

воды о многомерной литолого-петрофизической неоднородности вертикального разреза и его латеральной изменчивости следует делать только с учетом (возможно, упрощенной) трехмерной литолого-петрофизической модели изучаемой территории.

### Благодарности

Авторы благодарят Геологический факультет Пермского университета за поддержку участия творческого коллектива из студентов и преподавателей в проектах Российской и Европейской Академий естествознания.

### Химические науки

#### АДСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Скрипко Т.В.

*Омский государственный технический  
университет  
Омск, Россия*

Адсорбция фенола и пиридина из н-гексана проводилась при 273 и 293 К, навеска адсорбентов составляла  $0,2 \pm 2 \cdot 10^{-4}$  г. Состав растворов определялся с помощью интерферометра ИТР-2. Равновесное состояние достигалось в течение двух часов.

Полученные изотермы отвечают уравнению Ленгмюра. Уже тот факт, что характер хода кривой выпуклый, указывает на активное взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью оксидов. По величине адсорбции как пиридина, так и фенола, исследуемые адсорбенты образуют ряд:

$\text{TiO}_2$  (рутил) >  $\text{HfO}_2$  >  $\text{ZrO}_2$  >  $\text{TiO}_2$  (анатаз), т.е. пиридин и фенол из н-гексана лучше всего адсорбируются на рутиле.

При сопоставлении максимальных величин адсорбции пиридина и фенола из н-гексана в зависимости от рН изоэлектрического состояния оксидов [1] замечено, что в области значений рН изоэлектрического состояния от 3,8 до 4,6 пиридин лучше адсорбируется, чем фенол. При рН изоэлектрического состояния оксидов, равном 4,6, меняется местами адсорбционная способность адсорбатов: фенол начинает лучше адсорбироваться, чем пиридин. С дальнейшим падением адсорбционной способности обоих адсорбатов и при рН изоэлектрического состояния, равном 5, фенол и пиридин приобретают тенденцию сорби-

роваться одинаково. Отметим, что рК у пиридина равно 5,23, потенциалы же ионизации у пиридина и фенола мало отличаются друг от друга (9,23 и 9,05 эВ соответственно).

На основании экспериментально полученных изотерм адсорбции по уравнению Клайперона-Клаузиуса вычислены теплоты сорбции  $\Delta H$ , оказавшиеся равными в пределах 14,23-48,12 кДж/моль. В таблицах 1,2 представлены результаты расчетов: теплот адсорбции  $\Delta H$ , адсорбционного коэффициента К (полученного из уравнения Ленгмюра), изменения изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F$ , изменения энтропии  $\Delta S$  для величин адсорбции, равных  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>.

В общем случае теплота адсорбции является суммой энергии взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом и энергии взаимодействия между адсорбированными молекулами. Как показали исследования, зависимость теплот адсорбции фенола и пиридина на образцах меняется с заполнением, что указывает на неоднородность поверхности исследуемых образцов. Анализ кривых зависимости теплот адсорбции от заполнения поверхности адсорбента адсорбтивом показал, что последние имеют либо точки перегиба, либо минимум с тенденцией роста  $\Delta H$  с заполнением. Резкое возрастание теплот адсорбции замечено после степени покрытия, примерно равной половине монослоя. Это указывает на возможное взаимодействие между собой адсорбированных молекул как пиридина, так и фенола при дальнейшем росте их адсорбции на образце. Очевидно, наряду с энергией взаимодействия адсорбата с поверхностью выделяется дополнительная энергия притяжения адсорбированных молекул между собой. Это вызывает, по [2], рост дифференциальной теплоты адсорбции.

**Таблица 1.** Характеристика адсорбционного процесса пиридина из н-гексана на оксидах подгруппы титана

| адсорбент                  | Адсорбат-пиридин                                |               |   |               |                          |              |                          |                 |
|----------------------------|---|---------------|---|---------------|--------------------------|--------------|--------------------------|-----------------|
|                            | 273,2К  |               | 293,2К  |               | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | К,<br>л/моль | $\Delta F$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ э.е. |
|                            | $\alpha \cdot 10^{-5}$ ,<br>моль/м <sup>2</sup> | $\omega$<br>Å | $\alpha \cdot 10^{-5}$ ,<br>моль/м <sup>2</sup> | $\omega$<br>Å |                          |              |                          |                 |
| $\text{TiO}_2$<br>(рутил)  | 14,1  | 1,2           | 9,1   | 1,8           | 23,012                   | 34,5         | -8,33                    | 12,5            |
| $\text{HfO}_2$             | 3,0   | 5,5           | 2,0   | 8,1           | 14,23                    | 35,0         | -8,08                    | 5,1             |
| $\text{ZrO}_2$             | 2,6   | 6,4           | 1,7   | 9,8           | 17,15                    | 49,2         | -9,16                    | 6,6             |
| $\text{TiO}_2$<br>(анатаз) | 0,6   | 27,7          | 0,4   | 41,5          | -                        | -            | -                        | -               |

