

УДК 543.42; 621.039.51 : 541.128; 532.61

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ К ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИЗУ*

Дж. Уайт

Сделан краткий обзор возможностей применения спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов (НРН) к вопросам катализа и химии поверхности (идентификации промежуточных продуктов реакции, влияние поверхности на процессы катализа). С этой точки зрения рассмотрена спектроскопия молекулярных колебаний. На примере анализа спектров НРН ряда трехатомных и ароматических молекул и сравнения этих спектров со спектрами ИК-поглощения и комбинационного рассеяния показаны уникальные возможности спектроскопии НРН применительно к этому направлению. Эти возможности затем проиллюстрированы в применении к анализу спектров НРН на молекулах, важных для катализа, выяснению специфики взаимодействия газ — поверхность на примере цеолитовых катализаторов. Рассмотрены возможности изучения с помощью НРН свойств молекулярных жидкостей и ионных растворов, исследование модификации свойств жидкости в тонких слоях и на границе жидкость — твердое тело.

Библиография — 79 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1160
II. Спектроскопия молекулярных колебаний	1162
III. Химия поверхности и гетерогенный катализ	1174
IV. Рассеяние нейтронов на молекулярных жидкостях и ионных растворах	1177
V. Модификация свойств жидкостей в тонких слоях на границе жидкость — твердое тело	1179

I. ВВЕДЕНИЕ

Этот краткий обзор позволяет коснуться только одной из областей, где спектроскопия неупрого рассеяния нейтронов (НРН) имеет большие потенциальные возможности применения в химии. Имеется в виду химический катализ. Другие области, в которых уникальные особенности нейтронного рассеяния чрезвычайно важны для химиков, рассмотрены недавно в обзорах¹⁻⁴ и включают в себя исследование межмолекулярных сил в молекулярных кристаллах, динамики процессов с молекулярными скоростями в молекулярных кристаллах, жидкостях и растворах, колебательную спектроскопию полимеров и молекул. Некоторые из этих вопросов отражены в докладах и обзорах на этом симпозиуме, однако последние достижения в применении НРН для спектроскопии молекулярных колебаний будут рассмотрены ниже в связи с их важностью для дальнейших исследований катализа.

Использование метода НРН, посвященное каталитическим исследованиям, началось в Оксфорде около пяти лет назад, хотя подготовитель-

* Доклад, прочитанный на 5-м Междунар. симпозиуме по неупрому рассеянию нейтронов — Гренобль, март 1973. (*Inelastic Scattering of Neutrons*, IEAE, Vienna, 1973, стр. 315—344). Перев. с англ. С. В. Броуде под ред. Е. Ф. Шека.

ные работы по движению молекул примесей в цеолитах и молекулярных ситах начались несколько раньше⁵. Ниже будут изложены данные, относящиеся в основном к неупрочному некогерентному рассеянию. Что касается неупрочного когерентного рассеяния, то в настоящее время известно лишь несколько измерений, имеющих отношение к катализу химических явлений на поверхности. Будут рассмотрены также спектры рассеяния на колебаниях простых молекул и на нестехиометрических соединениях, имеющих отношение к главной теме.

Каталитические агенты широко используются как в лабораторной, так и в промышленной химии для селективного изменения скоростей химических реакций и получения, таким образом, желаемых продуктов более простым способом, чем это возможно без применения катализа; торов. Катализаторы могут находиться в гомогенной фазе с реагирующей средой (такие, как окись азота в хорошо известном процессе получения серной кислоты в свинцовой камере, или комплексы переходных металлов в полиэтиленовом процессе Циглера — Натта). С другой стороны, они могут быть гетерогенно распределены в реагирующей среде или находиться на веществах с большой площадью поверхности, таких как молекулярные сита, с которыми реагенты соприкасаются во время реакции.

В соответствии с теорией активированных комплексов для скоростей реакций⁶ скорость реакции v между a молекулами сорта А и b молекулами сорта В может быть выражена как

$$v = [A]^a [B]^b \frac{kT}{h} \frac{Q_k}{Q_A Q_B} \exp -\frac{E_0}{RT} \quad (1)$$

где $[A]$ и $[B]$ обозначают концентрации молекул А и В, k и h — постоянные Больцмана и Планка, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Можно видеть, что скорость реакции существенно определяется активационной энергией E_0 (разницей нулевых энергий в расчете на 1 моль для активированного комплекса и для реагентов) и термодинамическими функциями распределения Q_k , Q_A и Q_B для активированного комплекса и молекул А и В, соответственно. На каталитический эффект существенно влияют изменения как энергии активации, так и предэкспоненциального фактора в (1). Иногда эффект увеличения скорости может быть приписан выбору пути реакции с пониженной энергией активации в связи с присутствием катализатора. Такие реакции часто включают в себя образование новых промежуточных соединений между реагентами и продуктами реакции, и их идентификация методом молекулярной спектроскопии или другим имеет ключевое значение для понимания механизмов каталитических реакций. Ряд гидридов переходных металлов и соединений металлических кластеров, рассматриваемых ниже, попадает в этот класс веществ.

