октаэдрических окружениях атомами X и X-вакансиями. Индексом j обозначена нумерация энергетически отличных друг от друга вариантов смежного с атомом металла расположения i -вакансий ($i=0, 1, 2, 3$; $j=1$ при $i=0, 1$; $j=1, 2$ при $i=2, 3$).

Последующее развитие использованного в расчетах [1, 2] статистического метода привело [3] к формуле для числовой оценки конфигурационной энтропии (S_{K^N}), учитывающей ближний порядок распределения вакансий в нестехиометрических кубических карбидах и нитридах и имеющей вид

$$S_{K^N} = -R \sum_{ij} P a_{ij} m_{ij} \ln m_{ij}. \quad (1)$$

Здесь a_{ij} и m_{ij} — соответственно статистический вес и вероятность образования одного из состояний атома M_{ij} , а $P=1/6$. Очевидно, имеют место соотношения [3]

$$n_{ij} = a_{ij} m_{ij}, \quad \sum_{ij} n_{ij} = \sum_{ij} a_{ij} m_{ij} = 1, \quad (2)$$

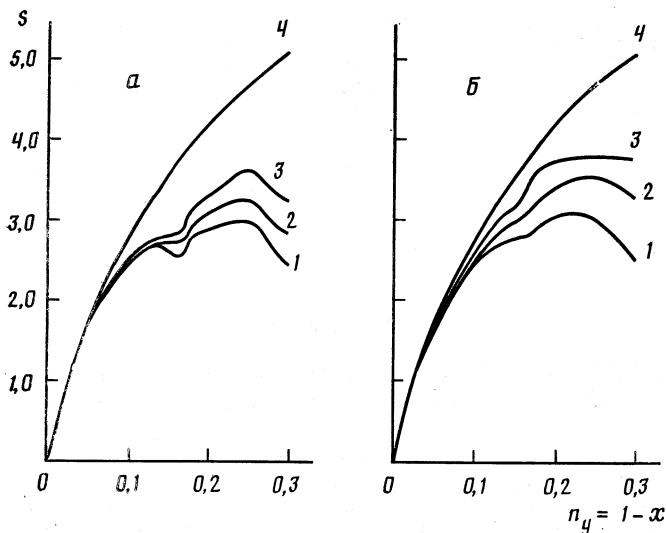
а также

$$a_{01} = C_6^0 = 1, \quad a_{11} = C_6^1 = 6, \quad a_{21} + a_{22} = 3 + 12 = C_6^2, \quad a_{31} + a_{32} = 8 + 12 = C_6^3. \quad (3)$$

Формулу (1), согласно равенству (2), преобразуем к виду

$$S_{K^N} = RP \sum_{ij} n_{ij} \ln \frac{n_{ij}}{a_{ij}}. \quad (4)$$

Количественные оценки конфигурационной энтропии для карбидов ванадия и ниобия в пределах их областей гомогенности со структурой типа NaCl проводили по формуле (4). С этой целью использовали результаты расчетов [4] ближнего порядка в распределении вакансий в VC_x и NbC_x ($0,70 < x < 1,0$). Для последних данные [4] о n_{ij} ($i=0, 1$ и 2) при температурах 1000, 2000 и 3000 К были дополнены оценками $n_{3'} = n_{31} + n_{32}$ по формуле работы [5]. Как выяснилось, концентрации $n_{3'}$ атомов металла, смежных с тремя вакансиями, весьма малы, достигая наибольших значений при концентрации вакансий $n_v = 1 - x = 0,30$ и $T = 3000$ К и составляя при этом десятые доли процента. Результаты расчетов величин S_{K^N} (по формуле (4)) и энтропия (S_{K^0}), оцененная в приближении «регулярного раствора», представлены на рисунке.



Концентрационные зависимости конфигурационной энтропии (S , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) карбидов VC_x (а) и NbC_x (б), рассчитанные с учетом ближнего порядка в распределении С-вакансий при 1000 (1), 2000 (2) и 3000 К (3) и в приближении «регулярного раствора» (4)

Как следует из приведенных данных и работы [3], конфигурационная энтропия карбидов VC_x , NbC_x и ZrC_x , характеризующихся высокой степенью ближнего порядка в распределении вакансий, увеличивается с повышением температуры, оставаясь при этом ниже энтропии, рассчитанной в приближении «регулярного раствора». В области малых концентраций вакансий ($n_y \leq 0,1$) величина S_K^n карбидов незначительно зависит от температуры и близка к S_K^6 — энтропии статистически беспорядочного распределения вакансий. Таким образом, энтропия в приближении «регулярного раствора» удовлетворительно описывает статистико-термодинамическое состояние нестехиометрических кубических карбидов (нитридов) лишь при сравнительно небольших концентрациях вакансий ($n_y \leq 0,1$). В случаях средних и высоких ее значений ($n_y > 0,1$) значительно возрастает обусловленность величин S_K^n от температуры и различие между значениями S_K^n и S_K^6 (см. рисунок и [3]).

Кривые концентрационных зависимостей энтропии S_K^n для карбидов VC_x и NbC_x в окрестности $n_y = 1/6$ характеризуются изгибами в сторону уменьшения величин S_K^n , переходящими в минимум для VC_x при $T = 1000$ К. Снижение энтропии S_K^n обусловлено наличием в карбидах VC_x и NbC_x при $n_y = 1/6$ максимальных концентраций атомов металла, смежных с одной вакансией. Действительно [4], при $n_y = 1/6$ и температурах 1000, 2000 и 3000 К значения n_{11} для VC_x равны соответственно 0,994; 0,944 и 0,919, а для NbC_x — 0,907; 0,786 и 0,707.

Относительное (в сравнении с S_K^6) снижение S_K^n карбидов VC_x и NbC_x в окрестности $n_y = 1/6$ и обусловленное этим повышение свободной энергии ($F = U - ST$) усиливают факторы неустойчивости их кубической структуры и способствуют образованию новых фаз V_6C_5 и NbC_x [6], в которых каждый атом металла смежен с одной вакансией. Напротив, в ZrC_x [2] при $n_y = 1/6 = 0,166$ значение n_{11} мало, составляя 0,112, в связи с этим в интервале $0,1 < n_y < 0,2$ наблюдается [3] плавный практически линейный, ход зависимости S_K^n от n_y . Наконец, с приближением n_y к 0,30 сильно возрастает концентрация атомов металла, смежных с двумя вакансиями [4]. При $n_y = 0,3$ и 2000 К концентрации $n_{21} + n_{22}$ в VC_x и NbC_x равны соответственно 0,800 и 0,801 с сохранением весьма малых концентраций атомов металла, смежных с тремя вакансиями. Это и приводит к наблюдаемому на рисунке снижению S_K^n с ростом n_y в области $0,25 < n_y < 0,30$ (рисунок).

Уменьшение энтропии S_K^n карбидов VC_x и NbC_x с изменением их составов x от 0,75 до 0,70 (соответственно n_y — от 0,25 до 0,30) и увеличение свободной энергии F повышают структурную неустойчивость кубической фазы карбидов, приводя к появлению на нижней границе областей гомогенности последних гексагональной фазы

M₂УС. Таким образом, известные [7] местонахождения нижних концентрационных границ устойчивости кубических фаз карбидов металлов Va подгруппы, расположенных в области изменения составов x от 0,70 до 0,75, могут быть пояснены с привлечением как предложенными ранее [8] электронными энергетическими, так и здесь выявленными термодинамическими факторами.

Список литературы

1. Цхай В. А., Гельд П. В. // Журн физ. химии. 1981. Т. 56. № 7. С. 1773.
2. Цхай В. А. // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 689.
3. Цхай В. А. // Там же. 1990. Т. 64. № 9. С. 2354.
4. Цхай В. А. // Диаграммы состояния тугоплавких систем. Киев: Изд. ИПМ АН УССР, 1980. С. 71.
5. Цхай В. А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 8. С. 2004.
6. Billingham J., Bell P. S., Lewis M. H. // Acta Cryst. 1972. V. A28. P. 602.
7. Сторис Э. // Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
8. Гельд П. В., Цхай В. А. // Журн. структур. химии. 1964. Т. 5. № 4. С. 576.

Академия наук СССР
Уральское отделение
Институт химии
Свердловск

Поступила в редакцию
8.VI.1990

УДК 539.19; 541.5

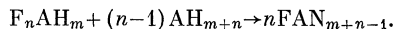
© 1991 г.

Суворов Б. А.

ВНЕШНИЕ ВАКАНТНЫЕ ОРБИТЫ АТОМОВ И ЭНЕРГИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРФТОРСОЕДИНЕНИЙ

Показана роль внешних вакантных орбит в энергии стабилизации и геометрии перфторсоединений F_nАН_m.

Два или более атома фтора, присоединенные к центру А, вызывают стабилизацию перфторсоединения F_nАН_m, определяемую как ΔЕ реакции



Энергия стабилизации зависит преимущественно от природы центра А. Расчеты показывают, что ΔЕ – величина, наибольшая для А=Р, С, она меньше для А=О, N и отрицательная для А=Ве, Mg [1]. Отрицательная гиперконъюгация [1], диполь-дипольное взаимодействие [2], G*-конъюгация [3] – все эти представления использовались с различным успехом для объяснения природы энергии стабилизации F_nАН_m. Так, первое из этих представлений, наиболее удовлетворительное, согласно [1], объясняет природу стабилизации делокализацией неподеленной пары электронов фтора на разрыхляющую орбиту связи А–F, т. е. n_F→G_{AF}*.

Можно полагать, что энергия стабилизации и геометрия молекул F_nАН_m определяются одними и теми же причинами. Однако объяснить изменение геометрии в ряду соединений СН₃F–CF₄, например, сжатие связи С–F в этом ряду не удастся и с помощью отрицательной гиперконъюгации, так как в этом случае не только увеличивается π-порядок связи С–F, но также уменьшается G-порядок этой связи, поскольку происходит заселение разрыхляющей орбиты G_{AF}* [1]. В [4] подробно рассматриваются различные модели, описывающие сжатие связи С–F, и показана их недостаточность. Большинство исследователей [5] склоняется к электростатическому объяснению сжатия связи С–F: в исследуемом ряду по мере уменьшения ковалентного радиуса углерода с ростом положительного заряда на нем происходит постепенное увеличение переноса заряда с углерода на фтор.

Энергия соединений F_nAH_m (ΔE , а.е.)

Соединение	MINI-4	MINI-4 *	6-31 Г* [1]
BeH ₂	15,6015	15,7047	15,7659
BeF ₂	213,2327	213,3526	213,6777
FBeH	114,3992	114,5342	114,7271
MgF ₂	398,0228	398,0745	398,6024
FMgH	299,2023	299,2636	299,6606
MgH ₂	200,3874	200,4499	200,7156
F ₂ O	273,0732	273,0881	273,4535
FOH	174,4739	—	174,7296
F ₃ CH	336,1996	336,2443	336,7716
F ₂ CH ₂	237,5006	237,5266	237,8963
FCH ₃	138,7778	—	139,0346
F ₄ C	434,8903	434,9321	435,6452
H ₂ O	75,8772	—	76,0107
CH ₄	40,1079	—	40,1951

В данной работе показано, что как геометрические, так и энергетические эффекты в данном случае могут быть отчасти объяснены с одной точки зрения. Это объяснение связано с влиянием внешних вакантных орбит атома А на эти эффекты.

В [6] было показано, что элементы периодической системы в случае определенного положительного заряда на них в химическом соединении могут «использовать» свои внешние вакантные орбиты в химической связи. Тип вакантной орбиты определяется местом элемента в периодической системе. Так, например, для Ве — это $2p$ -АО, для Mg — $3p$ -, для С, О — $3s$, $3p$ -АО и т. д. Фтор, как наиболее электроотрицательный элемент, создает такие состояния на связанных с ним атомах. С целью определить влияние этих орбит на энергию стабилизации нами были рассчитаны энергии соединений: BeF₂, BeH₂, FBeH, MgF₂, MgFH, MgH₂, F₂O, CF₃H, CF₂H₂, CFH₃ и CF₄. Расчет производился неэмпирическим методом в приближении Хартри — Фока с использованием в качестве базисных функций — гауссовы функции MINI-4 [7]. Особенность этих функций заключается в том, что их параметры оптимизированы для данного способа группировки. Это позволило уменьшить эффекты нефизического понижения энергии в результате улучшения описания АО данного центра с помощью АО других центров, т. е. уменьшить суперпозиционную ошибку.

Расчет производился как с включением вакантных орбит на положительно заряженном атоме А (далее базис MINI-4*), так и без них (далее базис MINI-4). Масштабные факторы волновых функций валентных АО оптимизировались по критерию минимума полной энергии при расчете в том и другом базисе. Подобным образом определялись экспоненты гауссовых функций $3s$ -, $3p$ -АО углерода, кислорода. Экспоненты составили 0,6 ($3s$ -АО), 1, 2 ($3p$ -АО) для углерода и 0,8 ($3s$ -АО), 1, 6 ($3p$ -АО) для кислорода. Геометрия молекул F_nCH_m оптимизирована нами, геометрия других молекул взята из [1], в которой она оптимизирована в базисе 6-31 Г*. В проведенных расчетах вириальное отношение отклонялось от двух в четвертом знаке после запятой.

Результаты расчета энергии ряда молекул и энергии стабилизации ΔE представлены в табл. 1, 2, геометрия молекул ряда CH₃F—CF₄ — в табл. 3. Как следует из этих данных, введение вакантных орбит на атом А заметно влияет на величину ΔE . Особенно велико это влияние в случае А=Ве, Mg — оно определяет знак ΔE . Расчеты показывают, что отрицательная величина ΔE в этом случае зависит от вакантных орбит бериллия и магния в FBeH и FMgH соответственно. В CH₃F и FOH углерод и кислород вакантных орбит «не имеют», так как заряды С и О в этих соединениях отрицательны согласно нашему расчету.

Влияние вакантных орбит на величину ΔE заключается в следующем: расчеты показали, что положительный заряд на атоме А в изученных соединениях вызывает сжатие валентных орбит этого атома (масштабные факторы этих орбит больше единицы). Введение вакантных орбит на атом А способствует переносу части электронной плотности с валентных орбит на вакантные, что сопровождается расширением валентных орбит. Такая делокализация заряда, вызванная участием в химической связи вакантных орбит, дополнительно стабилизирует систему. Однако валентные

Энергия стабилизации (ΔE , ккал/моль) соединения F_nAH_m

Соединение	MINI-4	MINI-4*	6-31 Г*	Соединение	MINI-4*	MINI-4	6-31 Г*
BeF ₂	22,4	-6,96	-6,66	CF ₃ H	51,52	79,56	36,48
MgF ₂	3,39	-1,69	-1,38	CF ₂ H ₂	33,19	49,51	13,99
CF ₄	64,50	90,73	57,88	OF ₂	1,62	5,31	3,20

Таблица 3

Длина связи C-F в фторметанах (Å)

Соединение	MINI-4	MINI-4*	Эксперимент [1]
CF ₄	1,390	1,356	1,320
CF ₃ H	1,410	1,384	1,332
CF ₂ H ₂	1,435	1,409	1,357
CFH ₃	1,496	—	1,380

орбиты в изученных соединениях магния и бериллия играют и другую роль: на вакантные $2p_{x,y}$ -АО бериллия, $3p_{x,y}$ -АО магния происходит перенос электронной плотности с неподеленной пары электронов фтора. Следует отметить также еще одну причину, влияющую на энергию стабилизации соединения F_nCH_m — это сжатие валентных орбит углерода. Так, расчет показал, что $E_{CF_4} = -434,9321$ (MINI-4*), $-434,8903$ (MINI-4), $-434,7908$ а.е. (MINI-4, сжатие орбит углерода не производилось).

С помощью базиса MINI-4* в наших расчетах удовлетворительно воспроизводится геометрия фторметанов (табл. 3). Введение вакантных АО углерода, например в CF₄, приводит к возрастанию положительного заряда углерода на 0,12 и отрицательного заряда фтора на 0,03 а.е., что и вызывает дополнительное сокращение связи C-F в согласии с [5]. Влияние вакантных орбит на длину связи уменьшается в ряду CF₄—CH₃F, так как в этом ряду уменьшается положительный заряд углерода. Уменьшение длины связи при переходе от CH₃F к CF передается и в базисе MINI-4. Последнее связано с тем, что при расчете в этом базисе учитывалось сжатие валентных орбит углерода в исследуемом ряду. Таким образом, на геометрию молекул F_nCH_m оказывают определенное влияние как процессы сжатия ковалентного радиуса углерода, так и усиливающая роль вакантных орбит углерода по мере увеличения числа атомов фтора в молекуле.

Список литературы

1. Reed A. E., Schleyer P. v. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7362.
2. Anderson C. B., Sepp D. T. // J. Organ. Chem. 1967. V. 32. P. 607.
3. Dewar M. J. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 669.
4. Smart B. E. // Molecular Structure. D. Beach. VCH. 1986. V. 3. P. 141.
5. Hehr W. J., Pople J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2191.
6. Суворов Б. А., Орлова Л. Н., Джагацянян Р. В. // Координац. химия. 1981. Т. 7. № 8. С. 1159.
7. Tatewaki H., Huzinaga S. // J. Comput. Chem. 1980. V. 1. P. 205.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт хлорной промышленности
Москва

Поступила в редакцию
3.VII.1990

*Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Малых О. А.,
Ковалева Н. В.*

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Газохроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства углеродных волокнистых материалов на основе гидратцеллюлозы по отношению к различным адсорбатам (*n*-пентан, этанол, ацетон), молекулы которых отличаются геометрическими размерами, электронной структурой и относятся к разным классам органических соединений. Изучены зависимости изостерических теплот от величины адсорбции для различных адсорбатов.

Углеродные волокнистые материалы находят все более широкое применение в процессах, протекающих при повышенных температурах и в агрессивных средах, а в последнее время — и в катализе [1, 2]. Широкое использование углеродных волокон обусловлено, в первую очередь, их ценными механическими и физико-химическими свойствами. Эти материалы обладают высокой стойкостью к агрессивным и коррозионным средам, механически прочны. Варьирование методов получения волокон позволяет воспроизводить образцы с разными физико-химическими свойствами, удельными поверхностями, пористостью и функциональным составом поверхности. Однако вопросы использования углеродных волокон в качестве адсорбентов различных классов органических веществ до настоящего времени остаются малоизученными.

Цель данной работы — изучение физико-химических и адсорбционных свойств углеродных волокон из гидратцеллюлозы по отношению к *n*-пентану, этанолу и ацетону.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовали активированные углеродные волокна (УВ) двух марок, полученные из гидратцеллюлозы: ШЛ и УЛ. Удельные поверхности образцов ($S_{уд}$) определяли методом тепловой десорбции азота (1115 и 1100 м²/г для ШЛ и УЛ). Общий объем пор (V_{Σ}) измеряли гравиметрически по адсорбции паров бензола (0,45 и 0,28 см³/г для ШЛ и УЛ) и воды (0,39 и 0,22 см³/г для ШЛ и УЛ) при $p/p_s=1$. Средний диаметр пор, также определенный по адсорбции бензола и воды, составлял 1,6 (С₆Н₆), 1,4 (Н₂О) и 1,0 (С₆Н₆), 0,8 (Н₂О) нм для углеродных волокон ШЛ и УЛ соответственно. Для адсорбционных исследований образцов УВ использовали адсорбаты, молекулы которых различаются по своим геометрическим размерам, распределению электронной плотности; они принадлежат к разным классам органических соединений: *n*-пентан, этиловый спирт и ацетон (таблица).

Измерения проводили на газовом хроматографе «Хром-5» с плазменно-ионизационным детектором и газом-носителем гелием. При этом использовали стеклянные колонки 500×3 мм. Образцы перед газохроматографическими исследованиями прогревали в токе газ-носителя при 200°С в течение 25 ч. Объем вводимой пробы составлял 1–10 мкл.

Изотермы адсорбции вычисляли из проявительных хроматограмм при температурах 240–320°С по методике [3–5]. Величины адсорбции (a), давления (p), удерживаемые объемы (V_m) и дифференциальные теплоты адсорбции ($q_{адс}$) при нулевых заполнениях рассчитывали из хроматографических данных по методике [4]. Изосте-

Адсорбционные свойства гидратцеллюлозных волокон ШЛ и УЛ ($q_{адс}$, ккал/моль; V'_m , V''_m , V'''_m — значения при 20, 270, 320°С; a , ммоль/г при $p/p_s=1$ и 20°С)

Адсорбат	$q_{адс}$	ШЛ				УЛ				
		$V'_m \cdot 10^{-7}$	V''_m	V'''_m	a	$q_{адс}$	$V'_m \cdot 10^{-7}$	V''_m	V'''_m	a
<i>n</i> -Пентан	19,8	320	—	128,0	3,6	18,3	160	—	202,0	2,2
Этанол	14,7	0,70	61,8	—	7,2	13,2	0,22	62,6	—	4,3
Ацетон	11,8	0,13	115,1	—	5,7	12,8	0,41	162,4	—	3,4

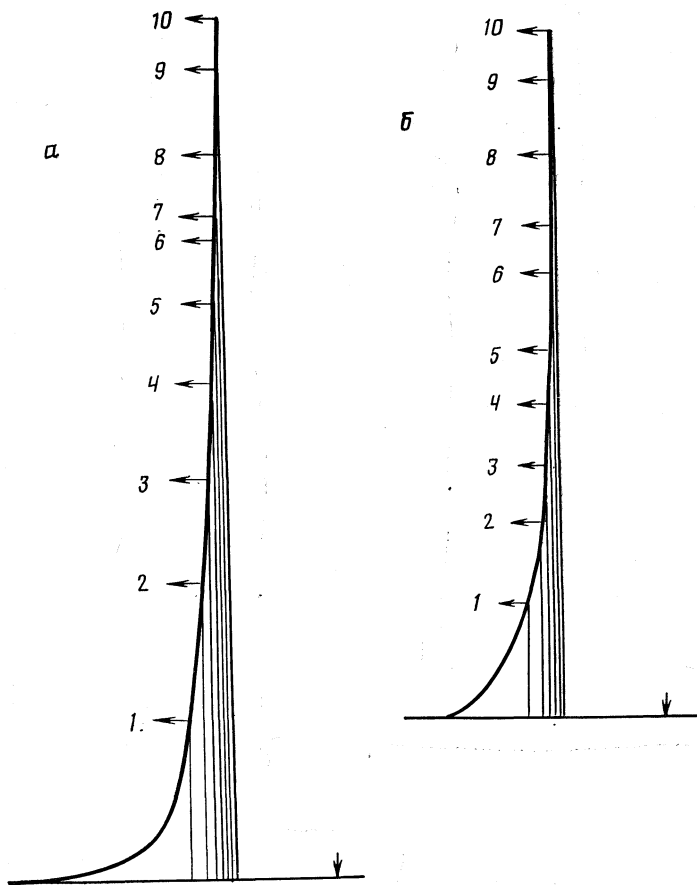


Рис. 1. Примеры хроматографических пиков для различных величин проб (от 1 до 10 мкл) при 280° С для этилового спирта на волокнах ШЛ (а) и УЛ (б)

рические теплоты адсорбции рассчитывали по формуле

$$q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a \quad (1)$$

Удерживаемые объемы при комнатной температуре определяли методом экстраполяции из зависимости $\lg V_m$ от $1/T$. Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли на ЭВМ по методу наименьших квадратов.

Обсуждение результатов. Изученные волокна представляют собой адсорбенты с высокоразвитой, преимущественно микропористой поверхностью. Удельные поверхности в обоих случаях приблизительно равны, средний диаметр пор для ШЛ больше, чем для УЛ (см. выше).

На рис. 1 приведены примеры хроматограмм при 280° С этанола для разных величин проб на углеродных волокнах ШЛ и УЛ. Размытые границы хроматограмм во всех случаях совпадают, что указывает на установление адсорбционного равновесия в процессе хроматографического опыта. Совпадение размытых границ хроматограмм было получено для всех адсорбатов при всех исследованных температурах. Вычисленные из хроматограмм изотермы адсорбции *n*-пентана, ацетона и этанола приведены на рис. 2–4. Изотермы описываются в основном прямолинейной зависимостью $a=f(p)$, подчиняясь закону Генри, и только с ростом давления изотермы становятся выпуклыми к оси адсорбции.

Из изотерм адсорбции по уравнению (1) были вычислены изостерические теплоты адсорбции для постоянных количеств адсорбата, приведенные на рис. 5. При

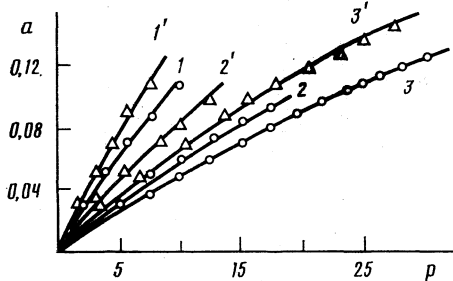


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы адсорбции (a , ммоль/г; p , мм рт. ст.) n -пентана на ШЛ (1–3) и УЛ (1'–3') 280 (1, 1'), 310 (2, 2'), 320°С (3, 3') при 280 (1, 1'), 310 (2, 2'), 320°С (3, 3')

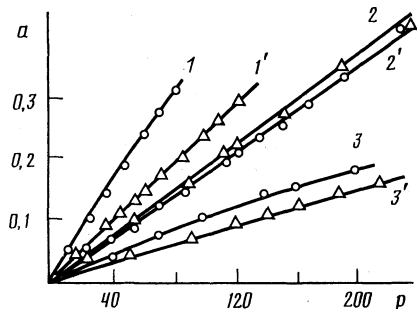


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы адсорбции этанола на ШЛ (1–3) и УЛ (1'–3') при 240 (1, 1'), 270 (2, 2'), 280°С (3, 3')

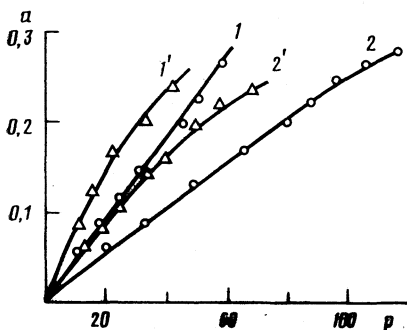


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы адсорбции ацетона на ШЛ (1, 2) и УЛ (1', 2') при 250 (1, 1'), 270 (2', 280°С (2)

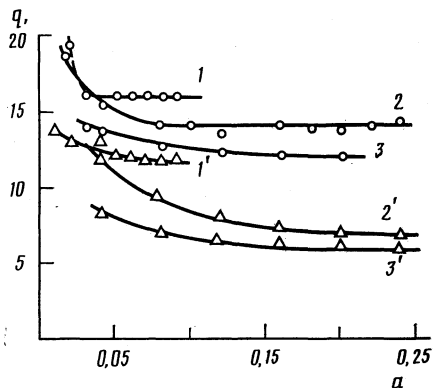


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости изостерических теплот адсорбции (q , ккал/моль) n -пентана (1, 1') ацетона (2, 2') и этанола (3, 3') от величины адсорбции (a , ммоль/г) на волокнах ШЛ (1–3) и УЛ (1'–3')

адсорбции n -пентана, ацетона и этилового спирта на углеродных активированных волокнах имеет место существенное повышение энергии адсорбции при малых заполнениях по сравнению с непористой ГТС [6], что связано с увеличением адсорбционного потенциала при объемном заполнении микропор [7, 8]. (На ГТС начальные теплоты адсорбции для n -пентана, ацетона и этилового спирта соответственно равны 8,9; 8,3 и 6,9 ккал/моль [5].) Более высокие значения теплот адсорбции на образце ШЛ указывают на наличие в этом образце какого-то количества более тонких пор по сравнению с образцом УЛ. (Из теоретических расчетов известно, что наибольшее увеличение энергии адсорбции наблюдается в том случае, если диаметр пор соизмерим с размерами адсорбированных молекул [9].) Аналогичные результаты были получены при изучении газохроматографическим методом изостерических теплот адсорбции n -алканов C_1 – C_6 на микропористых однороднопористых образцах активных углей, содержащих щелевидные поры шириной 0,43–0,5 нм [6].

Высокие значения теплот адсорбции для этанола на углеродном волокне ШЛ, возможно, связаны также и с наличием на поверхности адсорбента кислородсодер-

жащих групп, с которыми молекулы этанола способны образовывать водородные связи.