**Таблица 2.** Характеристика адсорбционного процесса фенола из н-гексана на оксидах подгруппы титана

| адсорбент                    | Адсорбат-фенол                                  |               |   |               |                          |              |                          |                 |
|------------------------------|---|---------------|---|---------------|--------------------------|--------------|--------------------------|-----------------|
|                              | 273,2К  |               | 293,2К  |               | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | К,<br>л/моль | $\Delta F$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ э.е. |
|                              | $\alpha \cdot 10^{-5}$ ,<br>моль/м <sup>2</sup> | $\omega$<br>Å | $\alpha \cdot 10^{-5}$ ,<br>моль/м <sup>2</sup> | $\omega$<br>Å |                          |              |                          |                 |
| TiO <sub>2</sub><br>(рутил)  | 9,0   | 1,9           | 3,8   | 4,4           | 30,96                    | 35,0         | -9,20                    | 19,0            |
| HfO <sub>2</sub>             | 3,4   | 4,9           | 2,9   | 5,7           | 42,68                    | 50,3         | -9,12                    | 28,3            |
| ZrO <sub>2</sub>             | 3,4   | 4,9           | 2,1   | 7,9           | 29,87                    | 37,1         | -8,49                    | 18,8            |
| TiO <sub>2</sub><br>(анатаз) | 1,4   | 11,8          | 1,0   | 16,3          | 48,12                    | 204,7        | -11,97                   | 30,4            |

Ход кривых изменения энтропии с покрытием повторяют ход кривых изменения теплот сорбции. Энтропия адсорбции при малых степенях заполнения начинается с положительной величины, то есть в разреженных слоях возможна относительно большая подвижность адсорбированных молекул. Положительная величина энтропии сохраняется во всей области изменений. Последнее указывает на наличие поступательных и вращательных степеней свободы адсорбата. Низкие значения энтропии адсорбции пиридина по сравнению с фенолом можно объяснить преимущественной адсорбцией пиридина на гидроксильных группах поверхности оксидов, прочно удерживающих молекулы пиридина и в значительной мере затормаживающих их вращательное движение.

Учитывая тот факт, что на оксидах циркония и гафния максимальные значения величины адсорбции фенола и пиридина составляют  $(3-1,7) \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>, то есть почти одинаковы, можно сделать вывод об одинаковых связях между адсорбентом и адсорбатом. Это – водородная связь. Об образовании последней фенольными гидроксильными группами с кислородными атомами поверхности оксидов металлов известно из данных ИК-спектроскопии [3]. У пиридина возможно возникновение водородных связей с гидроксильными группами поверхности оксидов металлов по схеме: О–Н...N.

О различном взаимодействии адсорбированных молекул с поверхностью оксидов говорит и площадка молекулы в адсорбированном слое.

Оказалось, что молекулярная площадка пиридина на анатазе самая большая ( $41,5 \text{ \AA}^2$ ) [4]. Это соответствует плоской ориентации пиридина относительно поверхности оксида. Площадка молекулы фенола на анатазе ( $16,3 \text{ \AA}^2$ ) близка к величине площадки ОН-группы, что позволяет предположить, что фенол адсорбируется группой ОН на поверхности анатаза. Площадки молекул пиридина на оксидах циркония и гафния близки по величине ( $8,1-9,8 \text{ \AA}^2$ ). Площадки молекул фенола на оксидах циркония и гафния соответственно равны  $7,9-5,7 \text{ \AA}^2$ . Если рассчитать площадку ОН-группы, которая повернута к поверхности под углом в  $45^\circ$ , то она равна  $6,33 \text{ \AA}^2$ . Это позволяет предположить, что фенол из н-гексана адсорбируется на оксидах циркония и гафния гидроксильной группой, которая расположена по отношению к поверхности адсорбента под углом. Сильное поле раствора оказывает существенное влияние на ориентацию молекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Скрипко Т.В. Кислотно-основные свойства поверхностей оксидов подгруппы титана//Современные наукоемкие технологии. – 2007. – №9. – с.42.
2. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ. 1995. – с.300.
3. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2001. – 175с.
4. Watanabe H., Hirota K., Yamaguchi O.// J. of Mater. Science. 1994. – v.29.–p.3719.

#### Технические науки

#### ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ОСАЖДЕНИЕМ ЦЕЗИЯ И КИСЛОРОДА

Блиев А.П., Наконечников А.В.  
Северо-Осетинский государственный  
университет им. К.Л. Хетагурова  
Владикавказ, Россия

В работе методом ультрафиолетовой рентгеновской спектроскопии изучены электронные процессы происходящие на границе раздела

GaAs(111)/(Cs,O). Был исследован процесс модификации спектра грани GaAs(111)A по мере осаждения атомов Cs. Установлено, что при покрытиях 0.3 ML вблизи потолка валентной зоны возникают индуцированные цезием поверхностные состояния, которые смыкаются с потолком валентной зоны. По мере увеличения покрытия ширина поверхностных состояний наведенных Cs увеличивается, и уже при покрытии 1 ML состояния находятся вблизи уровня Ферми, но не перекрывают его. Таким образом, следует подчеркнуть отсутствие полной металлизации поверхно-