

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДИНАМИЧЕСКИХ КРИВЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО РАССЕЯНИЯ

Д. Фасслер и Г. Гранесс

Представлены методы количественной обработки динамических кривых спектроскопии диффузного рассеяния, с помощью которых возможно вычислить энергию активации, порядок реакции и частотные факторы процессов, протекающих в объеме и на поверхности, если они влияют на диффузное рассеяние образца.

Теоретически обоснованное комплексное применение методов измерения дает обширную информацию об изучаемом процессе и является выгодным в экономическом отношении. Оно соответствует общей тенденции развития методов измерения и инструментального анализа. Пионерские исследования в области сочетания спектроскопии диффузного рассеяния с термическими методами анализа принадлежат Вендландту [1, 2], впервые применившему высокотемпературную спектроскопию диффузного рассеяния и динамическую спектроскопию диффузного рассеяния с программированным нагревом образца. Далее мы вкратце остановимся на некоторых новых возможностях обработки результатов динамической спектроскопии диффузного рассеяния, которая представляет интерес как метод изучения реакций как в объеме, так и на поверхности дисперсных веществ.

Для того чтобы можно было сделать выводы о кинетике реакций распада, необходимо более подробно исследовать влияние одновременного изменения температуры и концентрации на скорость реакции и ее протекание. Поскольку в основном кинетика реакций изучается при постоянной температуре, то для равновесных реакций могут быть получены точные результаты; в случае неравновесных реакций распада и взаимопереходов исследователь сталкивается с рядом трудностей. Они происходят вследствие того, что уже при нагревании пробы до соответствующей температуры реакции начинается распад или разложение, которые невозможно контролировать. По сравнению с методом исследования в изотермическом режиме метод «динамического температурного пробега» обладает тем преимуществом, что весь температурный интервал охватывается за относительно короткое время, при этом можно быстро получить представления о скорости реакции и ее протекании. Для исследования реакций дисперсных веществ методом спектроскопии диффузного рассеяния также была разработана методика «динамического температурного пробега». Если измерение изменений концентрации при одновременном повышении температуры осуществляется спектроскопией диффузного рассеяния, то такой способ исследования называют «динамической спектроскопией диффузного рассеяния», а изменение способности диффузного рассеяния в зависимости от температуры — динамической кривой диффузного рассеяния. Сущность метода динамической спектроскопии диффузного рассеяния заключается таким образом в том, что измеряется поглощение при определенной длине волны, при этом температура пробы повышается линейно.

Для $\lambda = \text{const}$ получают динамическую кривую по формуле

$$R'_{\infty} = I_{\text{проба}} / I_{\text{стандарт}}; \quad R_{\infty, \text{проба}} = R'_{\infty, \text{проба}} \cdot R_{\infty, \text{стандарт}} \quad (1)$$

I — интенсивность диффузного рассеяния, R'_{∞} — относительная способность диффузного рассеяния, R_{∞} — абсолютная способность диффузного рассеяния.

Затруднение динамической спектроскопии диффузного рассеяния заключается в том, что температурным градиентом в пробе можно пренебречь лишь при медленном повышении температуры. Как правило, для этого достаточна скорость $2-3 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Связанная с кюветой и специально настроенная температурная программа имела скорость нагрева $2.6 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

При более высокой скорости нагрева необходимо рассчитывать на смещение температур переходов в сторону более высоких значений, поскольку градиент температур увеличивается с ростом

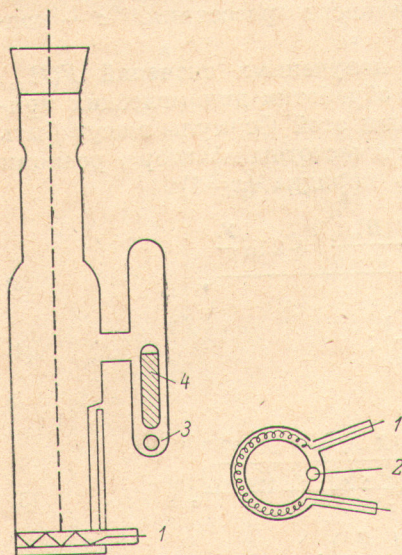


Рис. 1. Кювета для измерения спектров диффузного рассеяния при высоких температурах и динамических кривых диффузного рассеяния.