Газохроматографический метод, предполагающий мгновенное установление равновесия, может быть использован для оценки адсорбционных свойств микропористых адсорбентов только при повышенных температурах. Однако представляет интерес поведение активированных углеродных волокнистых материалов из гидратцеллюлозы при температурах окружающей среды. С этой целью методом экстраполяции из зависимости логарифма удерживаемых объемов, определенных при высоких температурах в области Генри, определены удерживаемые объемы при 20°С (константы Генри), приведенные в таблице. Там же приведены предельные величины адсорбции при 20°С, соответствующие заполнению всего объема пор.

Высокие значения величин адсорбции для этих адсорбатов в широкой области равновесных давлений дают возможность рекомендовать углеродные волокнистые материалы из гидратцеллюлозы для очистки воздуха производственных помещений от токсичных органических соединений. Дополнительным активированием и модифицированием можно существенно увеличить их объем пор, а также адсорбционную емкость в области низких заполнений по отношению к полярным веществам [9, 10].

Список литературы

1. Углеродные волокна/Под ред. С. М. Симамуры. М.: Мир, 1987.
2. Крылова А. Ю., Малых О. А., Емельянова Г. И., Липидус А. Л. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1495.
3. Glueckauf E. G. // Disc. Faraday Soc. 1949. V. 7. P. 199.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии/Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 353.
5. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 25.
6. Carrott P. J. M., Sing K. S. W. // J. Chromatogr. 1987. V. 406. P. 139.
7. Enaney B. M. C. // Carbon. 1988. V. 26. P. 267.
8. Everett D. H., Poul J. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. I. V. 72. P. 619.
9. Бавер А. И., Ковалева Н. В., Мишина Р. А., Семенова Л. П. // Химические волокна. 1977. № 1. С. 54.
10. Бармакова Т. В., Белякова Л. Д., Киселев А. В. и др. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 2. С. 201.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
19.VII.1990

УДК 541.543

© 1991 г.

*Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П.,
Градил И., Швец Ф., Мароушек В.*

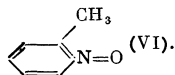
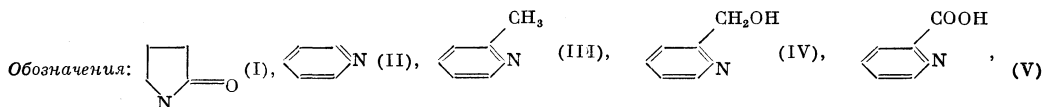
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С помощью предложенного ранее регрессионного уравнения проанализированы данные по удерживанию группы из 12 веществ на пористых метакрилатных полимерах, модифицированных различными агентами. Проведено сравнение как с коммерческими полимерными сорбентами, так и с описанными в литературе. Показано, что предложенный метод позволяет ранжировать сорбенты по их способности к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий и по общей полярности.

В последние годы все большее распространение для изучения взаимодействий в системе газ — твердое тело приобретает метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [1]. Этот метод используется для сопоставления вкладов сорбента и сорбата во взаимодействие сорбат — сорбент [2–4], для определения вкладов неспецифических

Полярность полимерных сорбентов и ГТС

Номер	Марка	Сополимер	Группы	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	P
1	ГТС Порапак QS	ЭСТ-ДВБ (силани- зир.)		222	0	6	0	6
2	Порапак Q	ЭСТ-ДВБ		179	19	13	1	43
3	Порапак P	ЭСТ-СТ-ДВБ		188	23	16	0	52
4	Порапак PS	ЭСТ-СТ-ДВБ (сила- низир.)		134	27	18	7	67
5	Порапак R	Эст-винилпирроли- дон-ДВБ	I	122	27	18	9	69
6	Порапак S	ЭСТ-винилпиридин- ДВБ	II	183	28	31	1	72
7	Порапак N	ЭСТ-винилпирроли- дон-ДВБ	I	183	27	27	4	71
8	Порапак T	ЭСТ-ДВБ-ЭГДМА		185	29	24	16	85
9	Хромосорб 102	СТ-ДВБ	-COO-	189	34	27	19	101
10	Хромосорб 101	СТ-ДВБ		143	19	15	0	43
11	Хромосорб 105	СТ-ДВБ		117	26	17	9	66
12	Хромосорб 103	СТ-ДВБ		174	30	31	0	75
13	Хромосорб 104	акрилонитрил-ДВБ	-C≡N	134	31	26	6	79
14	Полисорб	СТ-ДВБ		124	51	30	32	146
15	Полисорб N	ДВБ-метилвинилпи- ридин	III	181	18	11	9	49
16	Полисорб N-1	ДВБ-МВП; модифи- кация 1	IV	86	35	64	9	125
17	Полисорб N-2	ДВБ-МВП; модифи- кация 2	V	92	45	75	13	153
18	Полисорб N-3	ДВБ-МВП; модифи- кация 3	VI	73	34	43	50	153
19	GO	ЭПМА-ЭДМА	эпокси	102	51	83	73	255
20	GO-C ₁₂	ЭПМА-ЭДМА	-OH, -O-R-	125	42	39	29	136
21	GO-C ₁₂ -R	ЭПМА-ЭДМА	-OH, -O-CO-R	118	34	42	57	160
22	GO-CN	ЭПМА-ЭДМА	-OH, -CN	90	39	49	16	125
23	GO-DETA	ЭПМА-ЭДМА	-OH, -NH-	121	41	43	57	172
24	GS	ЭПМА-ЭДМА	эпитио	114	45	54	65	197
25	GS-EDA	ЭПМА-ЭДМА	-SH; -NH-	160	30	36	56	142
				135	42	44	83	204

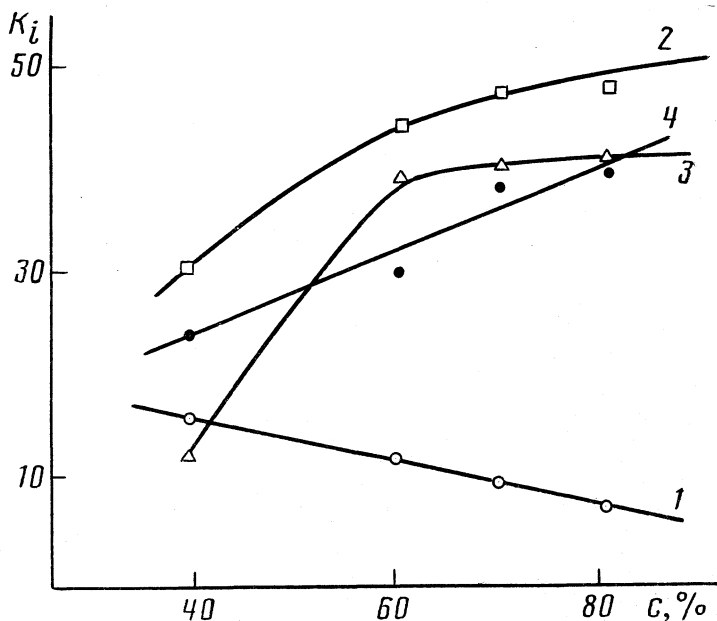


взаимодействий в условиях ГЖХ и ГАХ [5-7]. В данной работе метод ОГХ применен для оценки способности полимеров к различным типам межмолекулярных взаимодействий (МВ) и оценки полярности полимерных сорбентов с различными функциональными группами.

Экспериментальная часть. Оценку способности полимеров к различным типам МВ производили на основе сопоставления коэффициентов уравнения линейного разложения индексов Ковача на слагаемые, соответствующие вкладом различных типов МВ [8]. Группа сорбатов состояла из 12 веществ, включавших *n*-алканы, *n*-спирты, кетоны, ацетонитрил и этилацетат. Уравнение разложения индексов Ковача (*PI*) имело следующий вид:

$$RI = K_1 C_1 G \alpha + K_2 C_1 (C_3 \mu^2 + G \alpha) + K_3 C_1 W_a + K_4 C_1 W_d + K_5 C_2, \quad (1)$$

где α — поляризуемость молекулы сорбата; μ — ее дипольный момент; W_a и W_d — электроноакцепторная и электронодонорная энергетические постоянные молекул; G — стерический фактор, отражающий неполноту контакта молекулы с поверхностью



Зависимости коэффициентов K_1-K_4 (кривые 1+4 соответственно) от количества мономера в исследованных сополимерах (c , %)

(меньше единицы). Константы $C_1=100/bRT$; $C_2=100(1-a)/b$; $C_3=2/3 kT$, где a и b коэффициенты линейной зависимости удерживания n -алканов на данном сорбенте. Коэффициенты K_1-K_4 пропорциональны соответствующим физико-химическим параметрам данного сорбента и отражают способность его поверхности к проявлению тех или иных МВ.

По сравнению с предложенным ранее выражением для индексов Ковача [8] в уравнение (1) не включен еще один член разложения, связанный с изменением энтропии адсорбции, так как его значимость оказалась очень низкой. По-видимому, это связано с существованием для изучаемых сорбентов компенсационного эффекта — корреляции между энергией и энтропией адсорбции.

Используя выражение (1) для группы веществ, способных к проявлению различных МВ, можно по их индексам Ковача вычислить искомые коэффициенты K_1-K_5 методом многомерной линейной регрессии. Пронормировав «специфические» коэффициенты K_2 , K_3 и K_4 по их максимальным полученным значениям и взяв их сумму, можно оценить общую полярность сорбента.

Газохроматографические исследования проводили на хроматографах «Цвет» 162 и 530 с пламенно-ионизационным детектором. Скорость газа-носителя (гелия) составляла 30 мл/мин. Применяли стеклянные колонки $50 \times 0,2$ см. Из симметричных пиков рассчитывали удерживаемые объемы и индексы Ковача.

Обсуждение результатов. В таблице приведены названия или обозначения изученных полимеров, их функциональные группы, значения коэффициентов K_1-K_5 и суммарная полярность P . Значения индексов Ковача взяты из работ: для порапаков и хромосорбов [9], для полисорбов N [10], для метакрилатных полимеров — [11], для ГТС — [12]. Для всех сорбентов коэффициент корреляции экспериментальных значений RI и вычисленных по уравнению (1) был выше 0,98.

Как и ожидалось, самым неполярным сорбентом является ГТС. Отличие коэффициента K_3 от нуля отражает очень слабую электронодонорную способность поверхности, возможно, за счет неудаленных атомов кислорода. Среди пористых полимеров наименьшей полярностью обладают сополимеры стирола или этилстирола (ЭСТ) с дивинилбензолом (ДВБ), например, порапак Q, хромосорб 102 и полisorб. Они имеют минимальные значения коэффициентов K_2-K_4 , отражающих специфические взаимодействия. Увеличение полярности порапаков R, S, N при введении в них пиридиновых и пирролидиновых групп происходит в основном за счет по-

вышения электронодонорных свойств поверхности (K_3). Для порпака Т полярность в значительной мере возрастает также за счет электроноакцепторных свойств атома углерода в карбоксильной группе.

Полярность хромосорбов – сополимеров стирола и ДВБ изменяется, вероятно, за счет варьирования количества стирола в сополимере. Значительное увеличение полярности хромосорба 104 вследствие увеличения коэффициента K_2 соответствует высокому дипольному моменту цианогруппы. Появление заметного акцепторного вклада, по-видимому, связано с частичным положительным зарядом на атоме углерода в цианогруппе.

Замена стирола на винилпиридин при синтезе сорбентов полисорб N приводит к значительному увеличению электронодонорной способности сорбентов, а также к увеличению ориентационных МВ и уменьшению дисперсионных МВ. Введение дополнительных групп –ОН и –СООН приводит к возрастанию как донорной, так и акцепторной способности поверхности полимера. Заметное падение коэффициента K_3 для полисорба N-2, по-видимому, связано с образованием внутримолекулярной водородной связи Н : N (пиридиновое кольцо). Соответственно и электроноакцепторная способность вызванная наличием группы –СООН не так велика как можно было бы ожидать, но все же много больше, чем для исходного полисорба N. Большой дипольный момент группы –N=O и ее сопряжение с ароматическим кольцом приводит к очень высокой электронодонорной способности поверхности сорбента и сильному возрастанию ориентационных и электроноакцепторных МВ.

Полимеры на метакрилатной основе имеют полярность выше средней и наибольшее ее возрастание вызывается введением в состав сорбента аминогрупп.

Поскольку полярность сополимеров зависит не только от природы функциональных групп, но и от их количества, представляло интерес проследить влияние количества функциональных групп на поверхности на значения коэффициентов K_1 – K_4 . На рисунке приведена зависимость этих коэффициентов от количества мономера 2,3-ЭПМА (к которому пропорционально количество функциональных групп) в сополимере с ЭДМА. С увеличением количества мономера коэффициент K_1 (дисперсионные МВ) монотонно уменьшается, а значения K_2 – K_4 увеличиваются, причем наиболее резкое увеличение наблюдается при переходе от образца с 40% 2,3-ЭПМА к образцу с 60% 2,3-ЭПМА. Характер изменения коэффициентов находится в удовлетворительном согласии с наблюдавшейся зависимостью величин удерживания различных веществ от состава сополимеров [11].

Таким образом, предложенная шкала полярности на основе коэффициентов линейного разложения индексов Ковача позволяет оценить полярность сорбентов через их способность к проявлению МВ различных типов.

Список литературы

1. Нестеров В. А. Обращенная газовая хроматография полимеров. М.: Наука, 1987. С. 180.
2. Andronikashvili T. G., Cogitidze N. M., Hradil J., Svec F. // J. Chromatogr. 1984. V. 291. P. 103.
3. Hradil J., Svec F., Gogitidze N. M., Andronikashvili T. G. // Ibid. 1985. V. 324. P. 277.
4. Hradil J., Svec F., Kakriashvili N. D. et al. // Ibid. 1989. V. 462. P. 61.
5. Vidal A., Papirer E., Wang Meng Jiao, Donnet J. B. // Chromatographia. 1987. V. 23. N 2. P. 121.
6. Papirer E., Kuczynski J., Siffert B. // Ibid. 1987. V. 23. P. 401.
7. Seymour G. // Adv. chromatogr. 1984. V. 23. P. 199.
8. Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2533.
9. Лурье А. А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. С. 51–54.
10. Резникова З. А. Газохроматографические свойства химически модифицированных полимерных сорбентов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИРЕА, 1985. С. 59–115.
11. Hradil J., Svec F., Platonova N. P. et al. // J. Chromatogr. 1989. V. 469. P. 143.
12. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 20.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Академия наук ЧСФР
Институт макромолекулярной химии
Прага

Поступила в редакцию
20.VII.1990

*Чернавский П. А., Киселев В. В., Куприн А. П.,
Греченко А. Н., Баранова Л. И., Лукин В. В.*

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ

Исследован процесс восстановления оксидов железа на силикагеле. Методами программированного восстановления, мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что в процессе восстановления на поверхности носителя образуется вюстит.

Механизму восстановления массивных оксидов железа посвящено очень большое число работ [1, 2]. Показано, что восстановление гематита до α -Fe протекает через ряд последовательных стадий, включающих образование магнетита (Fe_2O_3) и вюстита (FeO), причем последний термодинамически устойчив при температуре выше 838 К.

Публикации, посвященные исследованию процессов восстановления нанесенных железных катализаторов, не столь многочисленны, что, по-видимому, связано со значительной сложностью рассматриваемых систем. Между тем понимание механизма восстановления нанесенных оксидов железа очевидно имеет практическое значение в связи с широким использованием этих катализаторов в промышленности.

Цель данной работы – исследование механизма восстановления системы – оксиды железа на SiO_2 .

Экспериментальная часть. Катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (12 масс.% Fe) готовили методом пропитки. В качестве исходных веществ использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и силикагель КСК-2 (удельная поверхность $S=340 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $d=14 \text{ нм}$). После пропитки образцы сушили при 373 К, после чего прокаливали при 723 К. Удельная поверхность полученных таким образом катализаторов составляла $S=300 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельную поверхность определяли по низкотемпературной адсорбции азота объемным методом. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения, монохроматизированного графитовым монохроматором. Образцы нагревали в камере ГПВТ-1500 в токе водорода со скоростью нагрева $1,5 \text{ К}/\text{мин}$.

Режим программированного восстановления использовали также при исследовании намагниченности в ячейке вибрационного магнитометра. Вибрационный магнитометр, позволяющий непрерывно регистрировать намагниченность образца, находящегося в проточном кварцевом микрореакторе с контролируемой газовой средой, снабженного Pt–PtRh-термопарой и нагревателем, описан в работе [3]. Масса исследуемого в ячейке магнитометра образца составляла $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ г}$.

Мессбауэровские спектры катализаторов получали на спектрометре «Мессбауэровская лаборатория» при комнатной температуре. В качестве источника использовали $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ с активностью $\approx 50 \text{ мКю}$. Спектры регистрировали при помощи многоканального анализатора (256 каналов) и аппроксимировали теоретической огибающей. Последнюю получали методом последовательных приближений [4]. В качестве стандарта использовали нитропруссит натрия.

Обсуждение результатов. Впервые методика, позволяющая регистрировать намагниченность исследуемого образца в процессе программированного восстановления, была предложена в работе [5]. Авторы использовали весы Фарадея для изучения процесса восстановления катализатора $\text{FeOON}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 1 приведена зависимость намагниченности от температуры, другими словами, термомагнитная кривая (ТМК), полученная в процессе программированного нагрева катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в токе водорода $50 \text{ мл}/\text{мин}$. Поскольку температуры T_1, T_2, T_3 , соответствующие точкам А, В, С на рис. 1, зависят от скорости нагрева, то на оси абсцисс не указаны конкретные значения температур, кроме температуры Кюри α -Fe (1043 К). Пунктиром обозначены ТМК, полученные в процессе охлаждения образца от заданной температуры до комнатной. Увеличение скорости нагрева приводило к смещению термомагнитной кривой в сторону более высоких температур, однако при этом по достижении 1043 К намагниченность всегда падала до нуля. Из этого, в частности, следует, что в используемом нами

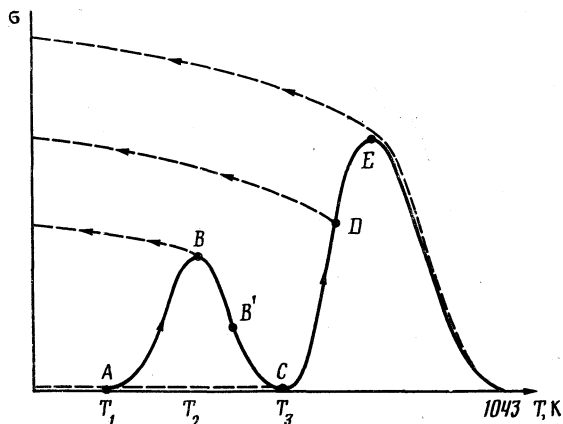


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры образца в процессе восстановления водородом

диапазоне скоростей нагрева (до 1,7 К/с) исследуемый образец успевал приходиться в тепловое равновесие с регистрирующей термопарой.

Применяемая нами методика позволяла в любой момент остановить программируемый нагрев и либо резко охладить образец, либо продолжать эксперимент в изотермическом режиме. При этом было показано, что образец, охлажденный по достижении температуры T_2 (рис. 1), вне зависимости от скорости нагрева, представляет собой $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Об этом свидетельствует как температура Кюри образца (845 К), так и результаты рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Температуру Кюри измеряли путем регистрации ТМК в токе He.

Закалывание образца по достижении температуры T_3 показало, что система не обладает намагниченностью также и при комнатной температуре. При нагревании образца выше температуры T_3 рост намагниченности обусловлен появлением в системе $\alpha\text{-Fe}$, которое легко может быть обнаружено на рентгеновских дифрактограммах охлажденных образцов.

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры (МС) образцов, состав которых соответствует точкам B' , C , D и E на кривой, представленной на рис. 1. Соответствующие образцы были получены путем резкого охлаждения ячейки магнитометра в момент достижения заданной точки на ТМК. На рис. 2, *a* приведен спектр образца B' , представляющий собой неразрешенный ассиметричный дублет с изомерным сдвигом $\delta \approx 0,65$ мм/с, квадрупольным расщеплением $\Delta E \approx 0,85$ мм/с и широкими линиями (полуширина $\Gamma \approx 0,9$ мм/с). Параметры δ и ΔE соответствуют магнетиту с размерами частиц $\sim 100 \text{ \AA}$ [6]. Отсутствие релаксационных крыльев свидетельствует о достаточно узком распределении частиц по размерам. Ассиметрия в интенсивностях линий спектра может быть обусловлена присутствием в образце некоторого количества вюстита. Как отмечается в [7], в настоящее время не существует единой модели структуры вюстита. Для идентификации вюстита с учетом суперпарамагнитного поведения частиц оксидов железа, а также экспериментальной погрешности, в качестве начального приближения при обработке всех спектров вклад вюстита задавали в виде единственного дублета. В спектре образца C появляется вклад от $\alpha\text{-Fe}$, со значениями сверхтонкого поля такого же как и у массивных образцов железа, незначительно превышающий экспериментальную погрешность (рис. 2, *б*). Доля сигнала от $\alpha\text{-Fe}$ увеличивается для образцов D и E (рис. 2, *в* и 2, *г* соответственно).

Результаты математической обработки спектров приведены в табл. 1 и 2. Для всех спектров квадрупольное расщепление линий вюстита в несколько раз меньше полуширины линий. Для образцов B' , D параметры подспектров оксидов существенно не изменяются. В образце E содержание оксидов незначительно и имеет место уменьшение изомерного сдвига для обоих оксидов на $\sim 0,5$ мм/с. Кроме того в спектре появляется уширенная линия в области 2,8 мм/с, сильно возрастает интенсивность линии в области 0 мм/с (пик около 1,1 мм/с обусловлен одной из линий $\alpha\text{-Fe}$ и широким пиком от Fe_{1-x}O). Появление этих линий может быть связано с вкладом от ионов Fe^{2+} , взаимодействующих с носителем, т. е. дублетом, обусловлен-

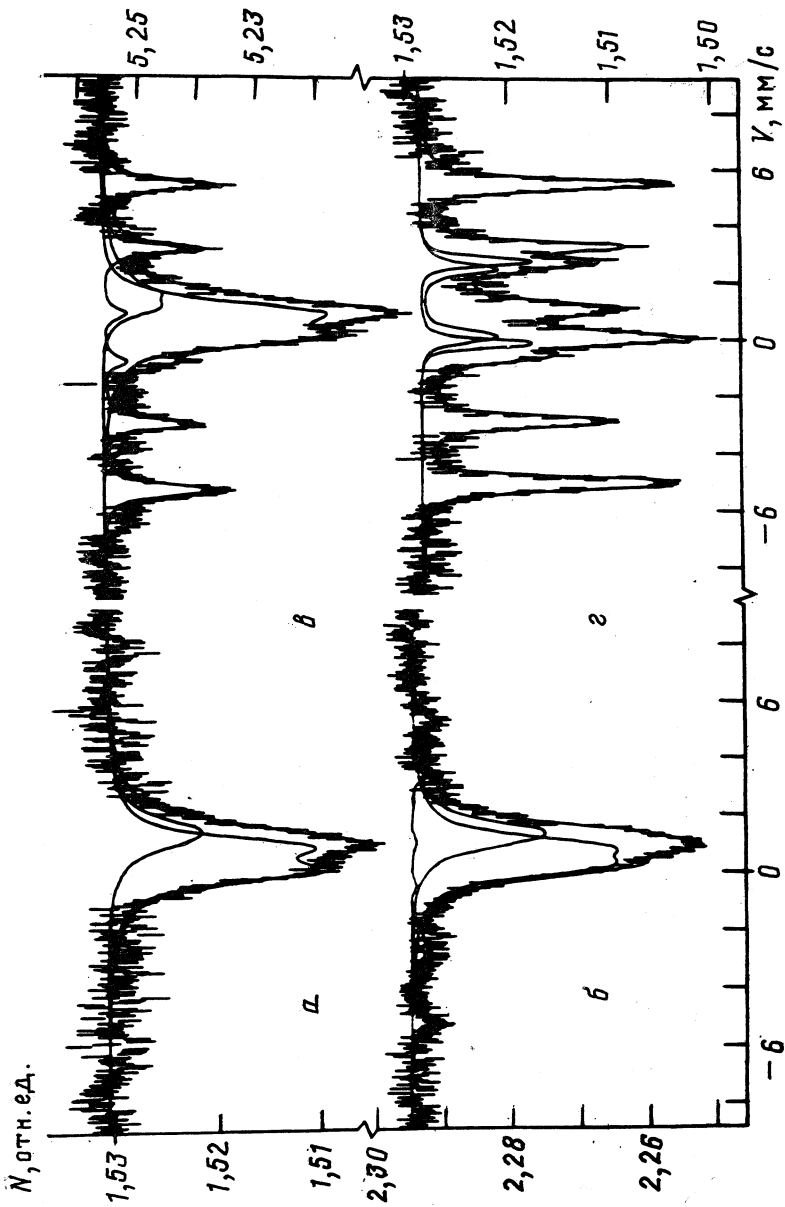


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов, состав которых соответствует точкам В' (а), С (б), D (в) и E (г) на рис. 1

Вклад сигналов различных фаз (масс.%) в мессбауэровский спектр

Образец	Fe ₃ O ₄	Fe _{1-x} O	α-Fe	Fe ₂ SiO ₄	Fe ²⁺
B'	72	28	—	—	—
C	59	31	10	—	—
D	49	17	34	—	—
E	8	16	56	10	10

Таблица 2'

Мессбауэровские параметры сигналов (мм/с)

Образец	Fe ₃ O ₄			Fe _{1-x} O		
	ΔE	δ	Γ	ΔE	δ	Γ
B'	079±004	062±008	089±006	037±008	155±019	122±024
C	063±004	064±008	089±015	028±009	144±013	096±025
D	081±006	069±001	082±014	051±023	143±027	107±026
E	<018	<018	065±008	<016	104±015	123±025

ным ионами железа в объеме Fe₂SiO₄ (δ=1,41±0,07 мм/с, ΔE=2,85±0,04 мм/с) [8], и дублетом с меньшим квадрупольным расщеплением (δ=1,4±0,09 мм/с, ΔE=2,34±±0,06 мм/с), отвечающим ионам Fe²⁺ на поверхности Fe₂SiO₄ [9].

Таким образом, из МС следует, что немагнитное соединение, образующееся в процессе программируемого восстановления до температуры T₃, представляет собой вюстит на поверхности силикагеля — FeO/SiO₂. Кроме того, при температуре T₃ и выше, видимо, имеет место образование силиката Fe₂SiO₄, о чем также свидетельствуют МС.

Данные рентгенофазового анализа, проведенного in situ при программируемом восстановлении в ячейке дифрактометра также подтверждают образование вюstitа. Зависимость относительной интенсивности рефлексов, отвечающих фазам Fe₃O₄, FeO и α-Fe, от температуры приведена на рис. 3. Рентгенограмма исходного образца характеризует его как рентгеноаморфное вещество.

Как было отмечено выше, фазовый состав катализатора в процессе восстановления зависит не только от температуры, но и от скорости нагрева, необходимого

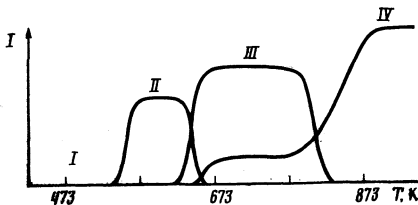


Рис. 3

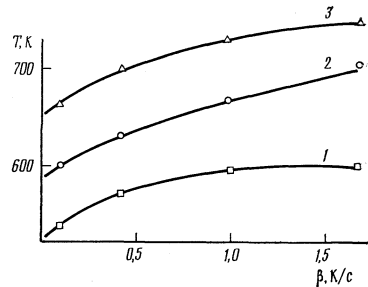


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности I рефлексов на рентгенограмме от температуры образца в процессе восстановления водородом: I — рентгеноаморфное состояние, II — Fe₃O₄, III — FeO, IV — α-Fe

Рис. 4. Зависимости фазового состава от температуры и скорости нагрева

для достижения данной температуры. Это хорошо видно из рис. 1, где температурам T_2 и T_3 соответствуют фазы Fe_3O_4 и FeO . На рис. 4 показана зависимость фазового состава от температуры и скорости нагрева. Область под кривой 1 соответствует исходному рентгеноаморфному состоянию системы. Кривая 1 представляет собой геометрическое место точек, отвечающих появлению фазы магнетита. В области между кривыми 1 и 2 происходит накопление магнетита, а кривая 2 соответствует максимальной концентрации магнетита на поверхности носителя. В области между кривыми 2 и 3 идет процесс восстановления магнетита до вюстита, завершение которого описывается кривой 3. Выше кривой 3 наблюдается появление α -Fe. По нашему мнению, образование вюстита при температурах ниже области термодинамической устойчивости последнего может быть обусловлено взаимодействием FeO с носителем. В пользу этого предположения свидетельствует также образование силиката Fe_2SiO_4 .

