

Н. А. ДУБРОВИЧ, В. Г. МОРАЧЕВСКИЙ, А. Г. ПОПОВ,
А. Н. ПОТАНИН

О РОЛИ АДСОРБЦИИ В ГЕТЕРОГЕННОМ ЗАМЕРЗАНИИ ВОДЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 VI 1972)

Исследование адсорбционных характеристик поверхностей и их влияния на фазовые переходы воды в природе важно для многих отраслей науки и техники, в том числе и для решения проблемы воздействия на переохлажденные облака и для поисков средств борьбы с адгезией льда. До сих пор результаты адсорбционных исследований не сопоставлялись с такой известной в физике атмосферы характеристикой, как льдообразующая активность. Так называется способность твердых дисперсных фаз (галогениды серебра и т. п.) стимулировать гетерогенное замерзание воды, не замерзающей в естественных условиях при отсутствии центров кристаллизации до температур порядка -40° . Огромный материал в этой области накоплен исследователями, применяющими искусственные воздействия на переохлажденные облака и туманы (¹, ²). Не останавливаясь здесь на дискуссии о природе этой активности (³), укажем только, что ее общая теория до сих пор не разработана.

Мы изучали методами и.-к. спектроскопии физико-химические характеристики воды, адсорбированной на поверхностях AgJ , PbJ_2 , AgBr и AgCl (в порядке убывания активности). Целью работы было нахождение связи между состоянием адсорбированных молекул и льдообразующей активностью адсорбентов. И.-к. спектры поглощения в области ОН-валентных колебаний адсорбированных молекул воды были сняты на спектрометре UR-20, Цейс, Иена. Образцы готовили прессованием в таблетки под давлением 30 кг/см^2 , плотность таблеток составляла $0,09-0,1 \text{ г/см}^3$.

С AgJ были проведены две серии опытов, исследовалась адсорбция также и на образцах, подвергнутых у.-ф. облучению различной длительности. Образцы облучались ртутной лампой (спектральная область $3500-4500 \text{ \AA}$) по методике Мейсона (⁴), исследовавшего влияние продолжительности облучения на льдообразующую активность AgJ . Снятые нами спектры и график Мейсона приведены на рис. 1.

В спектре воды, адсорбированной на необлученном образце, обнаружена только одна широкая полоса с максимумом в области 3500 см^{-1} ; не меняя своего положения, она постепенно исчезала при откачке до $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ и нагревании до 70° . Такая спектральная картина обычно интерпретируется наличием сигнала от недиссоциированных молекул воды, слабо связанных с поверхностью адсорбента. Симметрия адсорбированных молекул воды здесь полностью сохранена (⁵). При облучении образца вид спектра меняется: в области 3350 см^{-1} появляется полоса, интенсивность которой возрастает с длительностью облучения. Интенсивность же полосы 3500 см^{-1} остается прежней. Новую полосу можно отнести к колебаниям ОН-групп молекул воды, образовавших сильные Н-связи с поверхностью образца. Увеличение интегральной интенсивности полос поглощения указывает на возрастание числа адсорбированных молекул. По-видимому, под действием облучения возрастает число активных центров адсорбции и нарушается симметрия силового поля адсорбированных молекул. При максимальном облучении в спектре становится заметным узкий

лик поглощения в области 3710 см^{-1} , который можно приписать появлению отдельных ОН-групп, что обычно наблюдается в и.-к. спектрах воды, адсорбированной на окислах металлов (6).

По аналогичной методике проведено исследование и.-к. спектров поглощения молекул H_2O и HDO , адсорбированных на поверхности образцов PbJ_2 , AgBr и AgCl . Интегральная интенсивность полос поглощения для

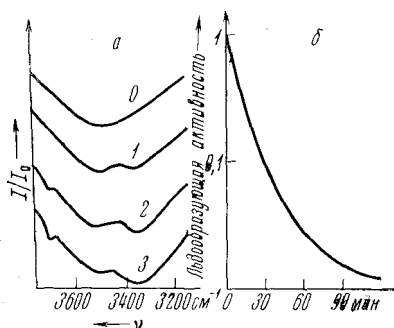


Рис. 1. а — И.-к. спектры поглощения воды, адсорбированной на исходном образце AgJ (0) и образцах, подвергнутых у.-ф. облучению в течение 30 (1), 60 (2) и 90 (3) мин.; б — зависимость льдообразующей активности (в произвольных единиц.) от времени облучения по (4)

этих образцов заметно выше, чем для AgJ , и полностью удалить молекулы воды с их поверхности можно только при нагревании PbJ_2 до 150° , AgBr и AgCl до 350° . На рис. 2 видно, что при прогреве образцов в вакууме вид спектров изменяется. В области полимолекулярной адсорбции наблюдается одна широкая полоса с максимумом около 3500 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям молекул воды, связанных Н-связями. При относительной влажности около 60% эта полоса полностью перекрывает полосы,