1 — нагреватель, 2 — термопара, 3 — ампула, 4 — молот.

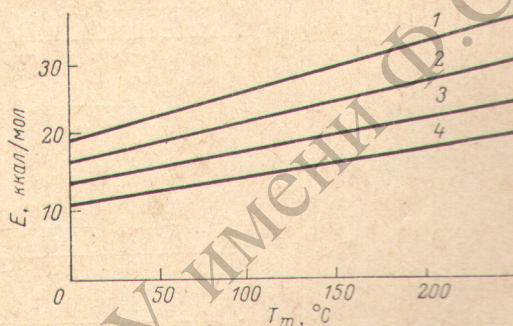


Рис. 2. Энергия активации как функция температуры максимальной скорости реакций при разных частотных факторах ν_1 и скорости нагрева $\beta = 2.6 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

$\nu_1, \text{с}^{-1}$: 1 — 10^{13} , 2 — 10^{12} , 3 — 10^8 , 4 — 10^6 .

температуры. В дополнение к термическим методам исследования, таким как дифференциальный термоанализ, адсорбционная гравиметрия и др., динамическая спектроскопия диффузного рассеяния применялась Вендландтом [1-3] для исследования реакций разложения и переходов.

Мы применяли эту методику преимущественно для исследования центров окраски и поверхностных соединений, в частности, иодных комплексов на поверхности галогенидов щелочных металлов. Термическое поведение молекулярных соединений иода наглядно проявляется на таких кривых [4, 5]. При достижении энергии активации реакции распада адсорбированное вещество переходит в газовую фазу. Этот десорбционный процесс связан с увеличением способности диффузного рассеяния на тех длинах волн, которые поглощает поверхностный иодный комплекс.

С помощью этой техники особенно удобно следить за такими реакциями распада и переходов, для которых соответствующие изменения поглощения лежат в ультрафиолетовой и видимой областях. Свечение проволоки нагрева в кювете при повышенных температурах ограничивает температуру динамических и высокотемпературных спектральных измерений до 230°C (рис. 1). При обработке получаемых кривых решающее значение имеет изменение концентрации превратившегося вещества. Поэтому для получения абсолютных значений способности диффузного рассеяния пробы полученные относительные значения должны быть умножены на абсолютное значение способности диффузного рассеяния NaCl , использованного

в качестве стандарта [6]. Полученные абсолютные значения можно теперь вводить в функцию Кубелки—Мунка [6, 7] или использовать их для получения экстинкции из теоретически рассчитанных кривых зависимости R_∞ от экстинкции [8, 9].

Как экстинкция, так и функция Кубелки—Мунка $F(R_\infty)$ при длине волны λ_i непосредственно пропорциональны концентрации поглощающего вещества, конечно, лишь в области их справедливости [6, 8]

$$F(R_\infty)_{\lambda_i} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\varepsilon_R}{S} C \approx \text{const } C, \quad (2)$$

ε_R — коэффициент экстинкции, S — коэффициент рассеяния, C — концентрация.

С помощью уравнения Аррениуса и полученных значений $F(R_\infty)$ может быть выведена новая формула для обработки динамических кривых диффузного рассеяния [9]. При помощи этой формулы могут быть вычислены энергии активации E , порядок x и частотный фактор ν реакции следующим образом для реакции первого порядка ($x=1$):

$$E = RT_1 T_2 \frac{\ln \left[\ln \frac{F(R_\infty)_0}{F(R_\infty)_2} \right] - \ln \left[\ln \frac{F(R_\infty)_0}{F(R_\infty)_1} \right] + 2 \ln \frac{T_1}{T_2}}{T_2 - T_1}, \quad (3)$$

$$\nu_1 = \frac{E\beta}{RT_m^2} \exp \left\{ \frac{E}{RT_m} \right\}; \quad (4)$$