Таким образом, при восстановлении железа, нанесенного на силикагель методом пропитки из нитрата, наблюдается переход от магнетита к α -Fe, включающий образование вюстита. По-видимому, механизм восстановления оксидов железа, нанесенных на силикагель, существенно зависит от условий приготовления образца. Действительно, катализаторы, полученные также методом пропитки, но при постоянном значении $pH=6$, обнаруживают совершенно иной механизм восстановления [9].

Список литературы

1. Восстановление и рафинирование железа. М.: Наука, 1968. С. 158.
2. *Wimmers O. J., Arnoldy P., Moulijn J. A.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1331.
3. *Киселев В. В., Чернавский П. А., Лукин В. В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 280.
4. *Куприн А. П., Серников Я. А., Харатьян С. И.* // Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 120.
5. *Kock A. J. H. M., Fortuin H. M., Geus J. W.* // J. Catal. 1985. V. 96. P. 261.
6. *Aharoni S. M., Morton H. L.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 352.
7. *Лыкасов А. А., Карел К., Мень А. Н. и др.* Физико-химические свойства вюстита и его растворов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987. С. 230.
8. *Kundig W., Cape J. A., Lindquist R. H., Constabaris G.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 947.
9. *Wielers A. F. H., Kock A. J. H. M., Hop C. E. C. A. et al.* // J. Catal. 1989. V. 117. P. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
11.IX.1990

УДК 548.3

© 1991 г.

Беллев В. В.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНКРЕМЕНТОВ

Показано, что, пользуясь подходом, применяющимся для линейных полимеров, можно с удовлетворительной точностью рассчитать температуру стеклования, вращательную вязкость и энергию активации нематических ЖК.

Вращательная вязкость γ_1 нематических жидких кристаллов (НЖК) — диссипативный коэффициент, описывающий скорость переориентации директора (оптической оси) НЖК и определяющий времена переключения различных жидкокристаллических устройств. Важной задачей является установление связи строения моле-

кулы НЖК с величиной γ_1 и, по возможности, расчет γ_1 . В [1] показано, что температурную зависимость γ_1 различных НЖК, имеющих широкий нематический диапазон, можно описать формулой

$$\gamma_1(T) = A \exp[B/(T-T_0)]. \quad (1)$$

В [1] величина $B=1225$ К, а температура T_0 , называемая в [3] температурой замерзания движения директора, связана с температурой стеклования T_g соотношением

$$T_g = T_0 + 50 \text{ К}. \quad (2)$$

Для ЖК-материалов, состоящих из веществ, принадлежащих различным химическим классам, величина A практически одинакова и равна $6,03 \cdot 10^{-4}$ П. Формула (1) аналогична формуле, описывающей температурную зависимость вязкости линейных полимеров. Для них величина T_g , а следовательно, и вязкость, могут быть рассчитаны методом инкрементов согласно выражению

$$T_g^{\text{лин}} = \alpha \sum_i E_i^{\text{ког}} z_i + \beta, \quad (3)$$

где $E_i^{\text{ког}}$ — энергия когезии (связи) i -го звена (атома) с соседними, z_i — число, описывающее свободу вращения i -го звена [1]. Для линейных полимеров $\alpha = 0,61$ К·кал $^{-1}$ ·моль, $\beta = 120$ К. Выражение (3) справедливо и для НЖК при $\alpha = 0,0286$ К·кал $^{-1}$ ·моль, $\beta = 141$ К, т. е. реальная температура стеклования НЖК связана с рассчитанной по (3) соотношением

$$T_g = 0,469T_g^{\text{лин}} + 84,7. \quad (4)$$

В [4] описан метод расчета температуры стеклования линейных полимеров, основанный на суммировании инкрементов ван-дер-ваальсовских объемов отдельных атомов ΔV_i с учетом коэффициентов, описывающих взаимодействие атомов друг с другом и специфическое взаимодействие:

$$T_g^{\text{лин}} = \sum_i \Delta V_i / \sum_i (a_i \Delta V_i + b_i). \quad (5)$$

Коэффициенты a_i пропорциональны парциальным коэффициентам объемного расширения, обусловленного дисперсионным взаимодействием i -го атома с соседним. Величина коэффициентов a_i растет с уменьшением расстояния между этими атомами. Коэффициент b_i характеризует вклад каждого типа межмолекулярного взаимодействия, кроме ван-дер-ваальсовского [4]. Рассчитанные таким образом значения $T_g^{\text{лин}}$ хорошо согласуются с экспериментальными.

Цель настоящей работы — исследование применимости расчета температуры стеклования НЖК по инкрементам ван-дер-ваальсовских объемов атомов ΔV_i , а также оценки значений вращательной вязкости различных ЖК веществ по их температуре стеклования.

На рис. 1 приведены структурные формулы молекул типичных НЖК с указанием инкрементов объемов атомов ΔV_i , взятых из [4]. Наибольший вклад в величину T_g дают колебания легких атомов водорода ($a = 19,98 \cdot 10^{-3}$ и $0,021 \cdot 10^{-3}$ К для атомов Н и С соответственно), поэтому наименьшие значения температуры стеклования имеют производные фенилциклогексанов. Наличие продольных диполей уменьшает знаменатель дроби (5) (так, диполь-дипольное взаимодействие описывается константой $b = -55,4 \cdot 10^{-3}$ К·Å 3), поэтому полярные соединения имеют сравнительно высокое значение T_g . Значения a и b для других атомов и видов взаимодействий приведены в табл. 3.3 работы [4].

На рис. 2 сопоставлены вычисленные согласно (5) значения $T_g^{\text{лин}}$ и экспериментальные величины T_g , взятые из [1, 5]. Отложенные точки с хорошей точностью ложатся на прямую, описываемую уравнением

$$T_g = mT_g^{\text{лин}} + n = 0,303T_g^{\text{лин}} + 112,3. \quad (6)$$

Коэффициенты в выражениях (4) и (6) несколько различаются, т. е. способ вычисления T_g по инкрементам энергии когезии E_i или атомных объемов ΔV_i и коэф-

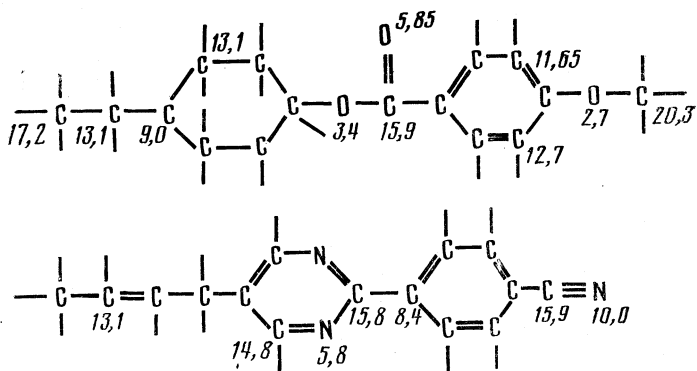


Рис. 1. Структурные формулы молекул нематических мезогенов с указанием инкрементов объемов атомов $\Delta V_i (\Delta V_H = 2 \text{ \AA}^3)$

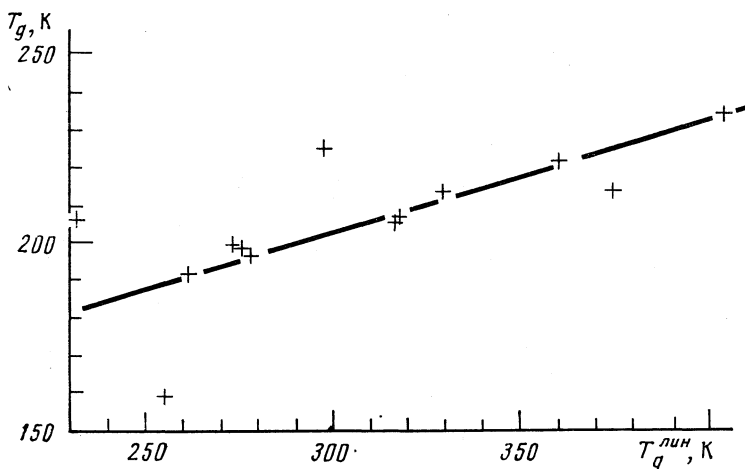


Рис. 2. Сопоставление рассчитанной величины $T_g^{\text{лин}}$ с экспериментальной T_g для ряда нематических веществ. Прямая линия описывается соотношением (6)
















коэффициентам a_i , учитывающим ангармонизм колебаний атомов, приводит к разным величинам $T_g^{\text{лин}}$. Следует отметить, что соотношение (6) дает довольно точную величину T_g . Максимальное различие составляет 20 К (6%). Отличие T_g от $T_g^{\text{лин}}$ связано, по-видимому, с различием размеров мезогенных и полимерных молекул. Вследствие этого величина a_i для углерода в полимерах чрезвычайно мала. Если же положить $a_C = (1,93 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$ К, рассчитанные по формуле (5) и определенные из эксперимента значения температуры стеклования совпадут. Поскольку величина a_i определяется межмолекулярным взаимодействием и размерами атомов, более высокое значение a_i лучше подходит для расчетов характеристик низкомолекулярных соединений.

В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные по (1), (5) и (6) значения вращательной вязкости и ее энергии активации E для различных НЖК. Величина E определяется соотношением

$$E = \partial (\ln \gamma_1) / \partial (1/T) = BT^2 / (T - T_0)^2. \quad (7)$$

Для большинства веществ величина $\Delta\gamma/\gamma_1$ составляет $6 \div 20\%$, $\Delta E/E - 1 \div 15\%$. Для некоторых бициклических соединений, молекулы которых не содержат мостиковых связей ($-\text{CH}=\text{N}$, $-\text{COO}-$ и т. п.), рассчитанные значения в ~ 3 раза больше

Сравнение рассчитанных и экспериментальных величин вращательной вязкости γ_1 и ее энергии активации E для ряда ЖК-веществ при 25° С

Структурная формула	T_g, K	γ_1, II		$\frac{\Delta \gamma_1}{\gamma_1}, \%$	E, K		$\frac{\Delta E}{E}, \%$
		расчет	опыт		расчет	опыт	
C_6H_{11} —  —COO—  —OCH ₃	197	1,62	1,34	20	5020	4680	7,0
C_7H_{15} —  —COO—  —CN	214	4,77	4,10	15	6370	6480	-1,4
C_nH_{2n+1} —  —CH=N—  —CN	212	4,06	3,60	11	6190	6480	15,5
C_6H_{11} —  —  —  —OCH ₃	199	1,78	1,89	-6	5160	4530	-15,0
C_7H_{15} —  —  —CN	200	1,92	1,40	37	5230	4670	12,0
C_6H_{11} —  —  —CN	207	2,96	0,82		5760	5840	-1,3
C_nH_{2n+1} —  —  —CN	215	5,13	1,91		6470	5640	15,0

экспериментальных, что можно учесть, введя для этих веществ меньшее значение предэкспоненциального множителя A .

Рассмотрим теперь часто встречающийся при разработке новых ЖК-веществ случай, когда для получения или усиления нужного свойства у исходной молекулы один из атомов заменяется на другой атом или группу атомов. Если исходное вещество имело определяемую выражением (5) и (6) температуру стеклования T_g ,

объем молекулы $v_0 = \sum_i \Delta V_i$, заменяемый атом — инкремент объема ΔV_j , атом

или группа атомов вместо него — инкремент объема $\sum \Delta V_x$ и коэффициенты a_x, b_x , то изменение температуры стеклования для нового вещества можно описать выражением

$$\begin{aligned}
 T_g^{\text{лин}} &= T_g^{(0)} + \Delta T_g^{\text{лин}} = \left(v_0 - \Delta V_j + \sum_x \Delta V_x \right) / \left[\sum (a_i \Delta V_i + b_i) - \right. \\
 &- a_j \Delta V_j + \left. \sum (a_x \Delta V_x + b_x) \right] = \left[T_g^{(0)} + T_g^{(0)} \left(\sum \Delta V_x - \Delta V_j \right) / v_0 \right] \times \\
 &\times \left\{ 1 + T_g^{(0)} \left[a_j \Delta V_j - \left(\sum a_x \Delta V_x + b_x / v_0 \right) \right] \right\} = \\
 &= T_g^{(0)} + T_g^{(0)} \frac{\Delta v}{v_0} + \frac{(T_g^{(0)})^2}{v_0} \left[a_j \Delta V_j - \left(\sum a_x \Delta V_x + b_x \right) \right]. \quad (8)
 \end{aligned}$$

В (8) учтены условия: $\Delta V_j \ll v_0$, $\Delta v = \sum \Delta V_x - \Delta V_j \ll v_0$ и $\Delta T_g \ll T_g^{(0)}$. Из (2) и (6) следует

$$\Delta T_0 = \Delta T_g = m \Delta T_g^{\text{лин}}, \quad (9)$$

откуда для нового вещества

$$\gamma_1 = A \exp \frac{B}{(T - T_0) - \Delta T_g} = A \exp \frac{B}{T - T_0} \left(1 + \frac{\Delta T_g}{T - T_0} \right) = \gamma_1^{(0)} \exp \frac{B \Delta T_g}{(T - T_0)^2}. \quad (10)$$

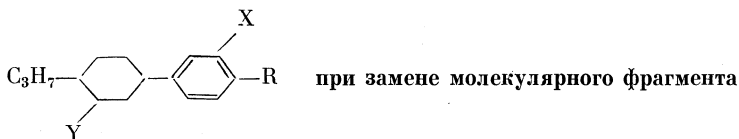
При $\Delta T_g < 15$ К соотношение (10) можно привести к более простому виду (точность 5%)

$$\gamma_1 = \gamma_1^{(0)} [1 + B\Delta T_g / (T - T_0)^2]. \quad (11)$$

Полученное при условии $\Delta T_g \ll (T - T_0)$ соотношение (10) с учетом (8) и (9) позволяет оценить вносимую тем или иным фрагментом поправку к величине вращательной вязкости. Применимость соотношений (10), (11) для оценки изменения вязкости при замене молекулярного фрагмента иллюстрируется данными табл. 2. В ней

Таблица 2

Изменение вязкости производных фенилциклогексана



R	X	Y	$\Delta T_g^{\text{лин}}$	$\gamma_1/\gamma_1^{(0)}$	$\eta/\eta^{(0)}, \nu/\nu^{(0)}$
C ₂ H ₅	H	H	0	1,00	1,00
C ₂ H ₅	H	CH ₃	1,0	1,03	1,50
OC ₂ H ₅	H	H	7,9	1,20	1,0; 1,5
F	H	H	9,1	1,23	1,25
F	F	H	5,3	1,13	1,75
CN	H	H	44,6	3,07	2,95
CN	F	H	25,6	1,91	1,90
NCS	H	H	26,3	1,94	1,93
CH=CF ₂	H	H	12,4	1,31	1,0; 1,25
OOCCH ₃	H	H	26,5	1,95	2,14
COOCH ₃	H	H	18,4	1,53	8,00

приведены значения $\Delta T_g^{\text{лин}}$, рассчитанные по (8) для различных производных фенилциклогексана, в которых группа (CH₂)₂ заменена другими фрагментами. Вязкости веществ сравниваются с вязкостью 4-пропил-(4'-этилфенил) циклогексана (C₃H₇---C₂H₅), кинематическая вязкость которого при 20° С равна 0,04 Ст. Из-за отсутствия данных по вращательной вязкости рассчитанные по (10), (11) значения $\gamma_1/\gamma_1^{(0)}$ сравниваются с отношением $\eta/\eta^{(0)}$ или $\nu/\nu^{(0)}$, где η и ν — соответственно динамическая и кинематическая вязкости. Согласно [6], для веществ с близким молекулярным строением величину γ_1/η можно считать постоянной. Значения η, ν взяты из [7].

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что формулы (10), (11) довольно точно описывают изменение вязкости вещества при замене молекулярного фрагмента.

Список литературы

- Schad H. P., Zeller H. R. // Phys. Rev. 1982. V. 26A. № 5. P. 2940.
- Cumnis C. A., Kwei T. K. // Diffusion in Polymers/Ed. by J. Crank, G. S. Park. N. Y.: Acad. Press, 1968.
- Diogo A. C., Martins A. F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 66. P. 133.
- Аскадский Ю. А., Маргеев А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
- Mukoh A., Abe H., Kitamura T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 94. P. 59.
- Bock F. J., Knepper F., Schneider H. // Liq. Cryst. 1986. V. 1. P. 239.
- Беллев В. В. // Успехи химии. 1989. Т. 59. С. 1601.

Поступила в редакцию
3.IX.1990

Петрунькин С. П., Тростин В. Н.

ДИФфуЗИОННО-УСРЕДНЕННАЯ СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА РУБИДИЯ

Исследована диффузионно-усредненная структура водных растворов нитрата рубидия. Установлено, что структуру исследованных растворов определяют независимо гидратированные ионы Rb^+ и NO_3^- ; первая координационная сфера иона Rb^+ состоит из восьми молекул воды, расположенных на расстоянии 0,297–0,299 нм; нитрат-ион гидратирован девятью молекулами воды на расстоянии 0,340–0,350 нм. Приведены нормированные корреляционные функции $G(r)$ и основные структурные параметры исследованных растворов.

В настоящей работе приведены результаты применения модельного подхода к изучению диффузионно-усредненной структуры (Д-структуры) водных растворов нитрата рубидия молярных составов соль : вода 1 : 25 и 1 : 40 при 298,15 К. Цель работы состояла в том, чтобы установить наиболее вероятные модели Д-структуры исследованных растворов, а также выявить динамику формирования гидратных оболочек ионов Rb^+ и NO_3^- при изменении концентрации.

Следует отметить, что в литературе очень немного работ, посвященных исследованию структурных параметров водных растворов солей рубидия. Из работ, посвященных данной теме, заслуживает внимание обзор [1], где методом КР-спектроскопии исследованы взаимодействия ион – ион – растворитель. Однако, как известно, результаты подобных исследований не дают количественных параметров структуры растворов. Поэтому выводы автора основываются на предположении о возможности образования ассоциатов определенного строения для различных концентрационных областей растворов. В частности, для нитрата рубидия предполагается возможность образования контактных ионных пар и ионных пар, разделенных растворителем в высококонцентрированных растворах. Для обобщения результатов по подобным системам эти данные имеют определенный интерес.

Водные растворы карбонатов и сульфатов рубидия в широкой области концентраций исследованы методом ЯМР-релаксации [2]. Авторы анализируют концентрационные зависимости $1/T_1 = f(c)$ и делают вывод, что изгибы на них свидетельствуют о возможности определенных структурных перестроек в указанных растворах. Из значений концентраций, соответствующих области изгибов, согласно [3], вычислены координационные числа (к.ч.) ионов. Для ионов Rb^+ к.ч. близко к 8, так же как и для ионов K^+ и Cs^+ .

Попытки определить количественные параметры гидратации иона Rb^+ сделаны в работе [4]. Однако работа носит чисто теоретический характер; к.ч. иона Rb^+ получено на основании вычисления величин энергии гидратации (ΔH_f°) при переборе различных к.ч. иона и сопоставлении полученных величин с экспериментальными. Найденное среднее значение к.ч. (6,5) несколько меньше максимального, наблюдаемого в богатых водой кристаллогидратах. Такая закономерность объясняется противодействием сетки водородных связей в жидкой воде координации молекул H_2O вокруг иона Rb^+ .

Исследования водных растворов солей рубидия прямыми дифракционными методами практически отсутствуют.

Для определения наиболее вероятных моделей Д-структуры использованы экспериментальные рентгенодифракционные данные [5] и расчет теоретических структурных функций $S_i(S)$, традиционно применяемый при проведении подобного рода исследований. Кратко он состоит в установлении наиболее вероятных моделей Д-структуры раствора, характеризующих ее при данных условиях (концентрации электролита, температуре и др.) и основан на расчете теоретических структурных функций $S_i(S)$, а также функций радиального распределения $D(r)$ и нормированных корреляционных функций $G(r)$ для набора предполагаемых, физически обоснованных моделей Д-структуры раствора и выявлении из их числа наиболее вероятной модели. Описание метода и основные расчетные формулы представлены в работе [5]. В качестве математического критерия оптимальности модели использован

R -фактор (фактор рассогласования экспериментальной и теоретической структурных функций $S_i(S)$), определяемый по выражению [6]:

$$R, \% = \frac{\sum [S_i(S)^a - S_i(S)^b]^2}{\sum [S_i(S)^a]^2} \cdot 100.$$

Расчет производили до достижения минимального значения R -фактора.

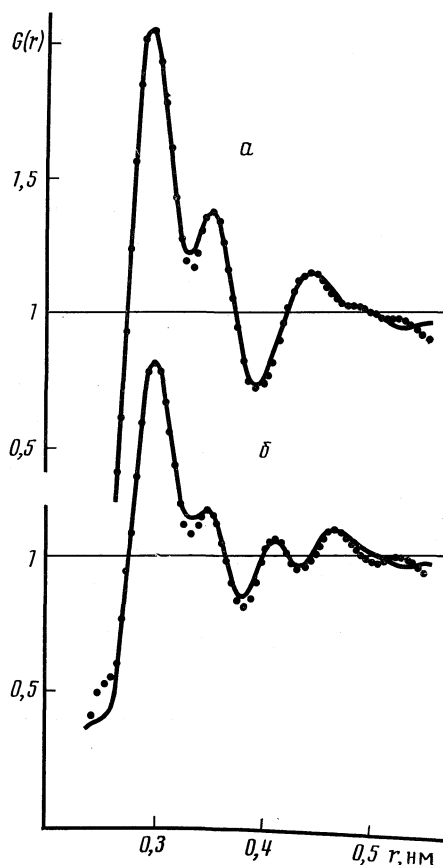
В процедуре расчета использовали следующий ряд вводимых параметров: количество взаимодействий $Rb^+ - O_I$ (первая координационная сфера): количество взаимодействий $Rb^+ - O_{II}$ (вторая координационная сфера): количество взаимодействий $NO_3^- - O_{H_2O}$; структуру растворителя задавали дискретными взаимодействиями $O - O$ на расстояниях 0,280–0,290 и 0,450–0,470 нм (ребро тетраэдра воды) с соответствующим подбором концентраций.

Осцилляции на функции $G(r)$ при $r > 0,500$ нм прописывали взаимодействиями $O - O$ с подбором концентраций. Вклад от NO_3^- -иона в общую дифракционную картину растворов учитывали путем задания отдельного комплекса.

На рисунке представлены полученные нами экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) нормированные корреляционные функции $G(r)$, соответствующие наиболее вероятным моделям Д-структуры исследованных растворов, а в таблицу сведены основные структурные параметры этих моделей.

В результате произведенных модельных расчетов установлено, что Д-структуру исследованных растворов определяют независимо гидратированные ионы Rb^+ и NO_3^- . Строение первой координационной сферы иона Rb^+ сохраняется с разбавлением и она состоит из восьми молекул воды, расположенных в виде куба на средних расстояниях 0,297 (раствор 1:25) и 0,299 нм (раствор 1:40). Нитрат-ион гидратирован в среднем девятью молекулами воды на среднем расстоянии 0,340–0,350 нм. Структурные характеристики второй координационной сферы катиона не установлены. Если она и имеет место, то характеризующие ее взаимодействия соответствуют расстояниям $> 0,450$ нм. Вместе с тем, как известно [7], ион Rb^+ относится к числу «отрицательно» гидратированных ионов, не склонных к формированию второй координационной сферы. Данный факт установлен и нами при анализе коэффициентов тепловых колебаний атомов, входящих в уравнение Дебая [8] (см. таблицу). Как видно $b_{O_1} > b_{O-O}$, что может свидетельствовать об «отрицательной» гидратации иона Rb^+ . Таким образом, можно сделать вывод, что катион в исследованных растворах второй координационной сферы не имеет.

Учитывая ранее опубликованные результаты для системы $RbNO_3 \cdot 15H_2O$ [9], можно отметить, изученные растворы характеризуются тенденцией к независимой гидратации ионов, что, по-видимому, обусловлено природой ионов Rb^+ и NO_3^- ,



Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) нормированные корреляционные функции $G(r)$ водных растворов $RbNO_3$ мольных составов 1:25 (а) и 1:40 (б); $R=4$ (а), 2,8% (б)

Основные структурные параметры исследованных водных растворов RbNO_3

Состав	m	r_1 , нм	n_1	$b_{\text{O}_I} \cdot 10^5$	r_2 , нм	n_2	$b_{\text{O}'\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^5$	r_3 , нм	n_3	$b_{\text{O}-\text{O}} \cdot 10^5$
1 : 25	1,22	0,297	8	7	0,350	9	9	0,285	19,9	5
1 : 40	1,39	0,299	8	12	0,340	9	10	0,284	21,6	8

Обозначения: r_1 — расстояние от иона Rb^+ до атомов O молекул воды первой координационной сферы; r_2 — расстояние от атома N иона NO_3^- до атомов O гидратирующих молекул воды; r_3 — расстояние между атомами кислорода молекул воды ($\text{OH}_2\text{O}-\text{O}\text{H}_2\text{O}$); n_i — количество взаимодействий, приходящееся на одну структурную единицу; b — коэффициент тепловых колебаний атомов O, входящий в уравнение Дебая [8]; m — моляльная концентрация.

не склонных к ассоциации. Существование гидратно-разделенной ионной пары, характерной для раствора мольного состава 1 : 15, можно рассматривать как результат дефицита растворителя при этой концентрации, а не ассоциации ионов.

Список литературы

1. Frost R. L., James D. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 11. P. 3285.
2. Чижик В. И., Михайлов В. И., Пак Чжон Су. // Теор. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 4. С. 503.
3. Чижик В. И., Хрипун М. К. // Ядерный магнитный резонанс. 1968. Вып. 2. С. 93.
4. Дракин С. И. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та. 1985. № 136. С. 12.
5. Тростин В. Н., Петрунькин С. П. Рентгенографическое исследование водных растворов нитрата рубидия. г. Черкассы, 1986. 7 с. — Деп. в ОНИИТЭХим 17.2.86, № 268хп-86Деп.
6. Narten A. H., Vaslov F., Levy H. A. // J. Chem. Phys. 1977. V. 58. P. 5017.
7. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Мир, 1972.
8. Maeda M., Ohtaki H., Johansson G. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. № 9. P. 2229.
9. Петрунькин С. П., Тростин В. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 8. С. 30.

Академия наук СССР
Институт химии неводных растворов
Иваново

Поступила в редакцию
5.X.1990

УДК 541.14+546.214

© 1991 г.

Шишняев В. И., Юрасова Т. А., Егорова Г. В., Попович М. П.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ ФОТОЛИЗ ОЗОНО-ФРЕОНОВЫХ СМЕСЕЙ

Определены квантовые выходы разложения озона в смесях с фреонами 22 и 10 (CHF_2Cl и CCl_4) в отсутствие их фотодиссоциации. Полученные значения, близкие 7 молек/квант, указывают на то, что цепных процессов в указанных смесях не происходит.

