

УДК 539.194+548.0

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФИШМАН, А. Б. РЕМИЗОВ, И. С. ПОМИНОВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 9 X 1975)

При осаждении паров органических молекул, существующих в виде смеси поворотных изомеров, на охлажденную до температуры жидкого азота подложку образуется твердая фаза, содержащая различные изомерные формы (¹⁻³). Повышение температуры (отжиг) в определенном для каждого вещества температурном интервале, лежащем значительно ниже температуры плавления, приводит к падению интенсивности и.-к. полос поглощения, относящихся к одному из поворотных изомеров, до полного их исчезновения. В (^{2, 3}) был предложен спектроскопический метод оценки величины потенциального барьера поворотной изомеризации молекул в твердой фазе. Процесс перехода молекул из одной формы в другую, например, гопш-→транс-, представлялся мономолекулярной реакцией первого порядка и описывался уравнением формальной кинетики:

$$N=N_0 \exp[-k(t-t_0)], \quad (1)$$

где N_0 и N — число молей изомера, неустойчивого в твердом состоянии, для времен t_0 и t соответственно, k — константа скорости реакции. Получив значение k для различных температур и воспользовавшись уравнением Аррениуса

$$k=B \cdot \exp[-A/RT] \quad (2)$$

проводилась оценка энергии активации A , т. е. потенциального барьера V изомеризации гопш-→транс- в твердой фазе.

Следует отметить, что в (^{2, 3}) кинетическая кривая поворотной изомеризации записывалась при изменении времени и температуры и выбирались изотермические участки кривой, на которых можно считать k постоянной величиной.

Целью настоящей работы было дальнейшее исследование кинетики кристаллизации и поворотной изомеризации молекул в твердой фазе и оценка некоторых параметров, характеризующих этот процесс. Для решения поставленных задач выбран 1,2-дихлорэтан. Его колебательные спектры хорошо изучены (⁴). Установлено, что 1,2-дихлорэтан существует в газе и в жидкости в виде смеси двух поворотных изомерных форм (транс- и гопш-). В кристалле присутствует только транс-форма.

И.-к. спектры регистрировались на спектрометре UR-20. Напыление тонкой пленки 1,2-дихлорэтана (толщиной ~0,01 мм) на охлажденную до 80° К подложку осуществлялось в вакуумном (~10⁻³ мм рт. ст.) стеклянном криостате, конструкция которого аналогична (⁵). Температура определялась с помощью термопары медь — константан. Точность поддержания заданной температуры ±1°. Особое внимание было уделено устранению градиента температуры на поверхности подложки. В качестве подложки использовались пластинки из KBr, NaCl, AgCl, Ge.

Спектр пленки, полученной осаждением паров 1,2-дихлорэтана на пластинки из KBr и NaCl, до отжига и после отжига представлен на рис. 1.

Спектр до отжига (рис. 1а) в основном аналогичен спектру жидкости, за исключением некоторого сужения полос до $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ и перестройки интенсивности дублета в области $\sim 1450\text{ см}^{-1}$. Присутствие полос гош-формы свидетельствует о наличии обеих поворотных-изомерных форм в твердой фазе, причем относительные интенсивности полос гош- и транс-изомеров близки к таковым в спектре жидкости. Спектр 1,2-дихлорэтана после отжига (рис. 1б) совпадает со спектром его низкотемпературной кристаллической модификации (6). Вид спектра значительно упростился (исчезли

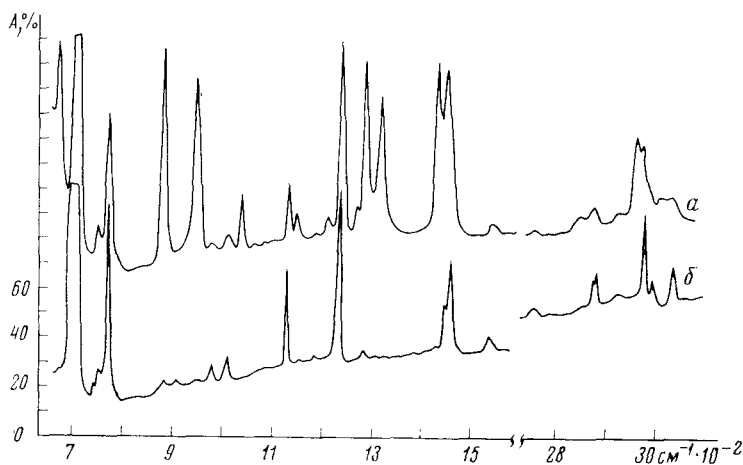


Рис. 1. И.-к. спектры пленки, полученной осаждением паров 1,2-дихлорэтана: а — до отжига, б — после отжига

полосы гош-изомера), полосы сузились до $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$, например, полоса 770 см^{-1} (β_{CH_2} (4)) сужается с 10 до 5 см^{-1} . В области C—H-валентных колебаний наблюдается расщепление полосы 2875 см^{-1} . Эти данные позволяют сделать вывод, что до отжига пленка является стеклообразной, поскольку никаких признаков кристаллизации не наблюдается. Некоторое сужение полос в этом случае объясняется низкой температурой. При повышении температуры (отжиге) происходит кристаллизация, т. е. наблюдается фазовый переход стекло — кристалл. Нами была изучена кинетика этого процесса: при постоянной температуре прописывали полосу 880 см^{-1} , относящуюся к колебаниям β_{CH_2} гош-изомера (4), и получали зависимость оптической плотности D (880 см^{-1}) от времени t . Получен ряд кривых $D=f(t)$ при различных температурах в интервале $123\text{--}109^\circ\text{ К}$; при температурах менее 109° К процесс кристаллизации практически не происходит, а при температурах выше 123° К скорость процесса очень велика. При обработке полученных изотерм по (1) оказалось, что для каждой изотермы k не постоянна, а меняется на несколько порядков, т. е. происходящий процесс не описывается уравнением мономолекулярной реакции первого порядка (1), как это предполагалось (2, 3).