для реакций второго порядка ($x=2$):

$$E = RT_1 T_2 \frac{2 \ln \frac{T_1}{T_2} - \ln \left[\frac{F(R_\infty)_2 [F(R_\infty)_0 - F(R_\infty)_1]}{F(R_\infty)_1 [F(R_\infty)_0 - F(R_\infty)_2]} \right]}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

$$\nu_2 = \frac{E\beta}{2F(R_\infty)_m RT_m^2} \exp \left\{ \frac{E}{RT_m} \right\}; \quad (6)$$

T_i — определенные значения температуры; T_m — температура максимальной скорости реакции (температура перегиба динамической кривой); $F(R_\infty)_i = F(R_\infty)$ при определенных температурах, индекс нуль соответствует температуре T_0 (вначале); β — скорость нагрева; R — общая газовая константа.

На рис. 2 представлена энергия активации как функция максимальной температуры при скорости нагрева $2.6 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ для различных частотных факторов. Вследствие нелинейной зависимости между R_∞ и $F(R_\infty)$, т.е. между диффузным рассеянием и поглощением, температура T_m может быть определена только из зависящего от температуры хода кривой Кубелки—Мунка или непосредственно из экстинкции.

Показанные на рис. 2 кривые представляют собой в достаточно хорошем приближении прямые (приблизительно до значения частотного фактора $\nu=10^6 \text{ с}^{-1}$). Из этого рисунка можно получить представление об энергии активации в зависимости от частотного фактора и температуры. Эти диаграммы действительны лишь при определенной скорости нагрева. Более высокая скорость нагрева смещает эти кривые в сторону высоких температур. В данном примере это смещение составляет в среднем 50 K при изменении скорости нагрева от 2.6 до $16 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($\nu_1=10^8 \text{ с}^{-1}$). Из этого могут быть сделаны выводы о том, что указание температуры максимальной скорости разложения имеет смысл лишь при одновременном указании скорости нагрева. Весьма выгодно рассчитывать энергию активации для точек с высоким градиентом концентрации, т.е. на крутых участках кривой. Для уверенности в том, что вводится правильный порядок реакции, энергия активации рассчитывается для многих точек. Если разброс значений меньше, чем возникающая при этих расчетах ошибка (около $\pm 2 \text{ ккал./моль}$), то предполагаемый порядок реакций можно считать подтвердившимся.

На рис. 3, А представлен температурный ход динамических кривых диффузного рассеяния для реакций первого и второго порядка ($E = 30$ ккал./моль⁻¹, $F(R_\infty)_0 = 1$ и $\beta = 2.6$ К·мин⁻¹). На рис. 3, Б представлены кривые зависимости $F(R_\infty)$ от T при тех же параметрах, что и на рис. 3, А. При сравнении обоих рисунков становится ясно, что максимальная скорость распада лежит при различных температурах. Этот пример должен продемонстрировать тот факт, что точное значение энер-