Фторхлорметаны (фреоны) оказывают существенное влияние на содержание озона в стратосфере, где под влиянием жесткого солнечного излучения (< 200 нм) распадаются с образованием атома хлора, ведущего к быстрой цепной реакции с:

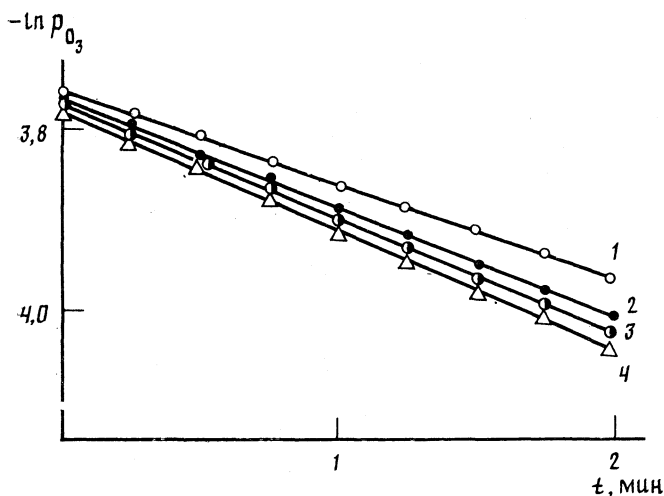


Рис. 1. Кинетика фотоллиза двойных смесей O_3 и CCl_4 : 1 — чистый озон; 2, 3, 4 — O_3 : $CCl_4 = 1 : 10, 1 : 30, 1 : 50$ соответственно

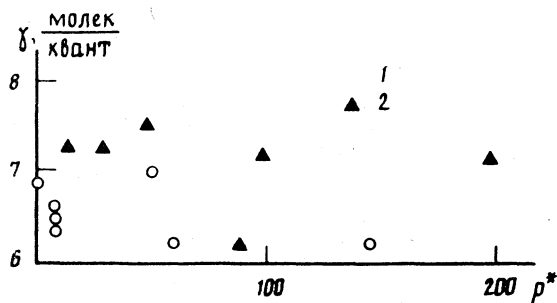


Рис. 2. Квантовые выходы разложения озона в смесях с фреонами ($p^* = p_{\text{фреон}}/p_{\text{озон}}$): 1 — CHF_2Cl , 2 — CCl_4

длиной цепи 10^7 [1] — хлорный цикл разрушения атмосферного озона



При более мягком облучении реакция (1) энергетически невозможна, однако вплоть до длины волны 310 нм возможна фотодиссоциация озона с образованием активного атома $O(^1D)$. Он взаимодействует с фреонами [2, 3], образуя новый ряд активных атомов и радикалов, и может увеличивать квантовый выход разложения озона. Вопрос о том, осуществляется ли реально подобная возможность, является, насколько нам известно, открытым, и его экспериментальное исследование представляет определенный интерес.

Нами был изучен УФ-фотоллиз озон-фреоновых (CHF_2Cl , CCl_4) систем. Источником УФ-излучения являлась ртутная лампа низкого давления, излучающая линию $\lambda = 253,7$ нм. Вклад линии $\lambda = 184,6$ нм не превышает 1% [4]. Использовались фреоны марки «х.ч.». Экспериментальная установка, порядок работы описаны в [5]. Большая часть экспериментов проводилась с использованием гелия в качестве газа-разбавителя. Объемное отношение озона к гелию $O_3 : He = 1 : 50$.

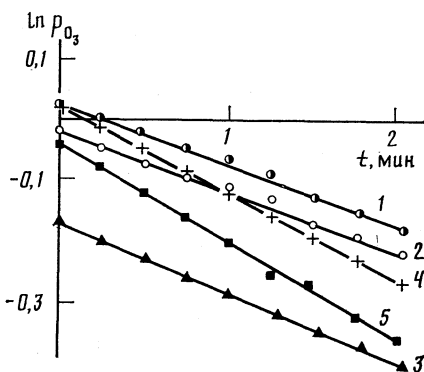


Рис. 3. Кинетика фотоллиза тройных смесей $O_3 - CHF_2Cl - N_2$ (1, 2, 3) и $O_3 - CHF_2Cl - He$ (4, 5) при давлении газоразбавителя 30 Торр: 1, 4 — фреон отсутствует; 2, 3, 5 — O_3 : $CHF_2Cl = 10:1$, 1:1, 1:1:50 соответственно

Общее давление в реакционной кювете (кварцевая цилиндрическая кювета объемом 4 л), составляло 1–30 Торр, что значительно уменьшало вероятность протекания гетерогенной реакции на стенках кюветы [6]. В тех немногих случаях, когда разбавление инертным газом не использовалось, минимальное давление в системе составляло 0,03 Торр.

Исследование реакций озона с CHF_2Cl и CCl_4 , проведенных в темновых условиях, показало, что скорость ее чрезвычайно мала ($< 10^{-25}$ см³/молек·с) и в дальнейшем не учитывалась при проведении фотоллиза озона вышеуказанных систем.

Изучалась кинетика фотохимического распада озона в смеси с CHF_2Cl и CCl_4 при парциальном давлении озона 0,03–1,5 Торр и объемном соотношении озона к фреону от 0,005 до 10. На рис. 1 представлены в качестве примера некоторые из полученных данных в анаморфозах кинетического уравнения I порядка. Аналогичные данные получены для CHF_2Cl во всем диапазоне указанных давлений. Расчет кинетических констант фотохимического разложения озона в смеси с гелием и в тройной смеси озон — гелий — фреон позволили определить квантовые выходы разложения озона по формуле

$$\gamma_{O_3+X} = \gamma_{O_3+He} \frac{K_{O_3+X}}{K_{O_3+He}},$$

где γ_{O_3+X} — квантовый выход разложения озона в смеси с газом X; γ_{O_3+He} — квантовый выход разложения озона в смеси с He, по литературным данным близок к 6 молек/квант; K_{O_3+X} и K_{O_3+He} — константы разложения озона первого порядка для указанных систем. Результаты расчета представлены на рис. 2. Квантовый выход для системы $O_3 + CHF_2Cl$ составил $6,7 \pm 0,3$; для системы $O_3 + CCl_4 - 7,3 \pm 0,3$ молек/квант, что несколько выше, чем в чистом озоне.

Результаты экспериментов показали, что величина квантового выхода в пределах погрешности не зависит от общего давления в системе. Это значит, что относительно низкий квантовый выход не может быть объяснен рекомбинацией активных частиц на стенках кюветы. Увеличение квантового выхода в указанных системах связано с наличием атомов $O(^1D)$. Действительно, атомы $O(^1D)$, образующиеся в первичном акте фотоллиза, хотя и не развивают длинных цепей, однако в присутствии фреонов дают начало активным частицам, приводящим к увеличению квантового выхода по сравнению с чистым озонem или гелием. Это подтверждается данными, полученными при фотоллизе тройных смесей озон — фреон — гелий и озон — фреон — азот.

Из литературных данных известно [7], что азот при УФ-фотоллизе смесей с озонem ($N_2:O_3 \geq 30$) активно тушит атомы $O(^1D)$, приводя к квантовому выходу, близкому к 4 молек/квант. Проведенные нами опыты по кинетическому исследованию тройных систем показали (см. рис. 3), что квантовый выход в системе озон — фреон — азот составляет ~ 4 молек/квант. Таким образом, в отсутствие атомов $O(^1D)$ образующиеся в этих условиях частицы $O(^3P)$, $O_2(^1\Delta_g)$, $O_2(^1\Sigma_g^+)$ не дают начала активным процессам, ведущим к дальнейшему уменьшению концентраций озона.

Немногочисленные литературные данные указывают [2, 3], что продуктами взаимодействия $O(^1D)$ с фреонами 22 и 10 являются ClO , CHF_2 , CF_2 . То, что указанные активные частицы не дают начала быстрым, ценным процессам, связано, по-видимому, с наличием стоков достаточно устойчивых продуктов: CF_2O , ClO_2 , HCl и т. д.

Таким образом, полученные нами данные по фотолизу озон-фреоновых систем показали, что каталитические цепи, приводящие к интенсивному распаду озона и как следствие к большим квантовым выходам, в условиях отсутствия фотодиссоциации фреонов не наблюдаются.

Список литературы

1. *Перов С. П., Хргиан А. Х.* Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980.
2. *Addison M. S., Donovan R. J., Garraway J.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1979. V. 67. P. 286.
3. *Исидоров В. А.* Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985.
4. *Duron M.* // Handbook ozone technol. appl. 1982. № 1. P. 77.
5. *Шишняев В. И., Егорова Г. В., Попович М. П.* // Журн. физ. химии 1990. Т. 64. № 6. С. 702.
6. *Егорова Г. В., Мордкович Н. Ю., Попович М. П. и др.* // Там же. 1984. Т. 58. № 7. С. 1756.
7. *Попович М. П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 3. С. 225.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
6.XII.1990

УДК 537.312

© 1991 г.

Цурикова М. В., Константинов Н. Ю., Тищенко Э. А., Громов В. В.

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ НА ДЕГРАДАЦИЮ Vi -СОДЕРЖАЩЕЙ ВТСП-КЕРАМИКИ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

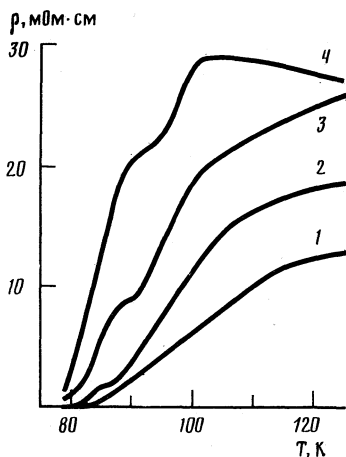
Обнаружено, что изменение электрического сопротивления образцов ВТСП-керамики при электронном облучении различно для образцов, облучавшихся на воздухе и в вакууме. Для объяснения эффекта привлечено представление о радиационно-стимулированной диффузии кислорода в приповерхностной области кристаллитов.

Интерес к процессам, протекающим в ВТСП-материалах под действием ионизирующих излучений, вызван рядом причин. Во-первых, воздействие корпускулярных видов излучений представляет собой мощный инструмент для исследования роли упорядоченных состояний и выяснения возможных механизмов сверхпроводимости. Во-вторых, потенциальное использование ВТСП-материалов в микроэлектронике и силовых устройствах, в частности в установках термоядерного синтеза, придают дополнительный импульс изучению радиационно-стимулированных процессов в этих материалах. К настоящему времени значительная часть исследований посвящена воздействию нейтронов, ускоренных электронов и ионов на монокристаллы и тонкие пленки ВТСП-материалов иттриевого ряда [1]. Работы, посвященные деградации Vi -содержащих материалов под действием ионизирующих излучений, составляют незначительную часть от общего числа исследований в этом направлении [1].

Действие ионизирующих излучений на ВТСП-материалы иттриевого ряда сопровождается следующими радиационно-стимулированными процессами:

- смещением ионов с образованием точечных дефектов, разупорядочением кристаллической структуры вплоть до аморфизации [2];
- фазовыми переходами [3, 4];
- ускорением диффузии ионов кислорода [5] и другими, приводящими в результате к изменению электрофизических свойств облучаемых материалов.

Для керамик состава 2212 наблюдался эффект влияния стехиометрии по кислороду на критическую температуру перехода T_c , причем значения T_c менялись от 68 до 95 К при изменении содержания кислорода на 0,16% по массе [6].



Зависимости удельного сопротивления образцов ВТСП-керамики от температуры: 1 — необлученные образцы; 2 — поглощенная доза $D = 3 \cdot 10^3$ Гр; 3 — образец облучен на воздухе $D = 4 \cdot 10^4$ Гр; 4 — образец облучен в вакууме 10^{-2} Торр, $D = 4 \cdot 10^4$ Гр

В керамических образцах Vi-системы состава близкого к 2212, облучавшихся электронами с энергией 4 МэВ, обнаружено снижение значения T_c при интегральных потоках $\Phi > 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. Для объяснения наблюдаемого эффекта авторы привлекли явление повышения внутреннего давления в материале, вызванного смещением ионов при облучении [7].

Цель данной работы — исследование влияния атмосферы, в которой проводилось облучение, на радиационно-стимулированные процессы в керамиках состава $(\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ при дозах значительно ниже тех, при которых, согласно [7], становятся существенными эффекты разупорядочения.

Образцы ВТСП-керамики синтезировали из стехиометрической смеси по следующей технологии. Смесь прессовали в таблетки, которые отжигали при температуре 820° С, затем перетирали, вновь прессовали и отжигали при той же температуре. Отжиг в общей сложности длился 20 ч. Из полученных таким образом таблеток вырезали образцы размером 8×3×2 мм 3 , которые нагревали до 820° С, выдерживали при этой температуре в течение 7 ч с последующим закаливанием при температуре жидкого азота. Эти образцы характеризуются следующими параметрами: $\rho(300 \text{ К}) = 1,4 \cdot 10^{-2}$ Ом·см; металлическим ходом температурной зависимости сопротивления от температуры: $T_c = 82 \text{ К}$.

Электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом, при этом напряжение на образце регистрировали потенциометром Р363-1 с предельной чувствительностью 10^{-8} В. При приведенных выше размерах исследованных образцов и токе через образец, равном 10^{-4} А, данная схема регистрации позволяла измерять удельное сопротивление с чувствительностью 10^{-4} Ом·см. Сигнал с манганин-константановой терморпары, а также усиленный сигнал с потенциометра подавались на двухкоординатный самописец. Образец для измерений помещали в криостат, охлаждаемый жидким азотом, объем которого откачивали и наполняли гелием. Для учета величины термо-ЭДС образца производили автоматическое выключение и включение тока через образец. Одновременное облучение идентичных образцов ускоренными электронами с энергией 5,5 МэВ проводили при комнатной температуре, причем один из образцов находился в стеклянной ампуле, откачанной до давления 10^{-2} Торр, другой — в ампуле, из которой воздух не откачивался.

На рисунке приведены зависимости удельного сопротивления от температуры для необлученных (кривая 1) и облученных образцов. Когда поглощенная доза составляла $3 \cdot 10^3$ Гр (что соответствует $\Phi = 4 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$) зависимости для образцов, облучавшихся как в вакууме, так и на воздухе, совпадают в пределах ошибки измерений (кривая 2). При дозе $4 \cdot 10^4$ Гр ($\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) влияние атмосферы облучения оказывается существенным. В образце, облученном на воздухе (кривая 3), сохраняется металлический характер проводимости, так как при температуре выше 100 К сопротивление растет с увеличением температуры. В то же время у образца, облученного в вакууме (кривая 4), характер проводимости меняется на полупроводниковый.

Приведенные результаты свидетельствуют о существенной роли радиационно-стимулированной диффузии ионов кислорода в кристаллитах ВТСП-материала, по крайней мере в их приповерхностной области. Действительно, в том случае, если бы основной вклад в наблюдаемую деградацию электрофизических свойств вносили объ-

емные эффекты, атмосфера облучения не должна была бы оказывать столь значительного влияния. В том случае, если существенными являются процессы радиационно-химического взаимодействия материала ВТСП с компонентами радиолиза воздуха (оксидами азота, озоном и другими) наибольшие изменения следовало ожидать в образцах, облученных на воздухе. Наблюдавшиеся результаты не соответствуют данному предположению.

Очевидно, устойчивость системы состава 2212 по отношению к малым дозам ионизирующей радиации определяется радиационно-химическими процессами на границе раздела фаз. Этот вывод находится в соответствии с ранее сделанными заключениями при исследовании аналогичных процессов в системе $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [5] об определяющей роли радиационно-стимулированной диффузии ионов кислорода в приповерхностных областях кристаллитов.

Список литературы

1. Болховитин Е. А., Мышкин В. Е., Подмарков С. Ю. и др. Действие излучений на высокотемпературные сверхпроводники. М., 1989. 42 с.— Деп. в ВИНТИ 25.09.89, № 5994—В89.
2. Nastasi M., Parkin D. M., Zocco T. G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53(14). P. 1326.
3. Дамазян Г. С., Жарков В. Г., Жаркова Н. А. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 11. С. 73.
4. Ruault M.-O., Bernas H., Lesueur J. et al. // Europhys. Lett. 1988. V. 7(5). P. 435.
5. Громов В. В., Карасева Л. Г., Козлов В. А. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1081.
6. Zhao J., Seehra M. S. // Physica. C. 1989. V. 159. № 5. P. 639.
7. Boiko B. B., Korshunov F. P., Catalskii G. V. et al. // Phys. Stat. Sol (a). 1989. V. 113. P. K235.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Институт физических проблем
Москва

Поступила в редакцию
23.I.1991

УДК 541.128

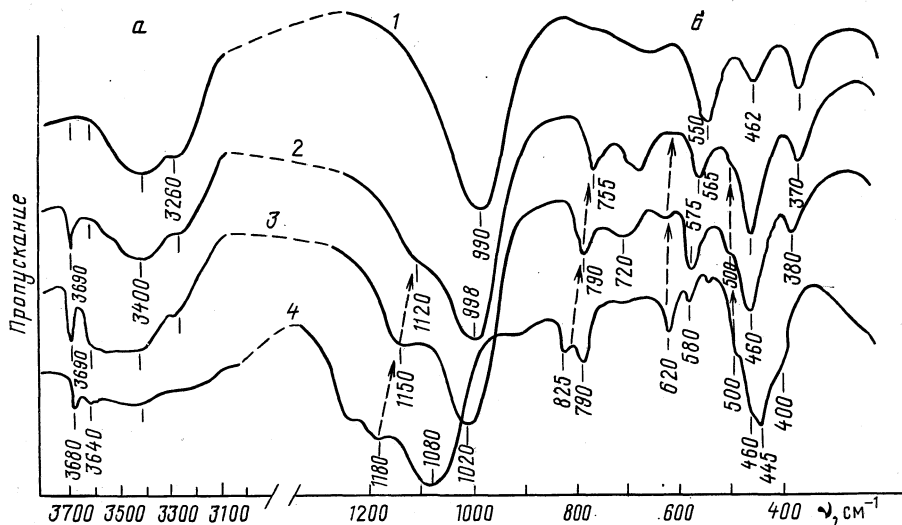
© 1991 г.

Чукин Г. Д.

БЛОЧНОЕ СТРОЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ

На основании сопоставления физико-химических свойств и ИК-спектров фожазитов, полисиликатов натрия и кристаллической поликремневой кислоты развиты представления о блочном строении синтетических цеолитов. Показано, что макроструктура цеолита состоит из первичных монокристаллов, связанных между собой рентгеноаморфными сшивками типа кристаллического полисиликата натрия в случае фожазитов или кристаллической поликремневой кислоты в случае пентасилов.

В [1] были приведены факты, свидетельствующие о присутствии в цеолитах недокристаллизованных или низкосимметричных силикатных фрагментов типа слоистого полисиликата натрия (NaIS). В [2] экспериментально было показано, что высококремнеземные (ВК) цеолиты типа пентасила имеют блочное строение. В [3] нами была выдвинута единая концепция о блочном строении синтетических цеолитов типа фожазита (X, Y) и типа пентасила (морденит, ZSM-5, ЦВК, ЦВМ). В [4] предположено присутствие в фожазитах структур типа ПС, в которых находится NaOH, захваченный силикатными слоями в процессе синтеза цеолитов. В ИК-спектрах цеолитов NaX и NaY полоса поглощения (п.п.) 3690 см^{-1} приписана колебанию



ИК-спектры фожазитов NaA (1), NaX (2), NaY (3) и NaPC (4); а – спектры записаны после вакуумирования при 50° С, б – прессовка с KBr (2%)

связи O–H в гидроксиде натрия. Эта полоса отсутствует в спектрах цеолита NaA, т. е. в цеолите, в котором нет избыточного кремния по отношению к алюминию.

При сравнении свойств фожазитов и ПС [5] нами было обращено внимание на их большое сходство. Например, условия их синтеза близки, изотермы адсорбции, величины $s_{уд}$ и объема пор практически совпадают [5, 6]. Поскольку данных рентгенографии о присутствии ПС в фожазитах нет, по-видимому, вследствие его малых размеров или неупорядоченного расположения в макрокристаллах цеолита, то мы обратились к методу ИК-спектроскопии, позволяющему изучать системы и с ближним порядком расположения атомов.

В данной работе исследованы ИК-спектры фожазитов и NaPC с целью идентификации ПС-структур в фожазитах. Изучены цеолиты NaA (Si/Al=1), NaX (Si/Al=1,6), NaY (Si/Al=2,5) и NaPC (2,5÷7,5 масс. % Na₂O).

На рисунке приведены ИК-спектры NaPC и цеолитов NaA, NaX и NaY. Следует иметь в виду, что структуры ПС, кристаллизующегося с цеолитом и индивидуально, могут различаться, поскольку цеолит может оказывать матричное влияние на кристаллизацию ПС. Поэтому сопоставление в таблице полос NaPC и фожазита носит качественный характер. Сравнение спектров следует проводить с учетом смещения спектра в области Si–O-колебаний, которое зависит от количества алюминия.

Анализ спектров приводит к выводу, что колебательные спектры фожазитов представляют собой суперпозицию двух спектров – собственно цеолита и NaPC. К п. п., характерным для фожазита (с учетом данных [7–9]) следует отнести: 1050–1000 см⁻¹ – колебания $\nu_{ас}$ связи Si–O; 780–750 см⁻¹ – колебания ν_s связи Si–O; 720–680 см⁻¹ – колебания ν связи Al–O; 575–550 и 380–375 см⁻¹ – «структурно-чувствительные» полосы, принадлежащие гексагональным призмам, значительный вклад в которые вносят колебания связи Al–O; 460–440 см⁻¹ – δ -колебания в SiO₄-тетраэдрах. К п. п. полисиликата относятся: 1150–1120, 800–750, 620–650, 500 см⁻¹. Полосы 1000–1080, 758–790, 580–550 и 440–460 см⁻¹ характерны как для фожазита, так и для NaPC.

Из анализа спектров следует, что в цеолите NaA практически отсутствуют признаки, указывающие на присутствие NaPC, поэтому цеолит NaA можно охарактеризовать как монокристалл, и это понятно, потому что в нем Si : Al=1 и нет «лишнего» кремния для образования NaPC. Чем большее количество кремния относительно алюминия содержит цеолит, тем более интенсивные полосы ПС наблюдаются в спектре (см. кривые 2, 3).

Приведенные данные, а также изучение фаз, образующихся в процессе кристаллизации фожазита, привело нас к следующему предположению. Первоначально из ди- и тримеров [10] формируются шестичленные кольца, объединяющиеся попарно

Соотношение полос поглощения в ИК-спектрах NaПС и цеолитов А, X, Y

Образец	Область O—H колебаний (см ⁻¹)		Область Si—O колебаний (см ⁻¹)			
	3690—3680	3650—3630	1190—1120	820—750	650—620	500
NaПС	ср.	ср.	с.	ср. (дублет)	сл.	сл.
NaY	с.	с.	1150 с	790 с.	сл.	сл.
NaX	ср.	сл.	1120 ср.	755 ср.	оч. сл.	оч. сл.
NaA	—	—	—	—	—	—

Обозначения: с.— сильная, ср.— средняя, сл.— слабая, оч. сл.— очень слабая полосы.

и образующие гексагональные призмы, из которых затем формируются кубооктаэдры. Во многих точках пространства реакционной среды образуются зародыши (или они внесены заранее в виде кристаллов — затравок), на которых формируются первичные монокристаллы цеолита. Во всем же объеме образуется множество таких монокристаллов, которые расположены в пространстве хаотично. По этой причине в первые часы синтеза цеолитов метод рентгенофазового анализа (РФА) фиксирует низкую кристалличность. Со временем размеры монокристаллов увеличиваются, кристалличность по данным РФА возрастает до 70–80%. ИК-спектры цеолитов такой кристалличности фиксируют (кроме остальных полос каркаса) симметричную полосу ν_{as} связи Si—O с частотой 1020 см⁻¹ в случае цеолита Y и 1000 см⁻¹ в случае цеолита X. Полос в районе 1180–1120 см⁻¹, характерных для ПС, не наблюдается.

Мы полагаем, что за время кристаллизации Al-содержащие ди- или тримеры в основном будут «израсходованы» на образование кристалла цеолита. В результате этого в шихте остается преимущественно кремневый компонент, из которого образуется NaПС. По-видимому, кристаллизация микрокристалликов ПС происходит на гексагональных призмах первичных монокристаллов цеолита. Данный процесс приводит к стягиванию или сшиванию между собой пространственно разделенных многочисленных монокристаллов цеолита через микрокристаллы ПС в единый макрокристалл цеолита. В этом случае метод РФА регистрирует 95–100%-ную кристалличность, а в ИК-спектрах появляются новые полосы, характерные для NaПС (1180–1150, 820–800, 620 и 500 см⁻¹). Увеличивается интенсивность полосы цеолита 570 см⁻¹, причем полоса NaПС 580 см⁻¹ вносит заметный вклад в интенсивность полосы цеолита 575–560 см⁻¹. Изменения спектров, обнаруженные нами в процессе кристаллизации цеолитов, аналогичны ИК-спектрам, полученным в [7].

Еще одним доказательством предполагаемой модели строения фожазита является следующее. Анализ спектров в области валентных колебаний O—H показывает, что поглощение слабокислотных Si—O—H-групп при 3640 см⁻¹, характерное для NaПС, имеет большую интенсивность для NaY, значительно слабее для NaX и отсутствует в случае NaA. Точно такая же зависимость наблюдается и для п. п. 3690 см⁻¹, характеризующей NaOH, окклюдируемый между слоями ПС. Эти результаты свидетельствуют о присутствии ПС-сшивок в цеолите NaY, которых значительно меньше в цеолите NaX и которые отсутствуют в NaA.

Поскольку катионы Na⁺ зажаты между слоями ПС, то их обмен должен быть затруднен по сравнению с катионами Na⁺, расположенными в α -полостях цеолита. По-видимому, это те 4% натрия в фожазитах, которые обмениваются с трудом [8].

Как показывает рассмотрение строения NaПС, расстояние между его слоями будет определяться не размером катиона Na⁺ ($D=1,96 \text{ \AA}$), а размером аниона (OH⁻) ($D=3 \text{ \AA}$), что соответствует рентгеновским данным [6]. Обмен катионов Na⁺ в ПС возможен для катионов, размер которых не превышает расстояния между его слоями. По этой причине среди щелочных катионов катион Cs⁺ не может заместить катион Na⁺ в ПС. Катион же NH₄⁺ ($D\approx 3 \text{ \AA}$) находится на пределе допустимых размеров, необходимых для обмена.

Специальными опытами было обнаружено, что в цеолите NH₄Y при глубоком обмене натрия (96–98%) в ИК-спектрах присутствуют полосы двух типов иона NH₄⁺ [3]. Первый тип с характеристической п. п. 1440 см⁻¹ расположен в α -полостях цеолита, при разложении этих катионов образуются мостиковые кислотные OH-группы с узкой п. п. 3650 см⁻¹. Второй тип катионов NH₄⁺ с характеристической п. п. 1480 см⁻¹ находится в ПС, их разрушение создает возможности для сближения слоев и образования водородных связей между слоями декатионированного ПС, что проявляется в спектре в виде широкой п. п. 3540 см⁻¹. Термообработка такого цео-

лита при 550–600° С приводит к необратимому исчезновению п. п. 3540 см⁻¹, что объясняется смыканием слоев ПС с образованием трехмерной структуры, поверхность которой, согласно [11], оканчивается анионными группами Si-(OH)⁻ с полосой 3745 см⁻¹, которая появляется в спектре цеолита.

Формирование структуры ВК-цеолитов происходит в присутствии органических оснований и незначительного количества натрия. По этой причине первичные кристаллы (блоки) пентасилов будут объединяться не ПС-сшивками, а сшивками, представляющими собой кристаллическую поликремневую кислоту (ПК), элементы спектра которой имеются в спектрах ВК-цеолитов. По данным [6] ПК, не содержащая натрия, является более плотным продуктом, чем NaПС, не имеющим выраженного слоистого строения. Поэтому Н-форма пентасилов имеет только одну п. п. 3610 см⁻¹, характерную для кислотных мостиковых гидроксидов. Полоса 3540 см⁻¹, обусловленная присутствием слоистого ПС в фожазитах, в спектрах пентасилов не наблюдается.

Таким образом, можно допустить, что цеолиты типа фожазита пентасила имеют блочное строение. Роль сшивок между первичными блоками или монокристаллами играют рентгеноаморфный кристаллический полисиликат натрия для фожазитов и кристаллическая поликремневая кислота для пентасилов.

Автор приносит благодарность В. Г. Ильину за любезное предоставление образцов полисиликатов.