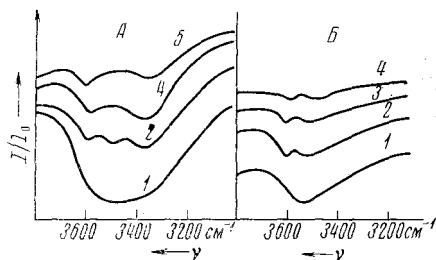


Рис. 2

Рис. 2. И.-к. спектры поглощения воды, адсорбированной на AgBr (А) и на PbJ_2 (Б) при различных температурах прогрева образцов в вакууме: 1 — 20, 2 — 60, 3 — 120, 4 — 150, 5 — 300°C

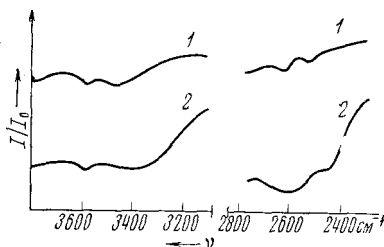


Рис. 3

Рис. 3. И.-к. спектры поглощения HDO , адсорбированной на PbJ_2 (1) и на AgBr (2) при $t = 20^\circ\text{C}$ и относительной влажности 60%

соответствующие колебаниям изолированных молекул, связанных с поверхностью образца. При более низких давлениях (10^{-1} мм рт. ст.) в обоих спектрах становятся заметными две полосы поглощения в области ОН-валентного колебания молекул воды (рис. 2, 2). Эти полосы одновременно исчезают при откачке (10^{-4} мм рт. ст.) и нагревании (рис. 2, 3, рис. 2А, 5 и 2Б, 4). Разность частот между этими колебаниями характеризует степень искажения симметрии молекул воды. Для PbJ_2 эта разность составляет около 100 см^{-1} , для AgBr и AgCl около 200 см^{-1} . Эти полосы характеризуют разность частот валентных колебаний, совершаемых одной и той же молекулой воды; в этом мы окончательно убедились, обнаружив, что адсорбированная молекула HDO имеет по две полосы в областях валентных колебаний ОН- и ОД-связей (рис. 3). Симметрия молекул здесь нарушена — молекула воды адсорбционно связывается с поверхностью, очевидно, только одной Н-связью, вторая остается свободной: симметрия

силового поля адсорбента вблизи молекулы воды не совпадает с ее собственной симметрией.

Сопоставляя наши данные с данными по адсорбции воды на поверхности галогенидов щелочных металлов (⁷), можно предположить, что характер адсорбции определяется в основном галоген-ионом, взаимодействующим с локализованным в точке положительным зарядом протона, тогда как катионы взаимодействуют с размазанными орбиталями неподеленных электронных пар молекулы воды. При переходе от AgJ к PbJ₂ изменяется степень поляризации аниона, что может приводить к изменению длины связи J...H—O, а следовательно, и к нарушению симметрии адсорбированных молекул воды.

Таким образом, адсорбция, благоприятствующая замерзанию, может происходить в основном на парных протоноакцепторных центрах, образующих слабую водородную связь с OH-группой, молекулы воды, которая при этом не деформируется (ее силовое поле остается симметричным). Совпадение силового поля адсорбента и молекулы воды может носить как общий (вода на ледяной подложке), так и локальный характер. В последнем случае парные адсорбционные центры должны быть расположены в гидрофобной матрице так, чтобы исключалась возможность латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами. Это наблюдается на аморфных дегидратированных кремнеземах (⁸) и на органических веществах (²), обладающих довольно высокой льдообразующей активностью.

Основываясь на этих выводах, можно утверждать, что роль гетерогенной затравки в замерзании воды в общем случае сводится к упорядочению некоторой доли водородных связей. Переохлажденная вода представляет собой жидкость с хаотической, как бы «перепутанной» сеткой H-связей. Чтобы образовался ледяной зародыш, эти связи должны быть разорваны. Работа образования такого зародыша уменьшается, если часть молекул упорядочивается под влиянием адсорбирующей поверхности.

На гидрофильных поверхностях (глинистых минералов, окислов и т. д.), замерзание воды в области моно- и полимолекулярной адсорбции наблюдать не удастся, так как в данном случае структура воды в адсорбционном слое слишком искажена в результате сильного взаимодействия с поверхностью адсорбента.

Ленинградский
гидрометеорологический институт

Поступило
8 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. H. Fletcher, *Physics of Rainclouds*, 1962, p. 340. ² N. Fukuta, B. J. Mason, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 745 (1963). ³ О. Ф. Безруков, Н. А. Дубрович и др., *Сборн. Молекулярная физика и биофизика водных систем*, Л., в. 1, 1972. ⁴ B. J. Mason, G. W. Bryant, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 82, 301 (1965). ⁵ Г. В. Юхневич, *Сборн. Связанная вода в дисперсных системах*, М., в. 1, 1970. ⁶ В. Ф. Киселев, *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*, «Наука», 1970. ⁷ W. C. Price et al., *Proc. Roy. Soc. A*, 247, 467 (1958). ⁸ A. C. Zettlemoyer, *J. Coll. Interface Sci.*, 28, 343 (1968).