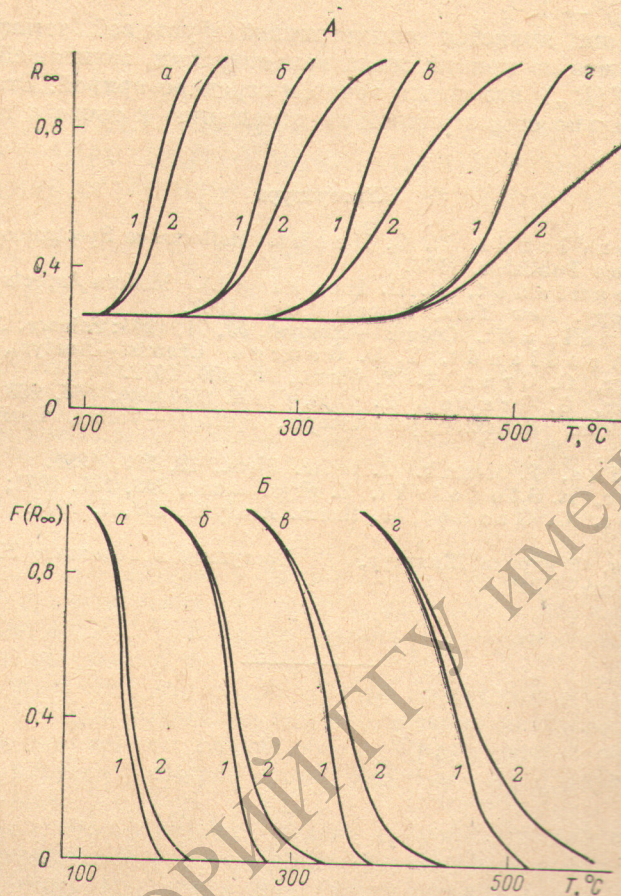


Рис. 3.

А: Вычисленные динамические кривые диффузного рассеяния для первого (1) и второго (2) порядков реакции, разных частотных факторов ν_1 , $E = 30$ ккал/моль; $F(R_\infty)_0 = 1$; $\beta = 2.6$ К·мин⁻¹.
Б: ν_1 , с⁻¹: а — 10^{12} , б — 10^{10} , в — 10^8 , г — 10^6 .

гии активации может быть получено только из кривых зависимости $F(R_\infty)$ от T .

Ненадежности в выборе порядка реакции можно избежать, если представленные на рис. 3 кривые хода реакции представить в аналитическом виде.

Для реакции первого порядка имеем

$$\ln \left[\frac{dF(R_\infty)_m}{dt} \right] = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right] + \left[\frac{T}{T_m} \right]^2 \exp \left\{ -\frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right] \right\} - 1. \quad (7)$$

Это выражение является несимметричной функцией температуры T_m , которая соответствует точке перегиба на кривой хода реакции, представленной на рис. 3.

Уменьшение концентрации происходит сначала медленно, а при повышенных температурах все быстрее. По-другому ведут себя, однако, кривые хода реакций второго порядка

$$\frac{\frac{dF(R_{\infty})_m}{dt}}{\frac{dF(R_{\infty})}{dt}} \approx \cosh^2 \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right], \quad (8)$$

полагая $(T/T_m)^2 \rightarrow 1$.

Эта функция является симметричной функцией температуры T_m . Это означает, что на кривой спада концентрации, зависящей от температуры, точка $F(R_{\infty})$ находится точно в середине кривой. Эта кривая является центрально симметричной по отношению к точке с координатами $T_m, F(R_{\infty})_m$.

Литература

- [1] W. W. Wendlandt, H. G. Hecht. Reflectance Spectroscopy. New York, Interscience Publisher, 1966.
- [2] W. W. Wendlandt, H. G. Hecht (ed.). Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy. New York, Plenum Press, 1968.
- [3] W. W. Wendlandt. Chemist—Analyst, *53*, 71, 1964; Science, *140*, 1085, 1963; W. W. Wendlandt, T. D. George. Chemist—Analyst, *53*, 100, 1964.
- [4] D. Faßler, G. Graneß. Z. Chem., *12*, 460, 1972.
- [5] D. Faßler, G. Graneß. Z. phys. Chem. (Leipzig), *265*, 980, 1975.
- [6] G. Kortüm. Reflexionsspektroskopie. Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg, New York, 1969.
- [7] P. Kubelka, F. Munk. Z. techn. Phys., *12*, 593, 1931.
- [8] D. Faßler, R. Stodolski. Z. phys. Chem., *246*, 181, 1971; *252*, 133, 1973.
- [9] D. Faßler, G. Graneß, J. therm. Analysis, *411*, 7, 1975.

Университет им. Фридриха Шиллера,
Йена, ГДР

Поступило в Редакцию 25 марта 1975 г.