Список литературы

1. Чукин Р. Д., Хусид Б. Л., Коновальчиков Л. Д., Нефедов Б. К. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 1012.
2. Лобза Г. В. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1986. С. 165.
3. Чукин Г. Д. XII Всесоюз. совещ. «Применение колебательных спектров к исслед. неорганических и координационных соединений». Тез. докл. Минск: АН СССР, 1989. С. 251.
4. Чукин Г. Д., Хусид Б. Л. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5.
5. Ильин В. Г., Турутина Н. В., Вилтусевич В. Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 3. С. 453.
6. Ильин В. Г., Турутина Н. В., Казаков К. П., Бжезовский В. М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 5. С. 1102.
7. Флангген Э. М. // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 104.
8. Уорд Дж. // Там же. С. 147.
9. Pichat P., Beaumont R., Bartomeuf D. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1974. V. 70. P. 1402.
10. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. С. 420.
11. Чукин Г. Д. // Оптические спектры в адсорбции и катализе, Алма-Ата: Наука, 1984. С. 55.

Научно-исследовательский институт
по переработке нефти
Москва

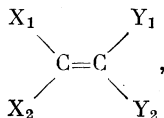
Поступила в редакцию
6.III.1990

ЭНЕРГИЯ С=C-СВЯЗИ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАРБЕНОВЫХ ПРОДУКТОВ ЕЕ ГОМОЛИЗА

Интерпретирован эффект увеличения жесткости С=C-связи, оцениваемый по возрастанию силовой постоянной колебаний, а также по сокращению межъядерного расстояния, сопровождаемый одновременным уменьшением энергии диссоциации по С=C-связи. Установлено, что упомянутые изменения происходят при введении заместителей, влияющих, как показано, на взаимное расположение триплетного и синглетного состояний карбеновых продуктов гомолиза по С=C-связи, что и обуславливает наблюдаемую аномалию.

При проведении термохимических, термодинамических расчетов часто требуется знание величин энергий разрыва связей. Такая необходимость также возникает при оценке реакционной способности, поскольку теплота реакции, определяемая балансом величин энергий разрывающихся и образующихся связей, для широких групп реакций определяет их скорость. Эта эмпирическая закономерность, установленная достаточно давно (правило Поляни – Семенова), в последнее время была обнаружена и для согласованных реакций с участием π -электронов [1]. Авторы [1] показали, что при оценке скорости реакции (2+4)-циклоприсоединения важен не только ставший традиционным учет взаимодействия граничных орбиталей реагентов, но и величины энтальпии реакции. Привлечение данных представлений позволило объяснить многие резкие различия в реакционной способности близких по электронной структуре реагентов в реакции Дильса – Альдера [1]. Это, в частности, и обуславливает необходимость изучения свойств двойной С=C-связи, поскольку изменение именно ее прочности зачастую определяет изменение величины энтальпии реакции в реакциях циклоприсоединения.

Энергия разрыва двойной С=C-связи (D) варьируется в зависимости от природы заместителей у атомов углерода в весьма широких пределах [2], изменяясь в 2–2,5 раза. Изменение ее сопровождается аномальным изменением других свойств, что особенно ярко проявляется на примере ряда молекул вида



где $X_{1,2}$ и $Y_{1,2}$ – атомы галогенов, H, CF_3 -группы. Из данных таблицы видно, что жесткость двойной связи, оцениваемая как величина силовой постоянной K , с увеличением суммарной электроотрицательности заместителей возрастает. При этом происходит сокращение r . Естественно было бы ожидать увеличения энергии диссоциации D . Однако, как видно из таблицы, происходит резкое уменьшение D .

Для объяснения этой аномалии обратимся к рассмотрению качественной корреляционной диаграммы адиабатического растяжения С=C-связи, приведенной на рис. 1.

Молекула олефина в основном электронном состоянии при адиабатическом растяжении связи С=C переходит в соответствующие две молекулы карбенов, имеющие по одному электрону на несвязывающих σ - и π -орбиталях, естественным образом [3] коррелирующих с орбиталями исходной молекулы. Электронные состояния вследствие запрета по спине при этом могут быть либо синглетными у обоих карбенов, либо триплетными. Пользуясь спектроскопической терминологией [4], указанные состояния можно обозначить соответственно $S_{\sigma\pi}$ и $T_{\sigma\pi}$. Триплетное состояние $T_{\sigma\pi}$ карбена всегда расположено несколько ниже по энергии. При переходе одного электрона на несвязывающую σ -орбиталь образуется также $S_{\sigma\sigma}$ -состояние карбена.

Таким образом, двумя нижними электронными состояниями карбенов, определяющими особенности их свойств, являются синглетное ($S_{\sigma\sigma}$) и триплетное ($T_{\sigma\pi}$) электронные состояния. Их взаимное расположение в общем случае может отличаться от приведенного на рис. 1.

Так, основное состояние метилена – триплетное $T_{\sigma\pi}$, следующее по энергии ($\sim 0,5$ эВ) – синглетное $S_{\sigma\sigma}$ [5]. Существенно иная картина наблюдается в случае

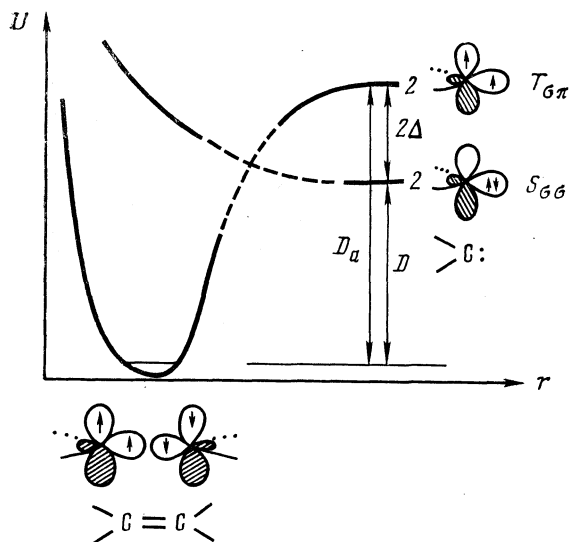
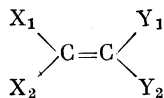


Рис. 1. Качественная корреляционная диаграмма растяжения С=С-связи. Пояснения см. в тексте

заменения одного или двух атомов Н на более электроотрицательные атомы, дающие в π -электронную систему карбена два электрона и обладающие, несмотря на более высокую электроотрицательность, π -электронодонорными свойствами (например, атомы галогенов). При этом несвязывающая σ -орбиталь понижается вследствие появления вклада S -атомных орбиталей более электроотрицательных атомов, причем понижение будет происходить тем в большей степени, чем выше электроотрицательность заместителей и больше их число. Энергия несвязывающей π -орбитали карбена при этом будет повышаться. Если в случае метилена π -орбиталь представляла собой просто $2p_z$ -атомную орбиталь углерода, то при замещении одного атома Н, например на F, она уже будет являться суперпозицией $2p_z$ -орбиталей атомов С и F, имею-

Силловые постоянные K , межъядерные расстояния r и энергии разрыва С=С-связи (D) в молекулах



№	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	K [8], см ⁻²	r [7], Å	D [2], эВ
1	H	H	H	H	14,2	1,337	7,88±0,15
2	F	H	H	H	15	1,333	6,33
3	Cl	Cl	H	H	—	—	6,16±0,22
4	F	F	H	H	15,6	1,331	5,68±0,14
5	H	F	H	F	—	1,329	5,65±0,18
6	CF ₃	F	F	F	—	—	5,03
7	H	F	F	Cl	—	—	4,86
8	Cl	Cl	Cl	Cl	15,81	1,3±0,03	4,69±0,88
9	H	F	F	F	16,6	1,309	4,33
10	F	F	Cl	Cl	—	—	4,00
11	F	F	Cl	F	—	1,299	4,10
12	F	F	F	F	18,6	1,311	3,27±0,37

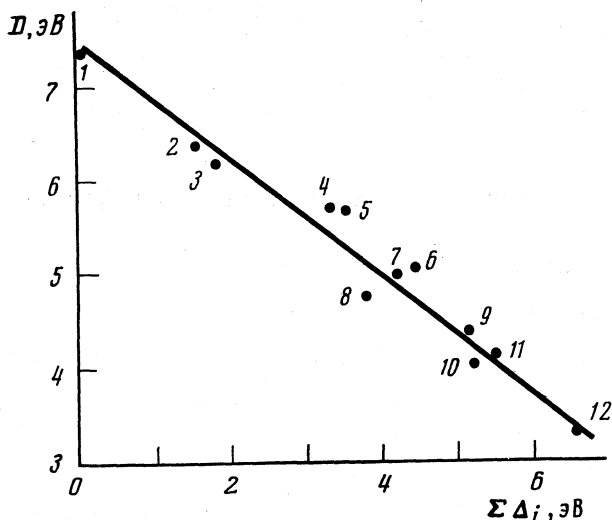


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации С=С-связи молекул замещенных олефинов (нумерация соответствует таблице) от суммы величин $\Delta = E(T_{\sigma\pi}) - E(S_{\sigma\sigma})$ для молекул карбенов, образующих молекулу олефина

щей узловую плоскость между атомами. Возрастание энергии несвязывающей π -орбитали карбена при этом увеличивается с ростом числа π -электронодонорных заместителей и с увеличением их электронодонорной способности (с уменьшением потенциала ионизации p -электронов).

Увеличение разности энергий σ - и π -орбиталей карбена при условии:

$$\Delta E_{\sigma\pi} > \langle \sigma\sigma | \pi\pi \rangle, \quad (1)$$

где $\Delta E_{\sigma\pi}$ — разности энергий σ - и π -несвязывающих орбиталей, $\langle \sigma\sigma | \pi\pi \rangle$ — кулоновский интеграл взаимодействия σ - и π -орбиталей, приводит к инверсии уровней $T_{\sigma\pi}$ и $S_{\sigma\sigma}$ по сравнению с метиленом: CH_2 , поэтому, в частности, карбены CHF и $:\text{CF}_2$ имеют основное $S_{\sigma\sigma}$ -состояние [6]. В этом случае адиабатическая величина энергии диссоциации (D_a на рис. 1) уже не будет равна наблюдаемой (как для молекулы метилена), а будет отличаться от нее на величину удвоенной разности энергий (Δ) $T_{\sigma\pi}$ - и $S_{\sigma\sigma}$ -состояний:

$$D = D_a - 2\Delta. \quad (2)$$

В этом и заключается суть наблюдаемой для ряда молекул замещенных этиленов (таблица) аномалии: с увеличением замещенности этилена происходит некоторый рост адиабатической энергии диссоциации D_a , сопровождаемый параллельным увеличением силовой постоянной и сокращением межъядерного расстояния и одновременно, в более сильной степени, возрастает разность энергий $S_{\sigma\sigma}$ - и $T_{\sigma\pi}$ -состояний карбенов, что приводит к уменьшению наблюдаемой энергии диссоциации D . Процесс диссоциации (как и рекомбинации карбенов) для таких молекул происходит неадиабатически, с переходом между потенциальными поверхностями.

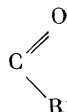
Интересное проявление обсуждаемой закономерности — наличие строгой линейной зависимости между величинами D и суммой величин Δ для двух карбеновых фрагментов ($R=0,982$; рис. 2). Это свидетельствует о том, что изменение Δ в ряду молекул (таблица) является главным фактором, определяющим изменение энергии диссоциации.

Энергии нижних электронных состояний карбенов для геометрии, отвечающей основному электронному состоянию, рассчитывались методом ППДП/2 с учетом конфигурационного взаимодействия 10–15 однократно возбужденных конфигураций. Результаты расчета разности энергий $T_{\sigma\pi}$ - и $S_{\sigma\sigma}$ -состояний карбенов (эВ) приведены ниже:

карбен	$:\text{CH}_2$	$:\text{CHF}$	$:\text{CHCl}$	$:\text{CF}_2$	$:\text{CFCl}$	$:\text{CCl}_2$	$:\text{CF}(\text{CF}_3)$
Δ	1,039	2,794	2,566	4,332	3,223	2,865	2,168

Кроме того, хорошая корреляция между D и $\Sigma\Delta$ (рис. 2) дает возможность оценки энергии диссоциации в случае отсутствия ее экспериментальной величины. Так, для гипотетической молекулы $OS=CO$ ¹ оценка дает энергию диссоциации $C=C$ -связи $D=0,57$ эВ, что, в частности, объясняет ее неустойчивость. Для молекулы $CH_2=CO$ расчетная величина $D=3,41$ эВ практически не отличается от экспериментальной $3,31$ эВ [2].

Отметим, что для π -электроноакцепторных заместителей, таких, как $-CN$,



и других, изменение энергии высшей занятой π -орбитали карбена будет происходить по-иному. В этом случае она будет иметь частично связывающий характер, поэтому при увеличении числа заместителей ее энергия будет понижаться, и расположение уровней $T_{\sigma\pi}$ - и $S_{\sigma\sigma}$ -состояний карбенов будет инверсным изображенному на рис. 1. Вследствие этого основным состоянием карбенов с $T_{\sigma\pi}$ -электроноакцепторными заместителями будет $S=C$ -состояние, и адиабатическая величина энергии диссоциации π -связи будет отвечать ее истинному значению. Это означает, что для олефинов с π -электроноакцепторными заместителями должны наблюдаться значительно большие значения энергий диссоциации $C=C$ -связи.

В заключение отметим, что аналогичные закономерности должны наблюдаться также и для $C=N$, $C=S$, $C=O$ и других двойных связей.

Таким образом, дана теоретическая интерпретация аномального изменения энергии диссоциации $C=C$ -связи. Предложена корреляционная зависимость для определения энергий $C=C$ -связи, исходя из расчетных величин синглет-триплетного расщепления нижних электронных состояний карбенов, составляющих молекулу замещенного этилена.

Список литературы

1. Киселев В. Д., Коновалов А. И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 383.
2. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
3. Devaquet A., Sevin A., Bitot B. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2009.
4. Смирнов В. А., Ефимов С. П., Плотников В. Г., Паталаха А. Е. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 4. С. 928.
5. Bauschlicher C. W., Shevitt J. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 737.
6. Bauschlicher C. W., Shafer H. F., Bagns P. S. // Ibid. 1977. V. 99. P. 7106.
7. Молекулярные постоянные неорганических соединений/Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979. С. 445.
8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. // Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 559.

Военная академия химической защиты
им. С. К. Тимошенко
Москва

Поступила в редакцию
21.VI.1990

УДК 536.7

© 1991 г.

**Березовский Г. А., Бурханов Г. С., Ильясов С. Ш.,
Кольчугина Н. Б., Чистяков О. Д., Пауков И. Е., Тагаев А. В.**

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТУЛИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ОТ 8 ДО 325 К

В интервале 8–325 К измерена изобарная теплоемкость образца тулия высокой чистоты. Впервые обнаружена аномалия теплоемкости в точке ферромагнитного упорядочения тулия. Рассчитаны термодинамические функции и рассмотрено поведение магнитного вклада в теплоемкость ниже точки Нееля.

Редкоземельный металл тулий имеет гексагональную плотно-упакованную структуру в интервале температур от 0 К до точки плавления. Фазовые превращения, наблюдаемые в нем при низких температурах, связаны с магнитным упорядочением:

¹ Разность энергий Δ для $S_{\sigma\sigma}$ - и $T_{\sigma\pi}$ -состояний CO , рассчитанная тем же, что и для карбенов, методом, составила $6,653$ эВ.

Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , °, Дж/моль·К) тулия
(1 г-моль=168,9342 г)

Т, К	C_p , °	Т, К	C_p , °	Т, К	C_p , °	Т, К	C_p , °
Серия 1		255,53	27,08	53,15	40,44	57,31	40,05
175,75	26,32	260,73	27,16	54,74	41,28	57,74	30,24
180,38	26,45	265,84	27,15	56,40	42,26	58,26	25,15
184,96	26,43	270,95	27,26	58,13	28,69	58,77	24,84
194,46	26,54	Серия 5		60,23	24,54	59,24	24,64
199,06	26,61	7,79	0,3666	62,58	24,48	60,17	24,51
202,98	26,64	8,63	0,5126	65,15	24,46	60,71	24,46
207,08	26,66	10,10	0,8842	67,87	24,49	61,33	24,50
210,95	26,65	10,69	1,081	73,15	24,57	62,08	24,52
215,78	26,70	11,69	1,520	Серия 7		Серия 9	
Серия 2		12,68	2,101	28,21	19,95	31,60	23,97
81,93	24,98	13,67	2,826	28,97	20,83	31,97	24,47
84,63	25,02	14,83	3,864	29,69	21,70	32,28	24,91
87,24	25,09	15,99	4,988	30,38	22,46	32,53	25,27
89,98	25,11	17,34	6,457	30,98	23,17	32,78	25,39
92,85	25,14	18,86	8,266	31,50	23,81	33,03	25,36
95,43	25,16	20,27	10,00	31,99	24,48	33,27	25,58
97,76	25,19	21,59	11,74	32,36	24,92	33,58	25,74
102,34	25,40	22,95	13,50	32,65	25,36	Серия 10	
105,88	25,48	24,38	15,36	33,00	25,32	31,09	23,13
Серия 3		25,94	17,30	33,44	25,62	31,52	23,57
110,10	25,36	27,42	19,05	33,91	26,12	Серия 11	
115,01	25,38	28,74	20,56	34,43	26,54	294,16	27,34
120,21	25,60	30,03	22,05	35,02	27,15	298,58	27,39
124,55	25,72	31,42	23,71	35,59	27,69	303,09	27,38
128,78	25,79	32,84	25,36	Серия 8		307,59	27,36
133,43	25,85	34,38	26,38	48,67	37,77	312,09	27,44
138,48	25,89	35,77	27,81	49,47	38,31	316,54	27,49
143,42	25,90	Серия 6		50,25	38,91	320,96	27,52
148,26	25,93	36,74	28,62	52,02	39,85	325,34	27,25
153,01	26,00	38,04	29,94	52,75	40,29	Серия 12	
157,92	26,10	38,53	30,36	53,47	40,62	94,93	25,14
Серия 4		40,49	32,00	54,17	41,08	97,78	25,25
227,17	26,82	42,17	33,27	54,80	41,26	103,66	25,40
231,68	26,80	43,75	34,48	55,33	41,55	106,50	25,51
236,16	26,86	45,24	35,56	55,84	41,82	109,47	25,44
240,61	26,84	46,69	36,56	56,26	42,21	112,56	25,28
245,47	26,90	48,10	37,45	56,61	42,60	115,52	25,34
250,53	26,95	51,43	39,39	56,96	42,57	118,33	25,52
						121,33	25,59

антиферромагнитным (АФМ) при $T_N=56$ К и ферромагнитным – при $T_C=32$ К. Измерения теплоемкости тулия, проведенные более двадцати лет назад в интервалах температур 15–360 К [1], 0,4–3,9 К [2] и 3–25 К [3], показали наличие аномалии теплоемкости с максимумом при 55 К и значительный магнитный вклад C_M в теплоемкость C_p ниже этой температуры. Однако аномального поведения теплоемкости вблизи точки Кюри T_C не было обнаружено. При самых низких температурах, ниже 0,5 К, наблюдается, кроме того, ядерный вклад C_J в теплоемкость [2].

Значения $C_p^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, $\Delta^\bullet(T)$ в Дж/моль·К и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ в Дж/моль для тулия

T, К	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
8	0,3991	0,0331	0,1322	0,7921
10	0,8497	0,0650	0,2638	1,988
15	4,003	0,2435	1,091	12,71
20	9,678	0,6692	2,983	46,27
25	16,13	1,404	5,837	110,8
30	22,03	2,426	9,306	206,4
32,6 *	24,70	3,054	11,25	267,1
32,6 *	24,70	3,054	11,50	275,3
35	27,10	3,697	13,34	337,5
40	31,58	5,119	17,26	484,4
45	35,40	6,663	21,20	652,1
50	38,62	8,290	25,10	837,4
55	41,43	9,973	28,92	1038
57	42,60	10,74	30,42	1122
58	26,00	11,09	31,02	1156
59	24,75	11,43	31,45	1181
60	24,50	11,77	31,87	1206
70	24,52	14,90	35,65	1446
80	24,86	17,70	38,95	1693
90	25,12	20,21	41,89	1943
100	25,30	22,50	44,55	2195
120	25,55	26,56	49,28	2703
140	25,88	30,08	53,15	3219
160	26,00	33,17	56,62	3738
180	26,35	35,94	59,70	4261
200	26,65	38,45	62,49	4792
220	26,75	40,75	65,03	5325
240	26,86	42,87	67,37	5861
260	27,12	44,83	69,53	6401
273,15	27,25	46,05	70,87	6758
280	27,29	46,66	71,54	6945
300	27,37	48,38	73,43	7492
320	27,42	50,00	75,20	8040
298,15	27,36	48,31	73,26	7441
	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$	$\pm 0,10$	± 10

* Значения C_p и термодинамических функций получены из экстраполированной к точке перехода зависимости $C_p(T)$.

С целью уточнения термодинамических данных для тулия нами было предпринято новое измерение величин C_p этого элемента с использованием образца высокой чистоты и в более широком интервале температур, чем это было сделано в каждой из работ [1-3].

Исследованный образец — тулий высокой чистоты, полученный очисткой технического тулия методом двойной вакуумной сублимации [4]. Содержание примесей в образце (ат. %): Н — $1 \cdot 10^{-3}$, N — $5 \cdot 10^{-4}$, С — $8 \cdot 10^{-4}$, О, F, Cl — $2 \cdot 10^{-2}$, В, Si, P, As, S — на уровне $7 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$, содержание 27 металлических примесей — на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$. Резистное отношение, $R(300 \text{ К})/R(4,2 \text{ К})$, составляет ~ 30 . Для технического тулия это отношение равно 2–5.

Для измерения изобарной теплоемкости C_p тулия использовали вакуумный адиабатический калориметр с импульсным вводом тепла. Образец тулия (8,7917 г) помещали в выточенную из никеля калориметрическую ампулу, которая герметично закрывалась завинчивающейся крышкой. Масса ампулы — 22,7 г, полезный объем — 6 см³. Температуру ампулы измеряли платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-4 ($R_0=50 \text{ Ом}$). Предварительно была измерена теплоемкость пустой ампулы. Среднее отклонение экспериментальных значений $C_{\text{пуст}}$ от выровненной кривой со-

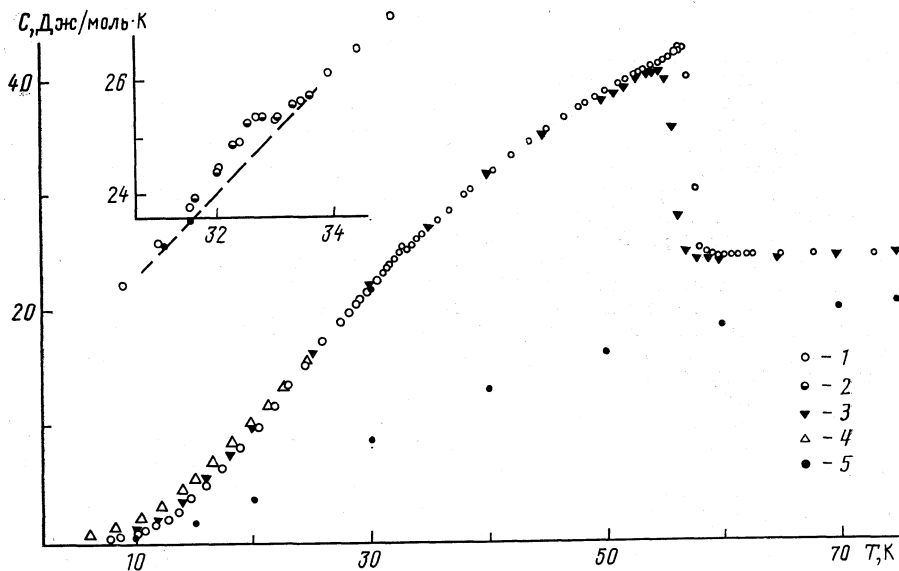


Рис. 1. Теплоемкость титаня (1-4) и немагнитного циркония (5): 1, 2 — экспериментальные данные авторов, 3 — данные [1], 4 — [3], 5 — [6]

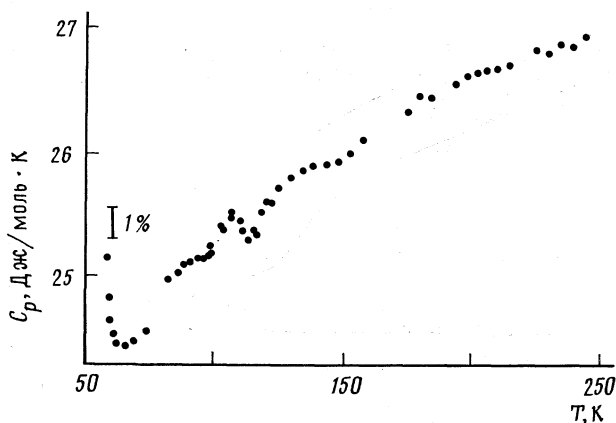


Рис. 2. Аномальные отклонения от регулярного хода теплоемкости титаня в интервале 80—250 К

ставляет 0,02% в интервале 50—320 К, 0,1% — от 10 до 50 К и увеличивается до 0,5% ниже 10 К. Для проверки методики была определена теплоемкость 2,9140 г бензойной кислоты в 54 точках интервала 8—273 К. Согласие со стандартными значениями [5] можно считать вполне удовлетворительным: ~1,0% от 8 до 30 К и менее 0,2% — при более высоких температурах.

Теплоемкость титаня была измерена в 145 экспериментальных точках интервала температур 7,79—325 К (табл. 1). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от выровненной кривой $C_p(T)$ составило 0,2% в интервале от 8 до 57 К и 0,14% — от 60 до 320 К. На основе выровненных значений теплоемкости рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса (табл. 2). При оценке погрешности термодинамических функций при 298,15 К учитывалась только погрешность измерения теплоемкости в исследованном интервале температур. Вклад ядерной составляющей теплоемкости при расчете энтропии не учитывался.

Сравнение с результатами измерения теплоемкости тулия, приведенными в [1], показывает, что зависимости $C_p(T)$ от 20 до 320 К, а также значения термодинамических функций при 298,15 К совпадают с точностью лучше 1%. Однако наблюдаются и некоторые различия между нашими и литературными данными. Во-первых, мы впервые наблюдали аномалию теплоемкости в интервале 31–34 К (рис. 1, вставка). Максимальное отклонение теплоемкости от регулярной части зависимости $C_p(T)$ составляет ~1% при 32,6 К. Сопоставление с результатами нейтронографических и магнитных измерений [7] позволяет утверждать, что данный тепловой эффект соответствует переходу тулия из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу. При медленном охлаждении образца от 35 до 31 К наблюдалось явление переохлаждения АФМ-фазы, что характерно для фазовых переходов первого рода. Были оценены энтальпия и энтропия перехода: $\Delta_{tr} H = 8,2$ Дж/моль, $\Delta_{tr} S = 0,25$ Дж/моль·К. Во-вторых, максимум аномалии при АФМ-переходе ($T_N = 56,6$ К) лежит на 1,5 К выше величины T_N , определенной в [1]. Кроме того, в интервале от 80 до 150 К на кривой $C_p(T)$ наблюдаются необычные аномальные отклонения от регулярного хода теплоемкости (рис. 2). Аномальные изменения в наклоне кривой $C_p(T)$ тулия были отмечены и в [1]. Причины такого поведения теплоемкости неизвестны. Высказанное в [1] предположение о связи этого явления с вкладами по Шоттки, которые могут давать примеси, авторы сами считают маловероятным.

Ниже 25 К, т. е. в области ферромагнитного упорядочения в тулии, полученная нами зависимость $C_p(T)$ лежит значительно ниже той, которая приведена в [3], а именно: при 24 К – на 5%, при 15 К – на 30%, при 10 К – на 100%. Несколько лучшее согласие с результатами работы [1], хотя приведенная в ней кривая $C_p(T)$ также лежит выше¹. Рассмотрим, как зависит от температуры магнитная составляющая C_m теплоемкости ниже точки Кюри. Соотношения $C_m \sim AT^3$ [1] и $C_m \sim AT^{2,3}$ [3] не согласуются с предсказанными теоретическими уравнениями для редкоземельных ферромагнетиков [3]. В нашем случае магнитный вклад в теплоемкость ниже 25 К, полученный как разность теплоемкостей тулия и немагнитного лютеция [6], можно аппроксимировать выражением

$$C_m = BT^{3/2} \exp(-\Delta E/kT).$$

Такая зависимость описывает ферромагнетик с энергией активации спиновых волн, равной ΔE и хорошо выполняется для некоторых тяжелых РЗМ [3]. В нашем случае $B = 300$ мДж/моль·К^{3/2}, $\Delta E/k = 33$ К. Для гадолиния, тербия и диспрозия значения $\Delta E/k$ составляют соответственно 30, 23,5 и 31 К [3].

