

УДК 548.532.78

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. В. СИПЯГИН, А. А. ЧЕРНОВ, Э. И. ФЕДИН, П. О. ОКУЛЕВИЧ

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ ПРОТОНОВ
В ТОНКИХ АДсорбЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ НА ГРАНЯХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ KClO_3 и NaNO_2**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 IV 1975)

Известно, что в тонких адсорбционных пленках воды температурные зависимости поверхностного натяжения, теплоемкости, сжимаемости, магнитной восприимчивости и ряда других физических свойств воды и водных растворов обнаруживают немонотонный ход в областях 0–15 и 30–45° С ⁽¹⁾. Аналогичные резкие аномалии при тех же температурах обнаружены при измерении скоростей роста кристаллов из водных растворов ⁽²⁾. Причиной отмеченных аномалий естественно считать изменение структуры частично упорядоченного адсорбционного слоя раствора, претерпевающей своеобразный фазовый переход при указанных температурах. Однако прямая информация о структуре воды в тонких адсорбционных пленках раствора до настоящего времени отсутствует. Целью нашей работы было получение такой информации методом я.м.р.

Исследование протонных спектров поглощения проводилось на я.м.р.-спектрометре высокого разрешения РЯ-2305 с разрешающей способностью по протонам не хуже 10^{-8} . Первые опыты показали, что подвижность протонов, выражаемая полушириной резонансной кривой поглощения $\Delta\omega$, для молекул воды в объеме раствора NaNO_2 составляет 2 гц, тогда как для конгломерата мелких (до 1 мм) кристаллов NaNO_2 , залитых насыщенным раствором в эту же ампулу, — 140 гц, а для кристаллов NaNO_2 , слегка увлажненных насыщенным раствором, — 180 гц. Это ясно указывает на то, что молекулы воды и группы OH, адсорбированные на поверхностях граней кристаллов, обладают подвижностью на 1,5–2 порядка меньшей, чем в свободном растворе. Толщину адсорбционной пленки раствора в последнем случае не определяли.

Дальнейшие исследования выполнены на пластинчатых монокристаллах KClO_3 и NaNO_2 при нанесении адсорбционных пленок раствора заданной толщины (от 1 до 40 мкм) ⁽³⁾. Кристаллы были ориентированы по кристаллографическим осям параллельно один другому, а ампулы запаены для предотвращения испарения воды в процессе опытов. С образцов было снято около 250 спектров я.м.р. в температурном интервале 0–50° С; ошибка по полуширине $\Delta\omega$ при пяти — десятикратной записи спектра не превышала 2 гц.

Полученные спектры, в случае вращения образца со скоростью 100–120 об/мин вокруг оси ампулы, перпендикулярной направлению магнитного поля, имели три резонансных пика, взаимная обособленность которых увеличивалась с уменьшением толщины пленки от 40 до 2 мкм. Среднее расстояние между вершинами соседних резонансных пиков составляло 80–100 гц, что указывает на существование по меньшей мере трех структурных типов протонов в адсорбционных пленках. Формы резонансных линий заметно не менялись при снятии спектров с одних и тех же образцов с интервалами времени от нескольких дней до нескольких месяцев.