Выше было показано, что наблюдаемый процесс является фазовым (2, 3) переходом стекло — кристалл, поэтому мы предлагаем аппроксимировать полученные изотермы аналитическим выражением кинетических кривых фазовых превращений (7):

$$N_t = N_0 \exp[-K(t-t_0)^m], \quad (3)$$

где N_t и N_0 — число молей гош-изомера в моменты времени t и t_0 соответственно, K — постоянная при данной температуре величина, связанная со скоростью возникновения зародышей новой фазы и с линейной скоростью роста кристаллов.

$$N_t/N_0 = D_t/D_0, \quad (4)$$

где D_t и D_0 — оптические плотности в максимуме полосы поглощения в моменты времени t и t_0 . Прологарифмировав (3) дважды и учитывая (4), получим:

$$\lg \lg (D_0/D_t) = \lg K' + m \lg (t - t_0), \quad (5)$$

где $K' = K \lg e$. На рис. 2 приведен ряд изотерм в координатах $\lg \lg (D_0/D_t)$, $\lg (t - t_0)$ для различных температур. Как видно из графиков, линейная зависимость $\lg \lg (D_0/D_t)$ от $\lg (t - t_0)$ выполняется, т. е. экспериментальные

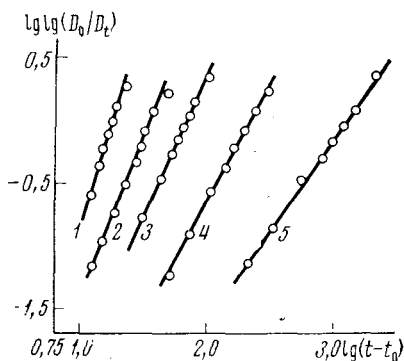


Рис. 2. Зависимости $\lg \lg (D_0/D_t)$ от $\lg (t - t_0)$ для температур ($^{\circ}\text{K}$): 1 — 122,5, 2 — 120,4, 3 — 118,2, 4 — 114,5, 5 — 109

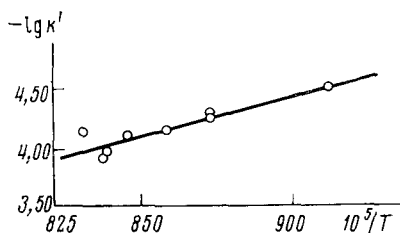


Рис. 3. Зависимость $-\lg K'$ от $1/T$

изотермы хорошо аппроксимируются выражением (3). Это подтверждает вывод, что происходящий процесс является фазовым переходом. Из полученных зависимостей $\lg \lg (D_0/D_t)$ от $\lg (t - t_0)$ определены величины m и $\lg K'$; m возрастает с температурой от 1,46 при 109°K до 3,46 при $122,5^{\circ}\text{K}$; что, по-видимому, связано с изменением механизма роста кристаллов при возрастании скорости кристаллизации. Зависимость $\lg K'$ от $1/T$ приведена на рис. 3. Если предположить, что выполняется уравнение Аррениуса (2), то по наклону графика $\lg K'$ от $1/T$ (рис. 3) можно найти значение A : $A = 3,4 \pm 0,6$ ккал/моль. Величина A для процесса кристаллизации 1,2-дихлорэтана включает в себя не только барьер V изомеризации гош-→транс-, но и энергию активации зародышеобразования и энергию активации роста кристалликов. Выделение барьера изомеризации затруднительно.

Следует отметить определенные экспериментальные трудности, связанные с необходимостью знания начального момента времени кристаллизации t_0 . Ошибка в определении t_0 существенно возрастает при увеличении скорости процесса (см. рис. 3), т. е. при увеличении температуры, поскольку значительно сокращается полное время кристаллизации (рис. 2). Отсюда вытекают требования, предъявляемые к криостату: с одной стороны, необходимо, чтобы криостат обладал малой инерционностью для возможности быстрого перехода от низких температур к высоким, а с другой стороны, нужна определенная стабильность для поддержания заданной температуры.

Подложка оказывает определенное влияние на структуру образующейся пленки. Так, при напылении 1,2-дихлорэтана на германиевую подложку, охлажденную до 80°K , не удается получить аморфную пленку: сразу получается кристаллическая пленка, спектр которой аналогичен рис. 16. Использование в качестве подложки пластинки из AgCl дает те же результаты, что и в описанных выше опытах с подложкой из KBr . Однако после «старения» пластинки на ее поверхности появляется пленка серебра и в этом случае уже не удастся получить аморфной пленки 1,2-дихлорэтана.

Аналогичные результаты по влиянию подложки были получены для ацетонитрила. Эти данные показывают, по-видимому, каталитическое действие металлической подложки на процесс кристаллизации.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
2 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ *F. E. Malherbe, H. J. Bernstein, J. Chem. Phys.*, v. 19, 1607 (1951). ² *В. А. Поздышев, Ю. А. Пенгин, В. М. Татевский, ДАН*, т. 114, 583 (1957). ³ *Ю. А. Пенгин*, В сб.: Современные проблемы физической химии, МГУ, т. 1, М., 1968. ⁴ *Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов*, Колебательные спектры многоатомных молекул, М., «Наука», 1970. ⁵ *E. L. Wagner, D. F. Horning, J. Chem. Phys.*, v. 18, 296 (1950). ⁶ *А. В. Сечкарев, Э. Г. Брутан, ЖСХ*, т. 7, 218 (1966). ⁷ *M. Avrami, J. Chem. Phys.*, v. 8, 212 (1940).