Согласно нейтронографическим исследованиям тулия и соседнего с ним эрбия, в них реализуется одинаковое магнитное упорядоченное состояние вблизи точки Нееля. Этот факт позволяет сравнить характеры фазовых переходов в этих металлах. В эрбии переход в антиферромагнитное состояние не описывается в рамках флуктуационной теории фазовых переходов. Полученные значения критических индексов не имеют физического смысла. Поведение магнитной составляющей теплоемкости тулия в антиферромагнитной области (32–56 К) наилучшим образом описывается функцией $C_m(T) \sim T^{0,88}$. Зависимость $C_m(T)$, близкая к линейной, наблюдается также вблизи АФМ-перехода в эрбии [1, 8]. Это обстоятельство позволяет сделать предположение, что как в случае тулия, так и в случае эрбия переход в АФМ-состояние описывается в рамках классической теории Ландау для фазовых переходов второго рода.

Полученные результаты переданы в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

Выражаем благодарность Л. А. Боярскому и А. Г. Блинову за измерение резистивного отношения для тулия и за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

1. Jennings L. D., Hill E., Spedding F. H. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 6. P. 2082.
2. Lounasmaa O. V. // Phys. Rev. 1964. V. 134. № 6A. P. 1620.
3. Lounasmaa O. V., Sundström L. J. // Ibid. 1966. V. 150. № 2. P. 399.
4. Боярский Л. А., Блинов А. Г., Чистяков О. Д. и др. // Высокочистые вещества. 1988. № 4. С. 93.
5. Рыбкин Н. П., Орлова М. П., Баранюк А. К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.

¹ Снижение теплоемкости в области низких температур, а также повышение величины T_N свидетельствуют в пользу того, что использованный нами образец более высокого качества.

6. Gerstein B. C., Taylor W. A., Shickell W. D., Spedding F. H. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 7. P. 2924.
 7. Brun T. O., Sinha S. K., Wakabayashi N. et al. // Phys. Rev. 1970. V. 1B. № 4. P. 1251.
 8. Березовский Г. А., Блинов А. Г., Боярский Л. А. и др. Высокочистые и монокристаллические металлические материалы. М.: Наука, 1987. С. 141.

Академия наук СССР
 Сибирское отделение
 Институт неорганической химии
 Новосибирск

Поступила в редакцию
 19.IX.1990

Институт металлургии
 им. А. А. Байкова
 Москва

УДК 621.762

© 1991 г.

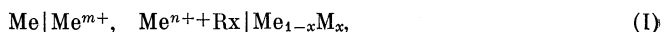
Корнилов Н. И., Мартынов С. А., Корнилова Е. Н.

МАССОПЕРЕНОС В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Описан процесс диффузионного насыщения металлов в ионных расплавах на основании существующих экспериментальных значений по кинетике реакций между металлами в ионных расплавах, а также представлений об образовании в расплавах солей при контакте с металлической фазой ионов переменной валентности. Показано, что скорость этого процесса в отсутствие внешнего электрического тока возрастает с повышением температуры и увеличением продолжительности процесса, увеличением концентрации соли легирующего металла, а также зависит от природы взаимодействующих металлов и исходных солей.

Важным направлением исследований в области физикохимии процессов химико-термической обработки металлов и сплавов, а также получения легированных порошков заданного состава, структуры и морфологии частиц является разработка кинетической модели диффузионного насыщения металлов в ионных расплавах. Безэлектролизное получение легированных порошков и химико-термическая обработка металлов и сплавов в расплавленных солях основаны на растворении металлов, их бестоковым «самопроизвольном» переносе и образовании на металле — основе поверхностного диффузионного слоя [1–3].

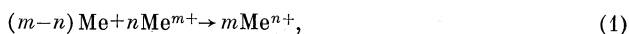
Работ аналогичного плана по изучению процессов переноса металлов в расплавленных солях ранее выполнено не было. Исходя из представлений об электрохимической природе процессов, протекающих на межфазных границах, и, учитывая диффузионный характер процесса массопереноса в солевом расплаве, рассмотрим процесс «самопроизвольного» переноса металлов в расплавленных солях как результат образования и работы гальванического элемента амальгамного типа



где Rx — соль-растворитель. В качестве соли-растворителя могут быть использованы галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов и другие соли.

Многочисленными исследованиями показано, что в гальваническом элементе (I) имеет место массоперенос металла Me в жидкой и твердой фазах элемента (I) в отсутствие внешнего электрического тока и при разомкнутой внешней цепи [1].

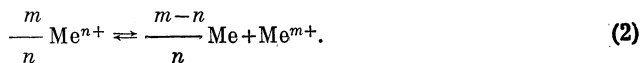
Современные представления о характере взаимодействия металлов применительно к процессам «самопроизвольного» переноса металлов в расплавленных солях сводятся к следующему. Погружение металла в солевой расплав приводит к его растворению в своей расплавленной соли за счет восстановления ионов высших степеней окисления Me^{m+} до ионов с низшими степенями окисления Me^{n+} по реакции



где m и n — степени окисления ($m > n$).

Диффузия ионов низшей степени окисления Me^{n+} от поверхности более электроотрицательного металла Me к поверхности более электроположительного металла M или его сплава обеспечивается различием активностей ионов на границе раздела фаз и в объеме расплава.

Собственно электрохимическая реакция диспропорционирования ионов Me^{n+} заключается в изменении степени ионов Me^{n+} , в результате чего образуется ион в высшей степени окисления Me^{m+} и нейтральный атом электроотрицательного металла по реакции



Образование поверхностного сплава определяется термодинамическими характеристиками собственно процесса сплавообразования по реакции



и кинетическими параметрами процесса отвода атомов металла Me в глубь металла-основы M [4]. Отвод ионов высшей степени окисления Me^{m+} от поверхности металла-основы M в глубь расплава к поверхности электроотрицательного металла Me определяется также различием активностей ионов на границе раздела фаз и в объеме расплава.

Существующие экспериментальные значения по кинетике реакций между металлами в ионных расплавах, а также представления об образовании в расплавах солей при контакте с металлической фазой ионов переменной валентности позволили описать процесс диффузионного насыщения металлов в ионных расплавах в виде эмпирического уравнения

$$\frac{\Delta P}{S} = \alpha - \beta \frac{1}{T} + \gamma \ln \tau + n \ln c, \quad (4)$$

где $\Delta P/S$ — увеличение массы образца металла M на единицу поверхности, $г/см^2$, α , β , γ — константы; T — температура расплава, $К$; c — концентрация моли легирующего металла Me , масс.%, τ — продолжительность процесса, ч.

Анализ уравнения (4) показывает, что процесс самопроизвольного переноса металлов в расплавленных солях имеет диффузионную природу, а скорость процесса возрастает с повышением температуры и увеличением продолжительности процесса, увеличением концентрации соли легирующего металла, а также зависит от природы взаимодействующих металлов и исходных солей расплава.

Известно, что скорость наиболее замедленной стадии оказывает решающее влияние на скорость процесса в целом. Поэтому если скорость диффузии мала по сравнению со скоростью электрохимической реакции, то общая скорость процесса переноса вещества в расплаве определяется наиболее замедленной стадией, т. е. скоростью диффузии. В нашем случае лимитирующей стадией является стадия процесса сплавообразования.

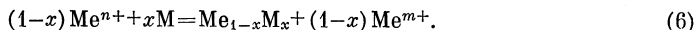
Основным направлением теоретических и экспериментальных исследований процесса «самопроизвольного» переноса металлов в расплавленных солях является установление взаимосвязи между скоростью и условиями протекающих при этом реакций во времени, т. е. установление кинетической модели процесса. Известно, что вследствие больших токов обмена, протекающих между металлом Me и расплавом, процесс образования в расплаве ионов переменной валентности по реакции (1) протекает без заметных активационных затруднений [2].

Концентрация ионов разных степеней окисления в пределах двойного слоя, а в состоянии равновесия и в объеме расплава для обратимой реакции (1), связаны между собой константой равновесия K_c^*

$$K_c^* = (c_n^0)^{m/n} / c_m^0, \quad (5)$$

где c_m^0 и c_n^0 — концентрации ионов высшей и низшей степени окисления Me^{m+} и Me^{n+} соответственно, моль/ $см^3$.

Погружение в расплав, содержащий равновесное соотношение ионов Me^{m+} и Me^{n+} , более благородного, чем металл Me , металла M , который может вступать во взаимодействие с металлом Me с образованием сплава $Me_{1-x}M_x$, приводит к протеканию реакции



С учетом ранее сделанных предположений об отсутствии активационных затруднений в процессах ионизации, перезарядке и разряде ионов в расплавленных солях

процесс, протекающий на катоде, может быть описан с помощью кажущейся константы равновесия $K_{c(+)}^*$

$$K_{c(+)}^* = (c_n^*)^{m/n} / c_m^* a^{\frac{m-n}{n}}, \quad (7)$$

где c_m^* и c_n^* — концентрации ионов высшей и низшей степени окисления Me^{m+} и Me^{n+} у катода соответственно, моль/см³; a_1 — активность Me в сплаве $Me_{1-x}M_x$. Для описания диффузионных процессов в жидкой и твердой фазах элемента (I) воспользуемся законами Фика.

Используем предположение, что в данный момент времени t концентрация ионов Me^{m+} и Me^{n+} по любому сечению расплава одинакова и равна соответственно c_m° и c_n° . Концентрационные изменения, протекающие в результате реакции (6), на границе раздела фаз у катода имеют место в диффузионном слое, величина которого в процессе переноса принимается постоянной. Концентрации ионов Me^{m+} и Me^{n+} у поверхности катода в процессе протекания реакции (6) непрерывно меняются, т. е. величины c_m^* и c_n^* являются функциями времени.

Скорость любой химической реакции, v , в том числе электрохимической, определяется выражением

$$v = k_0 \exp(-Q/RT) a^n, \quad (8)$$

где k_0 — коэффициент, a — активность реагирующего вещества, n — порядок реакции, Q — энергия активации процесса. Как показали многочисленные исследования, в хлоридных расплавах щелочных металлов, когда концентрация потенциалопределяющих ионов в электролите не превышает нескольких мольных процентов, можно с известной степенью достоверности заменить в уравнении (8) величину активности на величину концентрации реагирующего вещества с [2]. Скорость процесса переноса в этом случае может быть описана функцией $c_i(t)$, представляющей концентрацию i -го сорта ионов на границе раздела фаз в момент времени t .

Согласно закону Нернста, масса вещества P , протекающая через сечение S в промежуток времени $(t, t+\Delta t)$, равна

$$dP_i = -D_i \frac{c_i(x, t)}{\partial x} S dt. \quad (9)$$

Учитывая, что переход концентрации вдоль координаты x постоянен, а сама величина $\partial x = \delta$ в опыте не меняется, можем записать

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} = \frac{c_m^* - c_m^\circ}{\delta} \quad (10)$$

и

$$d\left(\frac{P}{S}\right) = \frac{m-n}{n} D_m \frac{c_m^* - c_m^\circ}{\delta} dt = \frac{m-n}{n} D_m \frac{c_m^\circ}{\delta} \left(\frac{c_m^*}{c_m^\circ} - 1\right) dt. \quad (11)$$

Интегрирование уравнения (11)

$$\int_{P_1}^{P_2} d\left(\frac{P}{S}\right) = \frac{m-n}{n} D_m \frac{c_m^\circ}{\delta} \int_0^t \left(\frac{c_m^*}{c_m^\circ} - 1\right) dt \quad (12)$$

приводит к решению

$$\frac{\Delta P}{S} = \frac{m-n}{n} D_m \frac{c_m^\circ}{\delta} \int_0^t \left(\frac{c_m^*}{c_m^\circ} - 1\right) dt, \quad (13)$$

где $\Delta P/S$ — удельный привес образца в процессе насыщения, моль·см⁻². Величину c_m^*/c_n^* рассчитывают из уравнения

$$E^* = \frac{RT}{mF} \ln \frac{c_m^*}{c_m^\circ} - \frac{RT}{mF} \ln a_1, \quad (14)$$

где E^* — ЭДС гальванического элемента (I), В. Величина E^* также является функцией времени; a_1 — активность металла Me в сплаве $Me_{1-x}M_x$.

Таким образом, все величины в уравнении (14): E^* , c_m^* и a_1 — являются функциями времени. Преобразуем уравнение (14)

$$\frac{c_m^*}{c_m^0} = a_1 \exp\left(\frac{mF}{RT} E^*\right). \quad (15)$$

Подстановка уравнения (15) в уравнение (13) приводит к выражению

$$\frac{\Delta P}{S} = \frac{m-n}{n} \frac{D_m}{\delta} c_m^0 \int_0^t \left[a_1 \exp\left(\frac{mF}{RT} E^*\right) - 1 \right] dt. \quad (16)$$

Решение уравнения (10) может быть осуществлено, если известны аналитические зависимости

$$a_1 = f_1(t) \quad \text{и} \quad E^* = f_2(t). \quad (17)$$

Значение интеграла

$$y = \int_0^t \left[a_1 \exp\left(\frac{mF}{RT} E^*\right) - 1 \right] dt \quad (18)$$

может быть найдено и графическим методом. Для этой цели используют экспериментальные данные, полученные при измерении ЭДС гальванического элемента (I) — E^* , и рассчитанные на их основе значения a_1 по уравнению

$$a_1 = \exp\left(-\frac{mF}{RT} E^*\right) \left\{ 1 - x^0 + x^0 \exp\left[\frac{(m+n)F}{RT} E^*\right] \right\}^{-1}, \quad (19)$$

взятому из работы [5]. Затем рассчитывают выражение $(a_1 \exp(mFE^*/RT) - 1)$ и строят график в координатах $(a_1 \exp(mFE^*/RT) - 1) - t$. Площадь, ограниченная найденной зависимостью, и является решением уравнения (19).

Скорость процесса «самопроизвольного» переноса металла в расплавленных солях в этом случае может быть найдена из уравнения (16) с использованием зависимости

$$D_i = D_{0,i} \exp(-E_{a,i}/RT). \quad (20)$$

В этом случае удельный привес металла M находят из уравнения

$$\frac{\Delta P}{S} = \frac{m-n}{n} D_{0,m} \exp\left(-\frac{E_{a,m}}{RT}\right) \frac{c_m^0}{\delta} \int_0^t \left(a_1 e^{\frac{mF}{RT} E^*} - 1 \right) dt, \quad (21)$$

где $E_{a,m}$ — энергия активации ионов Me^{m+} ; $D_{0,m}$ — константа. Уравнение (21) решается при известных значениях величин: $D_{0,m}$; $E_{a,m}$; δ ; c_m^0 ; K_c^* ; P ; S ; a_1 ; E^* ; t ; T .

В качестве примера приводится расчет скорости процесса переноса железа на никель по уравнению (21). Для расчета взяты исходные данные из работы [6]: $D_{0, Fe^{2+}} = 6,53 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $E_{a, Fe^{2+}} = 41,040 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T = 1073 \text{ К}$; $t = 79200 \text{ с}$; $\delta = 0,2 \text{ см}$; $c_{FeCl_2} = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$. Значение K_c^* было рассчитано из уравнения

$$\lg K_c^* = 1,653 - \frac{1,492}{r_{R^+}} - \frac{7,157 - 2,62/r_{R^+}}{T}, \quad (22)$$

взятому из работы [2].

Из экспериментальных данных было рассчитано значение интеграла в уравнении (18), которое оказалось равным 1440 с. Подстановка поправочного коэффициента, учитывающего пористость и извилистость порового межэлектродного пространства, равного 0,8, и значение интеграла, равного 1440 с, позволила рассчитать значение удельного привеса и скорости процесса переноса железа на никель, которые оказались равными $9,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}$ и $12,19 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогичные значения, рассчитанные из данных работы [7] по уравнению

$$\frac{\Delta P}{St} \cdot 10^{10}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} = 36,67 - \frac{8,850}{T} + 2,76 \ln c_{FeCl_2} - 4,24 \ln \tau \pm 0,60, \quad (23)$$

равны соответственно $9,83 \cdot 10^{-5}$ и $12,41 \cdot 10^{-10}$.

Сравнение полученных значений независимыми методами свидетельствует о хорошем совпадении экспериментальных и расчетных данных и подтвердило высказанные предположения о диффузионном характере процесса переноса.

Список литературы

1. Смирнов М. В., Краснов Ю. Н. // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. № 6. С. 1241.
2. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. С. 247.
3. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Беляева Г. И. и др. // Жаростойкие и теплоустойчивые покрытия. Л., 1969. С. 105–120.
4. Мартынов С. А., Корнилов Н. И., Старцев Б. П., Илющенко Н. Г. Деп. в ВИНТИ, 1983. № 10. С. 117. № 572хп-Д83.
5. Илющенко Н. Г., Корнилов Н. И., Анфиногенов А. И. // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. Свердловск, 1966. Вып. 8. С. 65–72.
6. Корнилов Н. И., Соломатин В. Е., Илющенко Н. Г. // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 8. С. 945.
7. Соломатин В. Е., Корнилов Н. И., Илющенко Н. Г. // Электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 15. С. 92–96.

Северо-Кавказский научно-исследовательский институт природных газов
Ставрополь

Поступила в редакцию
26.IX.1990

УДК 541.128

© 1991 г.

Сахаров Г. Д.

О ТРЕХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМАХ В КАТАЛИЗЕ

Приведена классификация разновидностей энергетического механизма в катализе. Рассмотрен механизм, который может проявляться, как при непосредственном контакте вещества с катализатором, так и в виде некоего дальнего действия. Приведен ряд примеров, подтверждающих дальнее действие. Изложена объясняющая этот механизм гипотеза, содержащая два допущения. Показано, что если и первое и второе допущение верны, то в системе должна возникнуть периодическая «перекачка» энергии между катализатором и реагирующим веществом; в тот момент, когда избыток энергии находится на реагирующих молекулах, и происходит реакция.

В работе [1] было показано, что в каталитических реакциях большую роль играют явления энергетической активации реагирующих молекул, т. е. такой «энергетический» механизм, при котором число реагирующих молекул, имеющих необходимую для реакции энергию, превышает их число в условиях отсутствия катализа. Это превышение может, по-видимому, осуществляться разными способами. Первым можно считать энергетические цепи, т. е. случай, когда энергия, выделившаяся в результате взаимодействия одной пары молекул, используется для активации

следующей пары. Этот механизм был предложен Н. И. Кобозевым в 1960 [2]. Он относится только к экзотермическим реакциям. Второй механизм, предложенный в [1], заключается в том, что энергия, выделившаяся при адсорбции реагирующих молекул, не рассеивается в виде тепла, а используется для преодоления энергетического барьера этими же молекулами. Такой механизм объясняет как экзо-, так и эндотермические реакции. При этом обязательен контакт между реагирующими молекулами и катализатором. Последнее требование кажется естественным, но, как будет показано далее, есть случаи, когда оно не выполняется, т. е. когда имеется дальное действие (о котором уже упоминалось в [1]). Для объяснения таких случаев в данной работе и предлагается третий механизм. (Отметим, что он же может иметь место и при прямом контакте).

Рассмотрим сначала несколько примеров дального действия. Первым примером являются каталитические превращения твердых тел (графита, кремния, каменного угля, древесины и целлюлозы). Как было показано в [1], в этих случаях необходимо допустить передачу энергии от места протекания реакции к катализатору, на котором происходит активация вещества, участвующего в спилловере. Но если данная передача происходит в одном направлении, то она должна быть возможной и в обратном направлении (т. е. от катализатора к зоне реакции). Если это так, то можно предположить, что катализатор может ускорять процессы, происходящие от него на расстоянии, на которое возможна передача энергии.

Если одно из исходных веществ — газ, то все можно объяснить спилловером. Поэтому представляют интерес случаи, когда единственное исходное вещество является твердым. Так, в работе [3] было показано, что присутствие ряда гетерогенных катализаторов ускоряет выделение водорода из каменного угля при повышенных температурах. Важно отметить, что одни и те же катализаторы ускоряют как дегидрирование угля при атмосферном давлении, так и его гидрирование при повышенном давлении. Данное обстоятельство позволило авторам [3] предложить реакцию дегидрирования каменного угля в качестве пробной для определения пригодности того или другого катализатора ожижения угля.

Все это свидетельствует о том, что в обоих случаях катализатор ускоряет превращение самого твердого вещества, т. е. каменного угля. Ведь если бы роль катализатора при гидрировании ограничивалась активацией водорода, то при обратной реакции — дегидрировании угля — она сводилась бы к снятию возбуждения водорода, выделяемого углем. Это никак не объясняет ускорение процесса. Поскольку молекулярный контакт между твердыми телами произвольной формы невозможен, приходится сделать вывод о дальном действии. Отметим, что роль катализатора не может заключаться в сдвиге равновесия реакции разложения угля путем ускорения дальнейших превращений газообразных продуктов термического разложения. Ведь трудно представить себе образование угля из газообразных продуктов (без участия катализатора). А если лимитирующей стадией является расщепление сильных связей в угле, то без прямого воздействия на эту стадию катализатор не мог бы ускорять процесс. Поэтому каталитические превращения твердых тел связаны (хотя бы в некоторых случаях) с дальним действием.

Вторым примером дального действия могут служить реакции неэлектрохимического осаждения металлов. Ионы металлов, например меди или никеля, восстанавливаются каким-либо восстановителем, например формальдегидом. Такие реакции, по-видимому, часто бывают автокаталитическими, т. е. восстановление ускоряется уже восстановленным металлом. Но часто этого бывает недостаточно и перед осаждением металла на каком-то предмете, на него наносятся каталитически-активные металлы (тонкий слой платины [4], смесь мелких частиц палладия в органической матрице [5], органоноль палладия [6], а также коллоидные частицы платины или золота [7]). Ясно, что использование столь дефицитных и дорогостоящих веществ указывает на недостаточность каталитического действия самих наносимых металлов. Ясно также, что действие указанных катализаторов уже после осаждения первого слоя меди или никеля, происходит как бы на расстоянии, через слой осажденного металла. Таким образом, и в этом случае имеет место своеобразное дальнее действие.

Третий пример — реакции, в которых явления переноса явно не могут обеспечить наблюдаемую скорость реакции. Сюда относятся реакции высокомолекулярных веществ. Рассмотрим, например, деградацию полиэтилена. На алюмосиликатном катализаторе из него образуется олефин [8], а в случае переходных металлов, нанесенных на уголь с большой поверхностью, — ароматические соединения [9]. В обоих случаях очень трудно себе представить встречную диффузию в порах катализатора исходного полиэтилена и продуктов реакции. Еще труднее представить ее себе, если продукты реакции являются разветвленными полимерами [10]. Это утверждение еще более очевидно в случае гидрирования каучука на коллоидных частицах платины, покрытых слоем полимера [11] (см. также [1]). Ведь в этом случае одно высокомолекулярное вещество должно проникнуть сквозь слой другого высокомоле-

кулярного вещества, коснуться всей своей длиной активного центра и уйти обратно в раствор, освободив активный центр для следующей молекулы каучука. Очевидно, что это невозможно. Таким образом, и в данном случае приходится допустить возможность дальнего действия.

Четвертый пример — в качестве электрокатализатора выступают металлы, диспергированные в жидком [12] или твердом (полимерном) [13] электролите. Так, в водородно-кислородном топливном элементе используются никель Ренея и серебро на угле, диспергированные в электролите [12], а при электролизе воды — металлы платиновой группы, диспергированные в полимерной пленке [13]. Указанные катализаторы ускоряют электродную реакцию, несмотря на то, что не касаются электрода и отделены от него слоем электролита. Это особенно наглядно проявляется в случае твердого полимерного электролита, поскольку в нем положение частиц катализатора фиксировано. Итак, дальнее действие проявляется и в процессе электрокатализа.

Каков же механизм действия катализаторов во всех рассмотренных случаях? Ниже будет приведена гипотеза, объясняющая эти явления. Она основана на двух допущениях.

Первое допущение заключается в том, что в каталитических системах энергия может передаваться между катализатором и реагирующими веществами, причем иногда на очень значительные, макроскопические расстояния. Как было показано в [1], это следует уже из самого факта существования каталитических превращений твердых тел. Дополнительным доводом в пользу данного допущения можно, по-видимому, считать колебания скорости реакции, которые возникают в ряде каталитических систем. Дело в том, что эти колебания нельзя было бы обнаружить, если бы они происходили не синхронно, а независимо на каждом участке поверхности и каждом микрокристаллике. (Просто потому, что в таком случае мы наблюдали бы некоторую среднюю, постоянную скорость реакции [14].) Чем же объяснить, что, например, в случае нанесенных катализаторов, скорость реакции на огромном количестве кристаллитов проходит через максимум одновременно? Ниже будет показано, что, хотя данный факт пытались объяснить, исходя из обычных, установившихся представлений о катализе, он все же является принципиально новым.

Авторы работы [15] попытались выяснить этот вопрос, изучая реакцию в топливных элементах с твердым электролитом. Они показали, что колебания скорости окисления СО на двух платиновых пленках (внешней площадью $\sim 0,5$ см² каждая), разделенных промежуточком ~ 8 мм, полностью идентичны и точно совпадают по фазе. Авторы указанной работы рассматривали только два объяснения одновременности колебаний: создание одинаковых тепловых условий в разных частях прибора путем передачи тепла через подложку (которой служил диоксид циркония с добавкой оксида иттрия) или получение одинаковой по составу газовой фазы в различных частях установки. Первое объяснение сразу отпадает после количественного расчета скорости теплопроводности. Поэтому авторы останавливаются на втором объяснении. Но можно показать, что и оно не выдерживает критики.

Рассмотрим результаты [16]. Авторы исследовали колебания скорости окисления СО на платине, нанесенной на оксид алюминия, причем реакция протекала во внутридиффузионной области. Следовательно, степень синхронизации (т. е. то, насколько одновременно происходят колебания скорости реакции в разных местах катализатора) в этих опытах должна зависеть от скорости диффузии: чем больше времени требуется для выравнивания состава газовой фазы внутри зерна катализатора путем диффузии, тем более широкими должны быть на графике максимумы скорости реакции. Из рис. 5 работы [16] видно, что вершины максимумов скорости реакции имели в условиях опытов ширину меньше 1 с. Более того, можно полагать, что указанная ширина максимумов определялась не степенью синхронизации, а шириной максимума на каждом отдельном кристаллите платины или даже постоянной времени самописца. Возможно, таким образом, что степень синхронизации была еще выше. Переход в кинетическую область в работе [16] не исследовался, но во избежание неясности следует отметить, что поскольку переход в нее происходит при понижении температуры, то скорость диффузии при этом еще сильнее снижается. По этому в кинетической области диффузионный перенос вещества тем более не может обеспечить высокую степень синхронизации.

Таким образом, синхронизацию нельзя объяснить и одинаковостью состава газовой фазы. Но (как уже было упомянуто) в [15] показано, что ее нельзя объяснить и теплопроводностью через твердую фазу. Тогда чем ее объяснить? Видимо, дело в том, что энергия, выделяющаяся в процессе, быстро, каким-то неизвестным нам способом, передается от одного кристаллита к другому и помогает молекулам преодолевать энергетический барьер, причем происходит эта передача должна много быстрее, чем процессы на самом кристаллите. Тогда синхронизация будет обеспечена самой скоростью передачи энергии. Получается, таким образом, что явление

синхронизации колебаний скорости реакции служит одновременно доводом в пользу энергетического механизма и быстрой передачи энергии на макроскопические расстояния. Что касается величины расстояния, на которое передается энергия, то из опытов по каталитическому гидрированию твердых тел, она по крайней мере должна соответствовать размеру частиц угля или опилок древесины, а из опытов, приведенных в работе [15], даже быть значительно больше.

Но самого факта передачи энергии еще недостаточно для проявления дальнего действия катализатора. Ведь необходимо, чтобы реагирующая молекула имела в какой-то момент требуемую для реакции энергию, т. е. чтобы были моменты, когда энергия передается от энергетического центра молекуле. Поэтому вводится второе допущение, согласно которому система «энергетический центр катализатора — реагирующая молекула» является образованием, изолированным от окружающей среды (как бы отдельной «молекулой»), в которой возможна периодическая «перекачка» энергии между обеими его составляющими. Эта «перекачка» может быть связана, например, с явлением механической инерции.