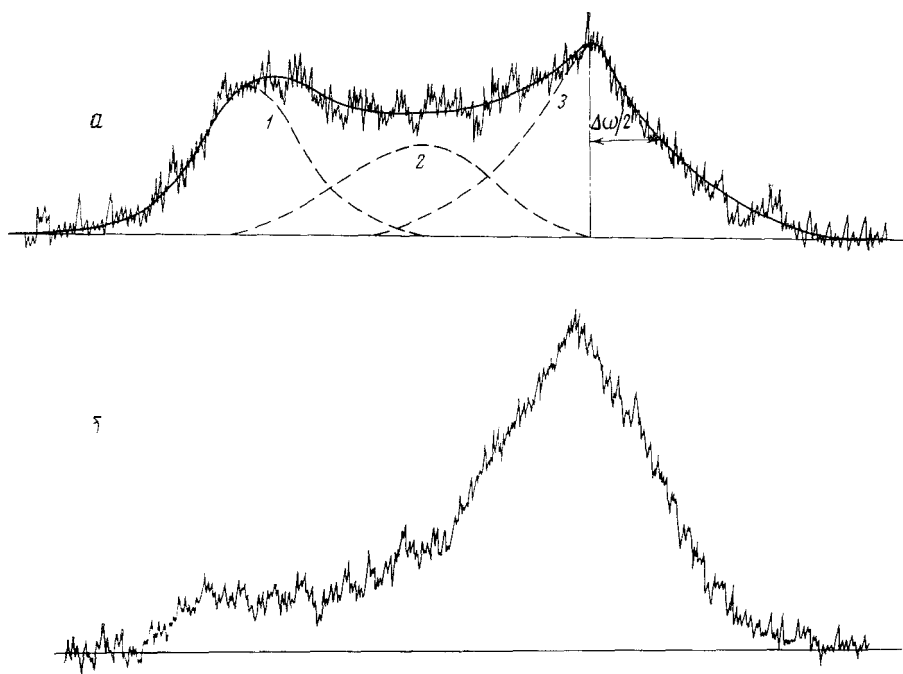


Рис. 1. Я.м.р.-спектр протонов адсорбционной пленки раствора на гранях (100) NaNO_2 , расположенных параллельно (а) и перпендикулярно (б) магнитному полю. Толщина пленки 30 мкм, температура 6° С. Ориентировочно показаны три составляющих линии Лоренца

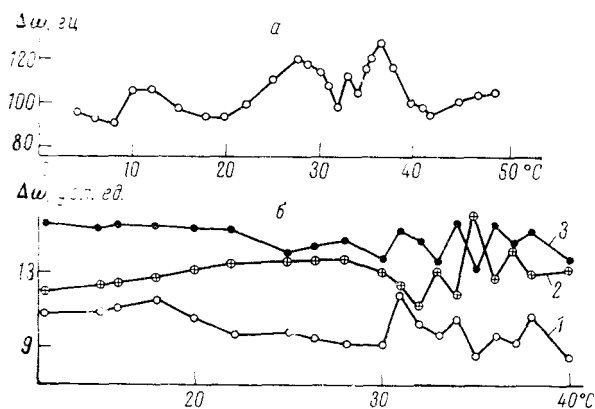


Рис. 2. Температурная зависимость полуширины я.м.р.-спектров протонов для адсорбционной пленки (30 мкм) раствора на (100) NaNO_2 при параллельном положении граней относительно магнитного поля. а — кривая построена графически по удвоенным величинам $\Delta\omega/2$ (см. рис. 1а), утроенная ошибка измерений ± 6 гц; б — получена на ЭВМ разложением спектра на 3 составляющих линии Лоренца (см. рис. 1а), 1 усл. ед. = 8,6 гц

Специальной темой исследований явилось изучение адсорбционных пленок раствора фиксированной толщины на гранях (001) KClO_3 и (100) NaNO_2 , причем кристаллы были ориентированы параллельно друг другу, а плоскости их граней составляли различные углы (от 0 до 90°) с направлением магнитного поля при фиксированных (без вращения) положениях образца.

Эти опыты ясно обнаружили анизотропию спектров при различных ориентациях образца (см. рис. 1) относительно магнитного поля. Изученные температурные зависимости полуширины полученных спектров представлены на рис. 2.

Полуширина $\Delta\omega$ на рис. 2а определялась графически как ширина только правой низкочастотной части составляющей резонансной кривой и ее величина равняется удвоенной величине $\Delta\omega/2$ (см. рис. 1а); в этом случае влиянием соседнего резонансного пика можно пренебречь.

Полуширина $\Delta\omega$ на рис. 2б получена обработкой на ЭВМ всего спектра (рис. 1а), представленного в виде суммы трех составляющих линий Лоренца. Используемая программа предусматривала вариацию 9 параметров: амплитуды пиков, полуширины каждой составляющей и ширины основания каждой составляющей. При расчетах использовали набор из 50 дискретных ординат, по частоте отстоящих на равных промежутках и снятых непосредственно с резонансных кривых. Ход кривой $\Delta\omega(t)$ на рис. 2 обнаруживает нерегулярные осцилляции значений $\Delta\omega$ в тех же температурных интервалах ($0-15$ и $30-45^\circ$), о которых говорилось выше.

Обнаружение анизотропии я.м.р.-спектров и кривые $\Delta\omega(t)$ свидетельствуют о том, что особенности температурной зависимости скоростей роста кристаллов действительно должны быть связаны с перестройками структуры водных растворов в адсорбционных пленках. Уширение линий и их анизотропия говорят о частично упорядоченной квазикристаллической структуре пограничных слоев толщиной до 30–40 нм.

Последовательной физической картины, объясняющей столь большие толщины, на которые распространяется влияние твердой поверхности на структуру адсорбционных пленок, авторы пока не имеют.

Авторы искренне признательны Б. Н. Гречушникову за предоставление программы на ЭВМ и ценные дискуссии.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Drost-Hansen, Chem. Phys. Lett., v. 2, 647 (1968). ² В. В. Сунягин, А. А. Чернов, Кристаллография, т. 7, 1003 (1972). ³ В. В. Сунягин, Температурные аномалии и поведение тонких адсорбционных слоев раствора, исследованных методом ЯМР. Докл. IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов, ч. 2, Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1972.