Предположим, что процесс передачи энергии между энергетическим центром катализатора и реагирующими молекулами происходит не сам по себе, а действительно, связан с каким-то другим процессом, имеющим механическую инерцию. Этот другой процесс может включать перемещение в энергетическом центре ионов, атомов или атомных групп. Механическая инерция будет при этом играть ту же роль, что и инерция в обычном маятнике или индуктивность в колебательном контуре. А именно, она будет создавать условия для возникновения колебаний. Ведь система не только приближается к точке равновесия, но и проходит ее, а затем удаляется от нее. Поэтому в случае, если передача энергии в системе «реагирующая молекула — энергетический центр катализатора» сопровождается каким-то «инерционным» процессом, то в данной системе должны возникнуть колебания: энергия будет поочередно передаваться то молекуле, то энергетическому центру, т. е. энергия реагирующей молекулы будет то больше, то меньше, чем та, которая ей «полагалась» бы без катализатора. В одно из тех мгновений, когда она больше, и произойдет ее превращение в конечные продукты.

Рассмотренный механизм может действовать на достаточно больших расстояниях, он может действовать и при непосредственном контакте молекулы с катализатором. Нельзя исключить возможность того, что он широко распространен в каталитических процессах.

Список литературы

1. Сахаров Г. Д. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 549.
2. Робозев Н. И. // Там же. 1960. Т. 34. № 7. С. 1443.
3. Yokono T., Jyama S., Samada Y. et al. // Sekiyu Gakkaishi. 1984. V. 27. № 6. P. 512. (Chem. Abstr. 1985. V. 102. № 4. abstr. 28036).
4. Sausa R. C., Gupta A., White J. R. // Proc. Electrochem. Soc. 1988, 88–10 (Proc. Symp. Laser Processes Microelectron. Appl. 1987) P. 172. (Chem. Abstr. 1988. V. 109. № 8. abstr. 62013.)
5. Thomas R. R., Park J. M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 6. P. 1661.
6. Nakao Y., Kareyama K., Suda M. et al. // Jpn Kokai Tokkyo Koho J. P. 61, 227, 175 [86, 227, 175] (Cl C23 C18/18) 09 Oct. 1986. Appl. 85/68, 097; 30 Mar 1985. (Chem. Abstr. 1987. V. 106. № 20. abstr. P. 161081.)
7. Okubo R., Igarashi W. // Jpn Kokai Tokkyo Koho J. P. 63, 266, 075 [88 266, 075] (Cl C23c18/30) 02 Nov. 1988. Appl. 87/98, 666; 23 Apr. 1987. (Chem. Abstr. 1989. V. 111. № 16. abstr. P. 135 588).
8. Uemichi Y., Auame A., Kashiwaya Y., Kanoh H. // J. Chromatogr. 1983. V. 259. № 1. P. 69.
9. Uemichi Y., Makino Y., Kanazuka T. // J. Anal. and Appl. Pyrolysis. 1989. V. 14. P. 331.
10. Nambu H., Ishihara Y., Honma H. et al. // J. Chem. Soc. Japan. 1987. N. 4. P. 765. (Chem. Abstr. 1987. V. 106. № 26. abstr. 2 214545).
11. Asahi Chem. Ind. Co Ltd. Hydrogenation of diene rubbers // Jpn Kokai Tokkyo Koho J. P. 58, 05, 303 [83 05, 303] (ClCOF8/04) 12Jan. 1983, Appl. 81/101, 309; 01 Jul. 1981; Jpn Kokai Tokkyo Koho J. P. 58, 05, 304 [83 05, 304] (Cl CO 8F8/04) 12 Jan. 1983, Appl. 81/101, 310; 01 Jul. 1981. (Chem. Abstr. 1983. V. 99. abstr. P. 6744. P. 6745).
12. Hara H. Hydrogen — oxygen fuel cells // Jpn Kokai Tokkyo Koho J. P. 01 31, 350 [89 31, 350] (Cl H 01 M4/58) 01 Feb. 1989. Appl. 87/187, 835; 27 Jul. 1987. Chem. Abstr. 1989. V. 110. № 22. abstr. P. 196409.
13. Millet P., Pineri M. // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. № 2. P. 162.

14. Razon L. F., Schmitz R. A. // Catalysis Rev.-Sci. and Eng. 1986. V. 28. № 1. P. 89.
 15. Yentekakis J. V., Neophytides S., Vayenas C. G. // J. Catalysis. 1988. V. 111. № 1. P. 152.
 16. Keil W., Wicke E. // Ber. bunsengesellschaft für Chem. 1980. B. 84. № 4. S. 377.

Поступила в редакцию
 11.IX.1990

УДК 541.11

© 1991 г.

Маеврин А. А., Коробов М. В., Андреева Т. Э., Сидоров Л. Н.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ P_4O_{10}

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии определено сродство к электрону молекулы P_4O_{10} (313 ± 23 кДж/моль). С помощью ион-молекулярных равновесий определены парциальные давления компонентов насыщенного пара над $Ca(PO_3)_2$.

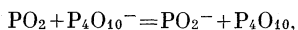
Термодинамические свойства газообразного декаоксида тетрафосфора (P_4O_{10}) хорошо известны [1]. Однако такая важная характеристика этого соединения, как сродство к электрону (EA), до сих пор не определена. Можно было ожидать, что молекула P_4O_{10} , в которую входят 10 атомов кислорода — элемента с высокой электроотрицательностью, обладает и высоким сродством к электрону, во всяком случае большим, чем молекулы PO_2 и PO_3 . Концепция авторов [2], проводящих квантово-механические расчеты для неорганических молекул с высоким значением EA , позволяла сделать подобное предположение.

Величина EA (P_4O_{10}) нами измерена методом ион-молекулярных равновесий [3]. Для получения в высокотемпературном паре молекул и ионов оксидов фосфора был использован метафосфат кальция, который при нагревании разлагается с выделением P_4O_{10} [4]. Метод ион-молекулярных равновесий дает возможность определить давление паров оксидов фосфора, слабо представленных в насыщенном паре над $Ca(PO_3)_2$.

Экспериментальная часть. Работа выполнена на масс-спектрометре МИ-1201 с использованием комбинированного ионного источника [3]. Источник позволяет измерять равновесные давления молекул и отрицательных ионов внутри эффузионной ячейки. Изучены равновесия в насыщенном паре над метафосфатом кальция. Препарат $Ca(PO_3)_2$ синтезирован на Химическом факультете МГУ, чистота его контролировалась рентгенофазовым анализом. Использована платиновая эффузионная ячейка с отношением площади эффузии к площади испарения $\sim 1 : 1000$. В интервале 1100–1270 К зарегистрированы отрицательные ионы со следующими значениями m/e : 63, 79, 205, 221, 284, 347, 363; они интерпретированы как PO_2^- , PO_3^- , $P_3O_7^-$, $P_3O_8^-$, $P_4O_{10}^-$, $P_5O_{12}^-$, $P_5O_{13}^-$. Соотношения интенсивностей при 1231,5 К для этих ионов приведены ниже:

Ион	PO_2^-	PO_3^-	$P_3O_7^-$	$P_3O_8^-$	$P_4O_{10}^-$	$P_5O_{12}^-$	$P_5O_{13}^-$
m/e	0,67	100	0,42	18	0,83	0,03	1,96

По III закону термодинамики была определена энтальпия реакции



$$\Delta_r H_0^\circ(1) = EA(P_4O_{10}) - EA(PO_2). \quad (1)$$

Константа равновесия реакции (1) получена из результатов масс-спектральных измерений по формуле:

$$K_p(1) = \frac{P_{PO_2^-} P_{P_4O_{10}}}{P_{P_4O_{10}^-} P_{PO_2}} = \frac{P_{P_4O_{10}}}{P_{PO_2}} \frac{I_{PO_2^-}}{I_{P_4O_{10}^-}} \frac{M_{PO_2}^{1/2}}{M_{P_4O_{10}}^{1/2}} \frac{\gamma_{P_4O_{10}^-}}{\gamma_{PO_2^-}}$$

Здесь p_i — парциальное давление нейтрального или заряженного компонента насыщенного пара, I_i — величина измеряемого сигнала отрицательного иона, M_i — молекулярная масса иона, γ_i — коэффициент вторичной электронной эмиссии умножителя для иона, пропорциональный для используемого типа умножителя $1/M_i^{1/2}$. Отношение $I_{P_4O_{10}^-}/I_{PO_2^-}$ измерялось непосредственно. Для вычисления отношения $p_{P_4O_{10}^-}/p_{PO_2^-}$ необходимо было определить давление PO_2 . Давление P_4O_{10} над чистым $Ca(PO_3)_2$ известно [4]. Присутствие в паре молекул деоксида тетрафосфора подтверждает регистрация ионов $P_4O_{10}^+$ в наших экспериментах. Экспериментальное измерение давления P_4O_{10} нами не проводилось.

Наличие в масс-спектре сигналов ионов PO_2^- и PO_3^- позволяет определить давление кислорода по формуле:

$$p_O = \frac{I_{PO_3^-}}{I_{PO_2^-}} K_p (2) \frac{M_{PO_3^-}^{1/2}}{M_{PO_2^-}^{1/2}} \frac{\gamma_{PO_2^-}}{\gamma_{PO_3^-}}$$

где $K_p(2)$ — константа равновесия реакции



Давление p_{PO_2} найдено по формуле:

$$p_{PO_2} = p_{P_4O_{10}} (p_O^2 K_p(3))^{1/4},$$

где $K_p(3)$ — константа равновесия реакции



рассчитывалась по данным [1].

Термодинамические функции P_4O_{10} , PO_2 , PO_2^- , необходимые для расчетов, взяты из [1], PO_3^- — из [5]. Функции отрицательного иона деоксида тетрафосфора были рассчитаны авторами с использованием молекулярных постоянных P_4O_{10} . Вырожденность основного электронного состояния была изменена с 1 на 2. Погрешность приведенного термодинамического потенциала, согласно нашим оценкам, составляет 4 Дж/моль·К при 1000 К. Экспериментальные данные и результаты расчетов констант равновесия (2) представлены в табл. 1. При расчете $EA(P_4O_{10}) = 313 \pm 22$ кДж/моль использовано $EA(PO_2) = 367 \pm 21$ кДж/моль [5]. Погрешность и энтальпия реакции рассчитаны по формулам, приведенным в [6], поэтому они могут немного отличаться от вычисленных обычным способом. В качестве погрешности принимался 95%-ный доверительный интервал, который вычислялся как произведение стандартного отклонения на коэффициент Стьюдента; в него входят ошибки термодинамических функций. Зная давления деоксида тетрафосфора и PO_2 , можно, пользуясь данными [1], вычислить давления других содержащих кислород и фосфор компонентов насыщенного пара, которые лежат ниже порога чувствительности прибора. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Обнаружение в насыщенном паре над системами, содержащими метафосфат кальция, отрицательных ионов $P_3O_7^-$, $P_3O_8^-$, $P_5O_{12}^-$, $P_5O_{13}^-$ дало возможность определить константы равновесий следующих реакций:



Поскольку трудно оценить термодинамические функции для сложных отрицательных ионов, энтальпии реакций (4) и (5) рассчитаны не были. Энтальпии реакций (6) и (7) вычислены в предположении нулевого изменения энтропии в ходе реакции. Константы равновесия реакций (4) и (5) над чистым метафосфатом кальция приведены в табл. 3, данные для реакций (6) и (7) для различных систем в табл. 4 и 5.

Реакции (4) и (5) позволяют определить термодинамическую активность деоксида тетрафосфора в различных соединениях. Нами оценена активность P_4O_{10} для мета- и пирофосфата кальция. Препарат пирофосфата кальция был получен на Химическом факультете МГУ. Результаты оценки приведены в табл. 6. Над ортофосфатом кальция (промышленный препарат) сложных ионов, содержащих кислород и фосфор, не обнаружено, что свидетельствует о крайне низкой активности P_4O_{10} в этом соединении.

Экспериментальные данные и величины энтальпий для реакции (1)

T, K	$\frac{I_{PO_2^-}}{I_{P_4O_{10}^-}}$	$\frac{I_{PO_3^-}}{I_{PO_2^-}}$	$p_0 \cdot 10^{16}$, атм	$\frac{PP_4O_{10}}{PPO_2}$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_0^\circ$, кДж/моль
1179,6	13,00	23,63	13,90	13,62	5,17	61,9
1196,9	3,49	54,32	72,00	24,22	4,43	55,5
1210,6	2,77	56,60	140,00	17,63	3,89	50,6
1229,6	3,56	51,01	297,00	16,19	4,04	53,0
1242,3	1,82	131,00	1320,00	25,18	3,82	51,2
1263,8	2,86	99,57	2500,00	19,61	4,02	54,2
					среднее	54,5±7,5

Таблица 2

Парциальные давления (атм) компонентов насыщенного пара над чистым $Ca(PO_3)_2$ при 1210,6 К

Соединение	$p \cdot 10^9$	Соединение	$p \cdot 10^9$
P_4O_{10}	1260	P_4O_9	160
PO_2	71,9	P_2O_4	9,3
P_2O_5	3,4	P_3O_6	1,6
P_4O_8	0,44	P_4O_7	$1,6 \cdot 10^{-3}$
P_2O_3	70	P_4O_6	$2,3 \cdot 10^{-9}$
PO	12	P	$8,1 \cdot 10^{-6}$
O	$9,5 \cdot 10^{-5}$	O_2	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Обсуждение результатов. Величины сродства к электрону оксидов ванадия и фосфора приведены ниже:

Молекула	VO_2	V_4O_{10}	PO_2	PO_3	P_4O_{10}
EA, кДж/моль	222±19	403±59	367±21	433±51	313±23

Из приведенных данных следует, что сродство к электрону молекулы P_4O_{10} меньше, чем EA(PO_2) и EA(PO_3). Для ванадия, элемента VB подгруппы периодической системы, наблюдается возрастание EA от VO_2 к V_4O_{10} . Экспериментальный результат (EA(PO_2) > EA(P_4O_{10})), представляется несомненным. В наших экспериментах мы непосредственно наблюдали, что $p_{PO_2^-} > p_{P_4O_{10}^-}$ в то время, как $p_{P_4O_{10}} \gg p_{PO_2}$, что и приводит к записанному выше неравенству.

Квантово-механические расчеты EA для оксидов ванадия и фосфора до сих пор не проводились. Пользуясь концепцией авторов [2], можно предположить, что в случае ванадия наличие d-электронов приводит к возникновению несвязывающей орбитали в ионе $V_4O_{10}^-$ с высоким потенциалом ионизации. В случае фосфора (d-электронов нет) подобная орбиталь у $P_4O_{10}^-$ отсутствует.

Результаты настоящей работы демонстрируют преимущества комбинированного ионного источника при изучении нейтральных компонентов пара. Если по стандартной методике [4] в насыщенном паре над $Ca(PO_3)_2$ обнаружена только молекула P_4O_{10} , то измерив давление кислорода методом ион-молекулярных равновесий (2), можно получить давления широкого набора соединений кислорода и фосфора (табл. 2). Известно, что динамический диапазон измерений вполне позволял автору [4] зарегистрировать PO_2 , однако, тот факт, что основным компонентом пара — молекула P_4O_{10} — так же, как и PO_2 , образует при ионизации ионы PO_2^+ и PO^+ , воспрепятствовал обнаружению диоксида фосфора.

Как видно из табл. 2, давление P_4O_9 должно быть всего в 8 раз меньше, чем давление P_4O_{10} . Поскольку по данным [7], основным ионом в масс-спектре P_4O_9 является $P_4O_9^+$, остается неясным, почему молекула P_4O_9 не наблюдалась автором

Таблица 3

Экспериментальные данные и величины констант равновесий реакций
(4) и (5) над чистым $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

T, K	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_{12}^-}}{I_{\text{PO}_3^-}}$	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_{13}^-}}{I_{\text{PO}_3^-}}$	$p_{\text{P}_4\text{O}_{10}} \cdot 10^7, \text{ атм}$	$\ln K_p$ (4)	$\ln K_p$ (5)
1179,6	0,0126	0,0263	5,67	12,5	11,5
1196,9	0,0171	0,0296	8,94	10,7	11,9
1210,6	0,0264	0,0483	12,6	10,7	11,4
1229,6	0,0261	0,0540	20,4	10,2	10,9
1242,3	—	0,0527	27,7	—	10,6
1263,8	0,1787	—	46,1	11,3	—

Таблица 4

Экспериментальные данные и величины энтальпий реакции (6)

T, K	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_8^-}}{I_{\text{PO}_3^-}}$	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_7^-}}{I_{\text{PO}_2^-}}$	$-\ln K_p$	$\Delta_r H_r^\circ,$ кДж/моль	T, K	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_8^-}}{I_{\text{PO}_3^-}}$	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_7^-}}{I_{\text{PO}_2^-}}$	$-\ln K_p$	$\Delta_r H_r^\circ,$ кДж/моль
1220,6	0,048	0,170	1,34	13,6	1231,4	1,180	0,625	1,32	13,5
1137,9	0,068	0,219	1,25	11,8	1230,5	0,106	0,392	1,39	14,2
1106,9	0,050	0,053	0,13	1,2	1098,7	0,188	0,398	0,68	6,2
1076,0	0,040	0,041	0,10	0,9	1150,9	0,191	0,443	0,91	8,7
1076,0	1,092	2,394	0,86	7,7	1229,6	0,141	0,295	0,81	8,3
1162,0	0,144	0,140	0,05	0,5	1242,3	0,361	0,780	0,86	8,8
1179,5	0,156	0,381	0,97	9,5	1263,8	0,585	1,034	0,65	6,9
1186,8	0,201	0,479	1,09	10,8					среднее 8,2±4,3

Таблица 5

Экспериментальные данные и величины энтальпий реакции (7)

T, K	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_{12}^-}}{I_{\text{PO}_2^-}}$	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_{13}^-}}{I_{\text{PO}_3^-}}$	$\ln K_p$	$-\Delta_r H_r^\circ,$ кДж/моль
1196,9	0,017	0,030	0,47	4,7
1210,6	0,026	0,048	0,52	5,2
1229,6	0,026	0,054	0,73	7,5
			среднее	5,8±3,4

Таблица 6

Термодинамическая активность P_4O_{10} в $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Вещество	T, K	$\frac{I_{\text{P}_3\text{O}_{13}^-}}{I_{\text{PO}_3^-}}$	$p_{\text{P}_4\text{O}_{10}} \cdot 10^7,$ атм	$\ln K_p$ (5)	$a(\text{P}_4\text{O}_{10})$
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	1196,9	0,0296	8,94	11,85	$3,7 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1194,6	0,0003	0,09	~11,85	$3,6 \cdot 10^{-11}$

[4] в насыщенном паре над $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. По-видимому, данные [5] по равновесию (2) и результаты [7] по устойчивости P_4O_9 не согласуются.

Представляет интерес рассмотрение энергий Гиббса реакций (6) и (7), рассчитанных в предположении $\Delta\Phi_T^\circ=0$. Очевидно, что значение ΔG_T° (6) представляет собой разность ΔG_T° для реакций



а величина ΔG_T° (7) – разность ΔG_T° для реакций (4) и (5).

В работе [8] на примере многоатомных фторидных ионов показано, что абсолютная величина энергии Гиббса для реакции $\text{A} + \text{B}^- = \text{AB}^-$ при фиксированном А растет для ряда отрицательных ионов B^- по мере уменьшения сродства к электрону В («основность» B^- увеличивается с уменьшением $EA(\text{B})$). Подобный результат получен и для рядов органических анионов [9]. Поскольку $EA(\text{PO}_3) > EA(\text{PO}_2)$, то должны выполняться неравенства $|\Delta G_T^\circ(4)| > |\Delta G_T^\circ(5)|$, $|\Delta G_T^\circ(9)| > |\Delta G_T^\circ(8)|$. Для реакций (8) и (9) неравенство соблюдается, для реакций (4) и (5) – нет. Реакции (4) и (5) – первый известный авторам настоящей работы пример простой корреляции между основностью B^- и сродством к электрону В. По данным авторов [5] для реакций



неравенство $|\Delta G_T^\circ(10)| > |\Delta G_T^\circ(11)|$ выполняется.

Список литературы

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. I. Кн. 1, 2.
2. Гуцев Г. Л., Болдарев А. И. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 25. № 5. С. 16.
3. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
4. Лопатин С. И. Термическая диссоциация фосфатов щелочно-земельных металлов и магния по данным высокотемпературной масс-спектрометрии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1990.
5. Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н. и др. // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 1. С. 62.
6. Рудный Е. Б. // Тез. докл. V Всесоюз. шк. 1985. Новосибирск, 1985. Ч. I. С. 105–109.
7. Миенow D. W., Vu O. M., Margrave J. L. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 3459.
8. Kebarle P., Chowding S. // Chem. Rev. 1987. V. 87. N 3. P. 513.
9. Коробов М. В., Чилингаров Н. С., Кузнецов С. В. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 4. С. 345.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
8.I.1991

Мартынюк М. М.

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Рассмотрено трехпараметрическое уравнение состояния, полученное на основе уравнения Ван-дер-Ваальса путем введения обобщенного выражения для внутреннего (молекулярного) давления; его анализ приводит к однопараметрическому закону соответственных состояний. В качестве параметра термодинамического подобия использована приведенная плотность конденсированной фазы при абсолютном нуле.

Рассмотрим термическое уравнение состояния однокомпонентного вещества

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n}, \quad (1)$$

которое отличается от уравнения Ван-дер-Ваальса обобщенным выражением для внутреннего давления. В нем a , b , n – постоянные; при $n=2$ уравнение (1) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

Согласно (1), параметр b равен молярному объему V_0 конденсированной фазы при $T=0$, $p=0$. Энергия связи между молекулами, равная теплоте сублимации конденсированной фазы при $T=0$, в соответствии с (1), определяется выражением

$$\Lambda_0 = \int_{V_0}^{\infty} \frac{a}{V^n} = \frac{1}{n-1} \frac{a}{V_0^{n-1}},$$

откуда

$$a = (n-1)\Lambda_0 V_0^{n-1}. \quad (2)$$

Дифференцируя (1) дважды по V и используя условия $(\partial p/\partial V)_T=0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T=0$ для критической точки T_c , p_c , V_c , получим выражение для параметра n , определяющего характер межмолекулярного притяжения

$$n = (\delta_0 + 1)/(\delta_0 - 1), \quad (3)$$

где $\delta_0 = V_c/V_0 = D_0/D_c = (n+1)/(n-1)$, δ_0 – приведенная плотность конденсированной фазы при $T=0$, $p=0$; D_c – критическая плотность; D_0 – плотность, полученная экстраполяцией температурной зависимости плотности жидкости на линии насыщения к абсолютному нулю.

Из этих же условий следуют выражения для критической температуры

$$T_c = \frac{4\Lambda_0}{R} \frac{n(n-1)^n}{(n+1)^{n+1}} = \frac{2\Lambda_0}{R} \frac{\delta_0 + 1}{\delta_0^{n+1}}, \quad (4)$$

критического давления

$$p_c = \frac{\Lambda_0}{V_0} \frac{(n-1)^{n+2}}{(n+1)^{n+1}} = \frac{2\Lambda_0}{V_0} \frac{1}{\delta_0^{n+1}(\delta_0-1)}, \quad (5)$$

критического фактора

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{n^2-1}{4n} = \frac{\delta_0}{\delta_0^2-1} \quad (6)$$

и параметра

$$a = \frac{(n+1)^2}{4n} RT_c V_c^{n-1} = \frac{\delta_0^2}{\delta_0^2-1} RT_c V_c^{n-1}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (1) и обозначая через $\tau = T/T_c$, $\pi = p/p_c$, $\varphi = V/V_c$, уравнение (1) преобразуем в однопараметрическое приведенное уравнение состояния с параметром n

$$\pi = \frac{4n}{n^2-1} \frac{\tau}{\varphi - (n^2-1)} - \frac{n+1}{n-1} \frac{1}{\varphi^n} \quad (8)$$

или с параметром δ_0

$$\pi = \frac{\delta_0^2-1}{\delta_0} \frac{\tau}{\varphi-1/\delta_0} - \frac{\delta_0}{\varphi^n}, \quad (8a)$$

где n выражается через δ_0 , согласно (3).

Таким образом, введение параметра n в уравнение Ван-дер-Ваальса приводит к однопараметрическому закону соответственных состояний. Согласно (8), термодинамически подобными являются вещества с одинаковым значением параметра n . В качестве параметра подобия вместо n можно использовать параметр δ_0 или Z_c . В таблице приведены значения этих параметров для различных веществ: δ_0 — значения, по-

Вещество	δ_0	n	Z_c
Аргон	3,83	1,71	0,280
Ртуть	2,86	2,08	0,398
Цезий	4,72	1,54	0,212
Флюид Ван-дер-Ваальса	3	2	0,375

лученные в [1] на основе экспериментальных данных для плотности, а также значения n и Z_c , рассчитанные по формулам (3) и (6).

Список литературы

1. Мартынюк М. М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 1896.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы
Москва

Поступила в редакцию
24.IX.1990

ДИСКУССИИ

УДК 541.183.5

© 1991 г.

Серпинский В. В., Якубов Т. С.

ЧТО ЖЕ ТАКОЕ ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР?

Подвергнуты критическому, но конструктивному анализу физические идеи и концепции, на которых основана адсорбционная теория объемного заполнения микропор. Показано, что в ее основе лежит факт термодинамической неинертности микропористого сорбента, делающий адсорбционную систему сорбент – адсорбированный флюид однофазной. Дана классификация адсорбционных систем как дисперсных систем, которая хорошо коррелирует с классификацией коллоидной химии.

В ряду всех известных теорий физической адсорбции научная концепция, известная под названием «Теория объемного заполнения микропор» (ТОЗМ), занимает исключительное место благодаря тому, что рассматривает адсорбционный процесс не связанным с той или иной упрощенной, идеализированной моделью явления. Напротив, она претендует на то, что позволяет с весьма неплохой точностью количественно описывать (и предсказывать!) параметры адсорбционных равновесий в очень широких интервалах изменения этих параметров для любого реального микропористого адсорбента. Мало того, константы (параметры), входящие в уравнения теории, оказываются имеющими ясный физический смысл, связанный, как правило, с пористой структурой адсорбента.

Примеров успешного применения теории объемного заполнения микропор, в частности для инженерных расчетов адсорбционных равновесий, можно привести великое множество. Мы не будем этого делать, а сразу сформулируем вопрос, ответ на который попытаемся дать в настоящей работе. В чем же заключается основной физический смысл данной концепции? Какие общие физические идеи составляют ее фундамент?

Теория объемного заполнения микропор столько раз излагалась в огромном числе работ, что, казалось бы, ответ на поставленные вопросы не должен вызывать никаких затруднений. Покажем, что это не так.

Обычно изложение ТОЗМ начинают с определения понятия «микропора». При этом определении, во-первых, полностью игнорируется указанное еще Л. В. Радушкевичем принципиальное затруднение, связанное с необходимостью выделения в поровом пространстве отдельной, индивидуальной микропоры. Во-вторых, понятие «микропора» определяется чисто геометрически, как часть порового пространства, имеющая линейные размеры в интервале от 0,4 до 2 нм. Такое определение не конструктивно, так как из него никак не вытекает, что адсорбция в таких порах будет характеризоваться какими-то, только этим порам присущими особенностями.

Вместе с тем уже двадцать лет тому назад было предложено [1] альтернативное определение понятия «микропористый адсорбент», в основе которого не геометрические, а энергетические признаки. Микропористым адсорбентом с этой точки зрения следует называть такое пористое тело, в поровом пространстве которого нет ни одной точки со значением адсорбционного потенциала (в смысле Ленгмюра и Поляни), настолько малым, чтобы адсорбцией в ней можно было пренебречь. В сочетании с современной теорией межмолекулярных сил такое определение приво-

дит, конечно, к тем же геометрическим характеристикам порового пространства, что и традиционное «геометрическое» определение микропор. Громадное преимущество «энергетического» определения состоит в том, что в нем явно содержится указание на основную особенность адсорбции в микропорах. В них весь объем порового пространства есть объем эффективно действующего адсорбционного поля.

Энергетическое определение микропор целесообразно дополнить еще одним признаком, глубокий термодинамический смысл которого будет ясен из дальнейшего: ни в одной точке твердой матрицы микропористого адсорбента (в его «скелете») нельзя пренебречь влиянием сил взаимодействия атомов твердого тела с атомами адсорбированного (находящегося в поровом пространстве) флюида. Другими словами, химический потенциал микропористого адсорбента изменяется при адсорбции флюида или иначе: микропористый адсорбент термодинамически не инертен при физической адсорбции.

Вторым исходным положением ТОЗМ обычно считают теоретически и экспериментально установленное повышение энергии адсорбции на микропористом адсорбенте по сравнению с адсорбцией на «открытой» поверхности той же химической природы. Это утверждение, непосредственно вытекающее из расчетов Де Бура и Кюстерса [2], подтвержденное прекрасными экспериментами А. В. Киселева и А. А. Исрикияна [3], не вызывает, конечно, никаких сомнений. Следует, однако, подчеркнуть, что при традиционном изложении ТОЗМ никак не вытекает, никак не связывается с фактом повышения энергии адсорбции в микропорах. Только, приняв энергетическое определение понятия «микропористый адсорбент», можно понять, почему в порах указанных геометрических размеров повышение адсорбционных потенциалов приводит к специфическим особенностям физической адсорбции флюидов. Можно поэтому только сожалеть, что энергетическое определение микропор при традиционном изложении даже не критикуется, а просто игнорируется.

Третьей основой ТОЗМ обычно называют заимствованное у Поляни утверждение о температурной инвариантности так называемой характеристической кривой адсорбции. Это чисто эмпирическое утверждение само по себе не может, конечно, рассматриваться как основа теории. Тем более, что оно часто неверно интерпретируется. В самом деле, как известно, характеристической кривой называется зависимость функции $A = RT \ln(p_s/p)$ (у Поляни: $A = RT \ln(p/p_s)$) от $\theta = a/a_s$, где a и a_s — величины адсорбции при p и p_s соответственно. В потенциальной теории Поляни функция A интерпретировалась как адсорбционный потенциал. При традиционном изложении основ ТОЗМ функцию A часто называют «максимальной мольной работой адсорбции». Но ведь «работа адсорбции» — это то же самое, что «работа адсорбционных сил», т. е. адсорбционный потенциал.

Другими словами, интерпретируя функцию A как максимальную работу адсорбции, мы стираем всякую грань между потенциальной теорией и ТОЗМ, в то время как фактически — это совершенно различные взаимно исключающие друг друга теории физической адсорбции. Различие сконцентрировано в том физическом значении, которое придается в двух теориях величине p_s — давлению насыщенного пара адсорбтива. По Поляни — это фактическое давление адсорбтива на той эквипотенциальной поверхности, которая ограничивает адсорбционный слой. Согласно ТОЗМ — это давление адсорбтива над его произвольно выбранным стандартным состоянием, т. е. A — это разность химических потенциалов адсорбтива в двух состояниях: адсорбированном в микропорах и в стандартном, в качестве которого избрано состояние сжиженного адсорбтива при данной температуре.

Мы переходим к последнему, часто приводимому положению о фундаментальных теоретических основах ТОЗМ — о знаменитом уравнении изотермы адсорбции, хорошо известном под названием уравнения Дубинина — Радушкевича. При традиционном изложении ТОЗМ именно это уравнение считается основой теории. Можно показать, однако, что такое утверждение некорректно, по меньшей мере, по трем причинам.

Во-первых, нельзя, конечно, рассматривать чисто эмпирическое уравнение как теоретическую основу научной концепции. А ведь уравнение Дубинина — Радушкевича, как бы удачно оно не описывало во многих случаях экспериментальные данные, к сожалению, было и остается чисто эмпирическим. Это утверждение равно относится и к множеству предложенных его модификаций и обобщений.

Во-вторых, совершенно неясно, какая внутренняя связь имеется между уравнением Дубинина — Радушкевича и спецификой адсорбционных явлений именно в микропористых адсорбентах. Мало того, после известных работ Хобсона [4] об адсорбции на стеклах при ультранизких давлениях и недавних работ В. А. Бакаева [5] по моделированию физической адсорбции на неоднородных поверхностях стало очевидным, что уравнение Дубинина — Радушкевича в равной степени может служить хорошей интерполяционной формулой для описания адсорбции как в микропорах, так и на открытых поверхностях.

В-третьих, следует отметить, что в случае, когда, казалось бы, адсорбент является особенно типичным примером микропористого адсорбента, а именно в случае синтетических цеолитов (типа А и X), уравнение Дубинина – Радушкевича вообще плохо соответствует экспериментальным данным. Сводить же ТОЗМ только к адсорбции на активных углях нам представляется совершенно неправильным. Эта теория является гораздо более универсальной и фундаментальной, но уравнение Дубинина – Радушкевича не составляет неотъемлемого фундамента ТОЗМ.

В связи с рассматриваемым уравнением необходимо сделать еще одно замечание. Существуют две точки зрения на его смысл: или оно – только уравнение изотермы, от которого нельзя требовать передачи температурной зависимости адсорбции, или – термическое (в смысле Гюккеля) уравнение, т. е. описывающее температурную зависимость. В первом случае термодинамика не накладывает серьезных ограничений на значения его параметров, во втором – уравнение совместимо с общими законами термодинамики только при определенных температурных зависимостях его параметров (в частности, параметры E и n могут оба не зависеть от температуры, т. е. может соблюдаться температурная инвариантность характеристической кривой, но только в некоторых адсорбционных системах).

До сих пор мы обсуждали вопрос, поставленный в заголовке настоящей работы, главным образом с критической точки зрения. Изложенные соображения позволяют, как нам представляется, утверждать, что традиционное обоснование ТОЗМ не может считаться удовлетворительным. Поэтому мы снова повторяем тот же вопрос: что же такое теория объемного заполнения микропор? Ответ на него мы найдем в общих термодинамических рассуждениях, вытекающих из приведенного выше энергетического определения понятия «микропористый адсорбент».

Из этого определения с неизбежностью вытекает, что поровое пространство в микропористом адсорбенте должно в общем случае иметь весьма сложную геометрическую структуру. Нет, конечно, никакой возможности, да и никакой необходимости всегда представлять себе эту структуру (синтетические цеолиты – счастливое исключение). Однако всегда можно мысленно разбить весь суммарный объем микропор на очень малые (в соответствии с определением) подобласти, которые, пользуясь удачным выражением В. А. Бакаева, можно назвать «квазинезависимыми» объемами порового пространства или элементарными объемами адсорбционного поля.

Приняв такую модель, можно, не теряя общности, утверждать, что в таком элементарном объеме (для краткости в микропоре) всегда содержится лишь очень небольшое число N «адсорбированных» молекул. Вообще говоря $0 \leq N \leq 10$ (конечно, на точном значении верхней границы настаивать нельзя).

Вспомним теперь, что одно из основных термодинамических понятий – «фаза» является макроскопическим. Согласно общепринятому определению, фаза – физически различимая, макроскопически однородная, с фиксированным или переменным составом часть системы, отделенная от остальной ее части поверхностью раздела, при переходе через которую хотя бы некоторые интенсивные свойства фазы должны изменяться скачком. Таким образом, коллектив из N молекул, где N удовлетворяет приведенному неравенству, не образует отдельной фазы.

Термодинамическая инертность микропористого сорбента неизбежно приводит нас к утверждению, что и микропористое твердое тело и n -компонентный адсорбирующий флюид, являющиеся фазами, когда их рассматривают в отдельности, перестают быть таковыми после процесса сорбции, образуя в результате единую $(n+1)$ -компонентную фазу. Именно в этом термодинамическом утверждении и заключена физическая основа ТОЗМ.

Приняв в качестве основного постулата ТОЗМ утверждение об однофазности рассматриваемой адсорбционной системы, нетрудно изложить эти идеи на формальном термодинамическом языке [6, 7].

Из фундаментального уравнения Гиббса, вводя функцию Φ , равную (по определению) $s\lambda - (\mu_\alpha - \mu_\alpha^0)$, легко получить, что при адсорбции на «открытой» поверхности

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\mu} \Gamma d\mu = RT \int_0^f \Gamma d \ln f = s\pi, \quad (1)$$

а при адсорбции на микропористом адсорбенте (когда отсутствует поверхность раздела фаз адсорбент – адсорбат)

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\mu} a d\mu = RT \int_0^f a d \ln f = \mu_\alpha^0 - \mu_\alpha \quad (2)$$

(s — площадь поверхности адсорбента, π — двумерное давление в адсорбционном слое, μ — химический потенциал адсорбата, μ_α и μ_α° — химический потенциал адсорбента при равновесии с газовой фазой, летучесть которой равна f , и в вакууме, a и Γ — величина адсорбции, понимаемая как полное содержание, и как избыток).

Очевидно, что (1) эквивалентно адсорбционному уравнению Гиббса, а (2) — основному уравнению теории растворов — уравнению Гиббса — Дюгема. Вот к каким далеко идущим последствиям приводит утверждение, что фундаментальным постулатом ТОЗМ является положение об однофазности системы «микропористый адсорбент — сорбированный флюид». Следует обратить особое внимание на то, что мы употребили термин «сорбированный» вместо «адсорбированный». В самом деле, из уравнений (5) и (6) следует, что сорбция на непористых и микропористых адсорбентах принципиально различна. В первом случае адсорбент инертен; его роль состоит только в создании адсорбционного поля; флюид адсорбирован; он образует особую фазу; справедлива гиббсова термодинамика адсорбции. Во втором случае адсорбент и флюид термодинамически равноправны; они являются компонентами однофазного раствора; флюид абсорбирован; справедлива термодинамика растворов. Строго говоря, флюид не адсорбируется, а растворяется в сорбенте, и, если настаивать на большой точности терминологии, то поглощение флюида микропористым сорбентом — не адсорбция, а абсорбция.

Хотя идея о двух термодинамических формализмах для описания адсорбционных явлений была высказана еще Хиллом в пятидесятых годах [7], наша точка зрения по этому вопросу в корне отлична. По Хиллу существуют два равноправных термодинамических языка, на которых можно обсуждать проблемы адсорбционных равновесий; каким языком следует пользоваться — вопрос удобства или вкуса. С нашей точки зрения, в природе реализуются два совершенно различных адсорбционных явления — адсорбция на открытых поверхностях и адсорбция на микропористых адсорбентах. Каждое из них требует своего адекватного языка. В первом случае поглощение флюида твердым телом следует трактовать на языке термодинамики адсорбции, во втором — на языке термодинамики растворов. И дело здесь совсем не в «удобстве» или «вкусе», а в том, что во втором случае фактически происходит растворение флюида в микропористом сорбенте, т. е. абсорбция.

Применив для системы микропористый адсорбент — однокомпонентный флюид термин «раствор», естественно поставить вопрос о типе раствора. Хотя можно было бы ограничиться утверждением, что это — «раствор *suī generis*» (раствор особого рода), но целесообразно указать, что в учении о растворах рассматриваются близкие аналоги таких «адсорбционных растворов», а именно твердые растворы внедрения с ограниченной растворимостью компонентов (аналогами таких адсорбционных растворов могут считаться и так называемые растворы вычитания).

Систему пористый (не обязательно микропористый) адсорбент — флюид можно рассматривать как пример дисперсной системы, в которой роль дисперсионной среды играет твердое тело, а дисперсионной фазы — сорбированный в порах флюид. Свойства такой системы должны существенно зависеть от степени дисперсности, которая, очевидно, определяется размерами пор. Разделим, несколько условно, все подобные системы на четыре класса по признаку линейного размера пор R (при этом линейный размер будет характеризовать отношением размера поры к размеру небольших молекул сорбируемых молекул флюида ($r \approx 0,1 \div 0,5$ нм)):

- 1) губчатое твердое тело с макроскопическими пустотами (порами): $R \geq 10^3 r$,
- 2) макропористое твердое тело: $R \approx 10^{2+3} r$,
- 3) мезопористое твердое тело: $R \approx 10^{1+2} r$,
- 4) микропористое твердое тело: $R \approx r$.

Легко видеть, что эта классификация хорошо коррелирует с классификацией «обычных» дисперсных систем, принятой в коллоидной химии:

- 1) грубая суспензия: $R \geq 10^3 r$,
- 2) тонкая суспензия: $R \approx 10^{2+3} r$,
- 3) коллоидный раствор: $R \approx 10^{1+2} r$,
- 4) истинный (молекулярный) раствор: $R \approx r$.

Корреляция, обнаруживаемая по классификации, четко прослеживается. Ей соответствуют следующие важнейшие термодинамические признаки:

- 1) две макроскопические фазы (влияние величины поверхности раздела фаз на свойства системы пренебрежимо мало);
- 2) две фазы (свойства системы начинают зависеть от величины поверхности раздела фаз);
- 3) две фазы (все свойства системы зависят от величины поверхности раздела фаз);
- 4) однофазная система (поверхность раздела фаз отсутствует).

Таким образом, специфическая особенность сорбции флюида микропористым адсорбентом — это образование однофазной системы, а ТОЗМ, по существу, описывает сорбцию в таких системах.

Список литературы

1. *Bering B. P., Zukovskaja E. G., Rachmukov B. Ch., Serpinski V. V.* // *Z. Chemie.* 1969. В. 9. S. 13.
2. *de Boer J. N., Custers J. F. N.* // *Z. phys. Chem.* 1934. В. 25.
3. *Isirikyan A. A., Kiselev A. V.* // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 65. P. 601.
4. *Hobson J. P.* // *Ibid.* 1969. V. 73. P. 2720.
5. *Бакаев В. А.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369.
6. *Беринг Б. П., Майерс А. Л., Серпинский В. В.* // Там же. 1970. Т. 193. С. 119.
7. *Серпинский В. В., Якубов Т. С.* // Адсорбция в микропорах // Тр. V конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1983. С. 46.
8. *Hill T. L.* // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. P. 246.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила в редакцию
12.I.1989

РЕЦЕНЗИИ

© 1991 г.

Рецензия на книгу Н. М. Эмануэля, Г. Е. Заикова, В. А. Крицмана «ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ. ИСТОРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ». М.: Наука, 1989. 335 с.

Ценные реакции — один из интереснейших классов химических превращений — оказались чрезвычайно распространенными. Учение о цепных процессах, одним из признанных авторов которого был всемирно известный советский ученый Н. Н. Семенов, сыграло выдающуюся роль в становлении представлений химической динамики в XX в. Полная драматизма история развития идей о цепных реакциях заслуживает специального рассмотрения, в связи с чем рецензируемая книга представляет несомненный интерес. Читатель, интересующийся механизмом химических превращений, найдет в ней много полезного для углубления своих знаний и для лучшего понимания диалектики развития представлений в одной из важнейших областей науки.

Книга включает четыре главы. В первой рассматриваются предпосылки теории цепных реакций, вторая и третья — посвящены открытию и разработке теории соответственно неразветвленных и разветвленных цепных реакций, четвертая — описывает развитие теории цепных реакций в настоящее время.

Оправдано большое внимание авторов к работе советских исследователей, особенно к школе Н. Н. Семенова, которая внесла основополагающий вклад в развитие этой области.

Недостатки книги довольно очевидны. Прежде всего, авторы не смогли избежать диспропорций в изложении материала. В результате в книге содержится довольно много не слишком для нее обязательного: например, в главе 1, где подробно излагается история развития химических представлений (начиная с XVII столетия), часто имеющих довольно косвенное отношение к цепным реакциям, авторы отводят 50 стр. текста. В то же время в книге вообще не упомянуты цепные реакции, инициированные переносом электрона, которые в последние десятилетия стали, вероятно, наиболее значительной областью приложения цепной теории. В книге не проведено четкого разграничения между цепными и каталитическими реакциями, что впрочем характерно для современной литературы. Поэтому включение в число цепных реакций ряда процессов нерадикального типа с участием соединенных переходных металлов (стр. 230–237) представляется спорным. Ряд утверждений авторов вызывает недоумение. Например, на стр. 237 авторы пишут: «В настоящее время ученые многих стран находят все новые примеры (число их быстро растет) нерадикальных, ионных и молекулярных цепных реакций». Не подтвержденные примерами, эта фраза «повисает в воздухе», вызывая большие сомнения, особенно в отношении «молекулярных цепных» реакций. Если под молекулярными понимать (как обычно) реакции, не включающие промежуточных активных частиц (атомов, радикалов, ионов и т. д.), то они в принципе не могут быть цепными.

Хотелось бы отметить, что авторы (Г. Е. Заиков и В. А. Крицман) должны были бы оговорить в предисловии, что некоторые разделы, в частности, посвященные академику Н. М. Эмануэлю, к сожалению, недавно скончавшемуся, и его работам, они писали уже в отсутствие своего соавтора.

Следует полагать, что в значительной степени отмеченные недостатки связаны с тем, что рецензируемая книга — первый опыт исторического обзора представлений о цепных реакциях. Учитывая бурное развитие этой области, особенно в последнее время, авторы должны, очевидно, готовить второе издание книги, где они смогут избежать недостатков первого издания.

А. Е. Шилов

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ V ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ «РАДИАЦИОННЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ»

Фоторадиационные процессы

<i>Пацера С. В., Плаченов Б. Т.</i> Первичные продукты радиолиза монокристаллов галогенидов серебра	1441
<i>Плаченов А. Б., Плаченов Б. Т., Смирнова И. И., Котов Г. В.</i> Особенности фото-стимулированного разложения пленки поливинилового спирт — $H[AuCl_4]$ на границе зоны экспонирования (эффект окантовки)	1447
<i>Аракелян В. С.</i> Сенсibilизация галогенмедных фотографических эмульсий тиосульфатным комплексом серебра	1454
<i>Власов А. П., Суровой Э. П.</i> Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид галлия — алюминий в поле излучения	1465
<i>Гузенко А. Ф., Колесников Л. В.</i> Адсорбция модификаторов на поверхности микрокристаллов $AgBr$	1470
<i>Диамант Г. М., Колбасов С. В.</i> Влияние фотохимической реакции в азиде серебра на фотопроводимость и фотолюминесценцию	1475
<i>Ерошкин В. И., Фокин Е. П., Волков А. И., Андреева Т. А., Клименко Л. С., Долгих Ю. К., Симоненко А. Ф.</i> Сравнительное изучение фотохромных свойств 1-арилноксантахинонов в полимерных пленках	1479
<i>Резников В. А., Кезва Т. Э., Каргужанский А. Л.</i> Фотойндукцированные структурные изменения и формирование металлической фазы в иодиде серебра	1485
<i>Лагашев А. Н., Волошина Т. В., Каплун Л. Я., Клявов В. Г., Кушнин М. А., Малая Л. Я., Марков А. В., Силаев Е. А.</i> Фотохимически активные поверхностные центры галогенсеребряных микрокристаллов	1491
<i>Милешин И. В., Колесников Л. В., Федоров Г. М.</i> Энергетические характеристики гетероконтактов на основе галогенидов серебра	1498
<i>Шандаков С. Д., Москинов В. А.</i> Исследование превращений в светочувствительных системах по каталитической активности продуктов фотолиза	1504

Радиолиз твердого тела и гетерогенных систем

<i>Невострцев В. А., Пах В. Х., Баннов С. И.</i> Передача заряда по кристаллической решетке нитратов натрия и калия	1508
<i>Головей А. Д., Семенов С. В., Подгорнова Т. В., Сафонов Ю. Н., Исаенко Л. И.</i> Особенности радиационно-химического разложения монокристаллов $\alpha-LiIO_3$ в широком интервале поглощенных доз	1511
<i>Пугачев В. М., Халиуллин Р. Ш., Хисамов Б. А.</i> Получение и фотолиз твердых растворов и двойных солей перхлоратов щелочных металлов	1517
<i>Рябых С. М., Холодковская Н. В.</i> Расслоение на реакционные зоны кристаллов инициирующих взрывчатых веществ в поле излучения	1522
<i>Попов Ю. С., Дзюбенко Ф. А.</i> Рекомбинационно-излучательные и эмиссионные процессы при радиолизе нитратов и хлоратов натрия, калия	1529
<i>Френкель Т. Ю.</i> Электронная структура ионов ступени на (001) поверхности MgO	1534
<i>Куриленко Л. Н., Саунин Е. И., Громов В. В.</i> Центры коллоидного лития в Li_2MoO_4 и Li_2WO_4	1541
<i>Суровой Э. П., Захаров Ю. А., Грибанова Т. И., Власов А. П.</i> Термостимулированное газовыделение из фоточувствительных систем азид галлия — металл	1547
<i>Каргужанский А. Л., Кудряшова Л. К., Резников В. А., Бармасов А. В.</i> Перекристаллизация в твердой фазе под действием света	1552
<i>Минеев С. М., Захарова Л. В., Минаева Г. Г.</i> Воздействие сильного электрического поля на радиационные процессы разрушения и коагуляции электронных центров в нитевидных щелочно-галогенных кристаллах	1558
<i>Говорков А. Т., Волхонская Л. И., Баннова Е. А.</i> Радиолиз полимерных нитроэфиров	1562
<i>Кузнецов В. Н., Лисаченко А. А.</i> Спектральные проявления собственных дефектов широкозонных оксидов в фотостимулированных поверхностных реакциях	1568

<i>Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Замираев К. И.</i> Процессы туннельной гибели радиационных дефектов в высокодисперсных диэлектрических оксидах	1575
<i>Танашев Ю. Ю., Прокопьев С. И., Аристов Ю. И., Пармон В. Н.</i> Эндотермические каталитические реакции в поле излучения ускорителя электронов	1592
<i>Иванов Ф. И., Урбан Н. А.</i> Влияние электрического рельефа поверхности на закономерности фотоиндуцируемых превращений в нитевидных кристаллах азида свинца	1598

Радиационно-стимулированные адсорбционные явления

<i>Александров А. Б., Бычков А. Ю., Валь А. И., Петрик Н. Г., Седов В. М.</i> Радиоллиз адсорбированных веществ на поверхности оксидов	1604
<i>Смолянский А. С., Жданов Г. С., Клишионт Э. Р., Милинчук В. К.</i> Радиационно-индуцированные структурные изменения в процессе сорбции низших алифатических спиртов полиметилметакрилатом	1609
<i>Нестерюк М. В., Рябых С. М.</i> Роль воды, адсорбированной на внешней поверхности кристалла, в радиоллизе азиды свинца	1615
<i>Рябчук В. К., Бурукина Г. В.</i> Фотофизические процессы возбуждения ионных кристаллов при фотосорбции и фотокатализе	1621

Краткие сообщения

<i>Левкин А. В., Цивадзе А. Ю., Басманов В. В., Демин С. В.</i> Коэффициенты разделения изотопов магния при экстракции $Mg(SCN)_2$ с помощью бензо-15-краун-5	1634
<i>Лукашенко В. Н., Галиаскаров Ф. М.</i> Описание кинетики сложной химической реакции при неполной информации о векторе концентраций	1636
<i>Петренко А. Н.</i> Асимптотический расчет межмолекулярных обменно-резонансных взаимодействий	1640
<i>Скугару Ю. В., Сычев А. Я.</i> Катализ окисления редуктона триозы. I. Окисление редуктона кислородом в присутствии ионов Fe^{2+} в кислой среде	1642
<i>Сычев А. Я., Скугару Ю. В.</i> Катализ окисления редуктона триозы. II. Окисление редуктона реактивом Фентона	1645
<i>Дорожкин С. В., Николаев А. Л.</i> Экспериментальное определение скоростей роста эпитаксиальных кристаллов на растворяющейся подложке	1648
<i>Зайцева И. А., Жаркова Н. Я., Дзюбенко Н. Г.</i> Изучение термодинамических характеристик пленок диоксида циркония методом электродвижущих сил	1651
<i>Папагетова Т. Д., Красноперова А. П., Лебедева Л. Т.</i> Растворимость и термодинамические характеристики растворения перхлората цезия в смесях 1,2-пропиленгликоля с водой	1653
<i>Ведерникова И. И., Магомедбеков Э. П., Андреев Б. М., Крупенченко А. В., Королев А. В.</i> Изотопные эффекты в системе гидрид $ZrCr_2 - H_2$	1657
<i>Хименко М. Т., Карпушина С. А.</i> Энергия неспецифических взаимодействий разнородных молекул в бесконечно разбавленных растворах неэлектролитов	1660
<i>Цжай В. А.</i> Конфигурационная энтропия нестехиометрических кубических карбидов ванадия и ниобия	1663
<i>Суворов Б. А.</i> Внешние вакантные орбиты атомов и энергия стабилизации перфторсоединений	1665
<i>Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Малых О. А., Ковалева Н. В.</i> Адсорбционные свойства углеродных материалов на основе гидратцеллюлозы	1668
<i>Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П., Градиль И., Швец Ф., Мароушек В.</i> Исследование химии поверхности полимерных сорбентов методом обращенной газовой хроматографии	1671
<i>Чернавский П. А., Киселев В. В., Куприн А. П., Греченко А. Н., Баранова Л. И., Лукин В. В.</i> Особенности восстановления водородом оксидов железа, нанесенных на силикагель	1675
<i>Беляев В. В.</i> Вычисление вращательной вязкости и температуры стеклования нематических жидких кристаллов методом инкрементов	1679
<i>Петрушкин С. П., Тростин В. Н.</i> Диффузионно-усредненная структура водных растворов нитрата рубидия	1684
<i>Шишняев В. И., Юрасова Т. А., Егорова Г. В., Попович М. П.</i> Ультрафиолетовый фотоллиз озono-фреоновых смесей	1686

<i>Цурикова М. В., Константинов Н. Ю., Тищенко Э. А., Громов В. В.</i> Влияние атмосферы на деградацию Vi -содержащей ВТСП-керамики при электронном облучении	1689
<i>Чукин Г. Д.</i> Блочное строение цеолитов	1691
<i>Паталаха А. Е.</i> Энергия $\text{C}=\text{C}$ -связи и электронная структура карбеновых продуктов ее гомолиза	1695
<i>Березовский Г. А., Бурханов Г. С., Ильясов С. Ш., Кольчугина Н. Б., Чистяков О. Д., Пауков И. Е., Тагаев А. Б.</i> Теплоемкость тулия в интервале от 8 до 325 К	1698
<i>Корнилов Н. И., Мартынов С. А., Корнилова Е. Н.</i> Массоперенос в ионных расплавах	1703
<i>Сахаров Г. Д.</i> О трех энергетических механизмах в катализе	1707
<i>Маврин А. А., Коробов М. В., Андреева Т. Э., Сидоров Л. Н.</i> Сродство к электрону P_4O_{10}	1711
<i>Мартынюк М. М.</i> Обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса	1716

Дискуссии

<i>Серпинский В. В., Якубов Т. С.</i> Что же такое теория объемного заполнения микропор?	1718
--	------

Рецензии

<i>Шилов А. Е.</i> Рецензия на книгу Н. М. Эмануэля, Г. Е. Заикова, В. А. Крицмана «Цепные реакции. Исторический аспект»	1723
--	------

Редакционная коллегия:

**В. В. ГРОМОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. А. ДАВАНКОВ,
В. М. ЖУЛИН, О. Г. ЛАРИОНОВ, Я. С. ЛЕБЕДЕВ, А. А. ЛОПАТКИН,
В. В. ЛУНИН, И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН, О. М. ПОЛТОРАК,
А. Я. РОЗОВСКИЙ, Л. Н. СИДОРОВ, А. П. СИМОНОВ, Н. Ф. СТЕПАНОВ,
С. Ф. ТИМАШЕВ, В. П. ЧИЖКОВ, Н. А. ЧУМАЕВСКИЙ, В. П. ШИМУЛИС**

Главный редактор **В. М. ГРЯЗНОВ**

Заместители главного редактора

И. А. МЯСНИКОВ, Ю. А. ПЕНТИН

Ответственный секретарь **В. В. ГРОМОВ**

Телефон 227-00-14, доб. 29-28

Зав. редакцией **Н. М. Беленкина**

Технический редактор **В. П. Набогова**

Сдано в набор 25.03.91	Подписано к печати 17.05.91	Формат бумаги 70×100 ¹ / ₁₆		
Высокая печать	Усл. печ. л. 23,4	Усл. кр.-отт. 34,0 тыс.	Уч.-изд. л. 27,8	Бум. л. 9,0
	Тираж 1437 экз.	Зак. 1259	Цена 4 р. 00 к.	

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л. Я. Карпова
Тел.: 227-00-14, доб. 29-28
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6