В гетерогенном катализе новые пути реакций могут быть осуществлены посредством распределения реагирующих атомов и положений катализатора в реакционной схеме, как в гомогенных реакциях. В этом случае, впрочем, идентификация промежуточных продуктов является проблемой не только потому, что, как раньше, нужно накопить и стабилизировать достаточное для спектроскопического анализа количество веществ, но и потому, что эти промежуточные продукты должны быть либо предварительно отделены от субстрата, или же должна существовать возможность для спектроскопических исследований в присутствии субстрата. Просто как аналитический инструмент, рассеяние нейтронов имеет здесь значительные преимущества перед оптической спектроско-

пией для некоторых систем. Например, некогерентное рассеяние на адсорбированных молекулах водорода может полностью доминировать над рассеянием от металлических или металлоокисных субстратов, которые непрозрачны для ИК-лучей или другого излучения в энергетическом диапазоне, представляющем интерес для диагностики поверхности или разновидностей включений. Эта относительная прозрачность субстрата по сравнению с адсорбированным водородом возникает из-за того, что вклад каждого атома сложной системы в интенсивность рассеяния пропорционален квадрату амплитуды связанного с ним колебания⁷.

Когда эти особенно благоприятствующие условия нейтронной спектроскопии объединяются с такими новыми чертами методики, как большие и контролируемые передачи импульсов, отсутствие оптических правил отбора для молекулярного возбуждения^{1,7}, появляются уникальные возможности для изучения химии поверхности и химии гетерогенного катализа. Возможно, даже более важной, чем идентификация промежуточных продуктов (которые могут иметь низкие концентрации в реальных системах), является возможность определения влияния поверхности на функции распределения реагирующих молекул или соответствующим образом выбранных пробных молекул. Для реакций при температурах, близких к температуре окружающей среды, колебательные функции распределения примерно равны единице для многих молекул. Таким образом, изучение того, как поверхность модифицирует молекулярные трансляционные и вращательные степени свободы, имеет особенное значение. Подвижность адсорбированных атомов и молекул до или после каталитической активации может быть фактором, ограничивающим число ступеней в последовательности реакций на поверхности или в нестехиометрических твердых телах. Измерения диффузионного уширения и форм-фактора квазиупругого рассеяния холодных нейтронов на таких системах имеет особенное значение и некоторые примеры этого вкратце рассмотрены ниже.

Чтобы определить возможности использования спектроскопии некогерентного неупругого рассеяния нейтронов как дополнительного к оптической спектроскопии инструмента, мы сначала рассмотрим последние достижения в чисто молекулярной спектроскопии, обращая специальное внимание на молекулы, имеющие настоящую или потенциальную важность для катализа.

II. СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕВАНИЙ

Спектры некогерентного НРН, приводимые здесь, измерялись или методами приращения энергии холодных нейтронов с помощью спектрометров времени пролета⁸ (для передач энергии приблизительно до 600 см^{-1}), или методами потери энергии с использованием спектрометра обратной геометрии с бериллиевым фильтром⁹ (для передач энергии от 250 см^{-1} до 1500 см^{-1}). В методе времени пролета для некогерентного рассеяния пучок почти моноэнергетических нейтронов, полученный с помощью вращающегося селектора скоростей, рассеивается образцом на ряд детекторов нейтронов, установленных под различными углами θ к первичному пучку. Энергетический спектр рассеянных нейтронов анализируется по измерению времени пролета рассеянных нейтронов и дает спектр возбуждений, имеющихся в образце. Если первичный и рассеянный нейтроны имеют волновые векторы k_0 и k' , то величина переданного при столкновении импульса равна

$$Q = k_0 - k' \quad (2)$$

и, как видно из (2), зависит от угла рассеяния между \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}' . Соответствующая величина переданной энергии равна

$$k\omega = \frac{1}{2m} (k_0^2 - (k')^2), \quad (3)$$

где m — масса нейтрона. Интенсивность рассеяния на одноатомной системе для данных значений переданных энергии и импульса на единицу телесного угла и переданной энергии есть дифференциальное сечение рассеяния:

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial \omega} \right)_{\text{нк}, j} = \frac{(b_{\text{нк}})_j^2}{2\pi} \frac{k'}{k_0} \int \int \exp i(Qr - \omega t) G_S(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt = \\ = \frac{(b_{\text{нк}})_j^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k_0} S(Q, \omega), \quad (4)$$

где $G_S(\mathbf{r}, t)$, $S(Q, \omega)$ — автокоррелятивная функция и закон рассеяния для движущегося атома j с эффективной длиной некогерентного (нк) рассеяния $(b_{\text{нк}})_j$ ¹⁰. Для молекул, центр масс которых фиксирован и которые не могут вращаться (как в большинстве молекулярных кристаллов), разложение закона рассеяния, содержащее только один фононный гармонический член, является хорошим приближением¹¹. В этом случае дифференциальное сечение рассеяния становится равным

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial \omega} \right)_{\text{нк}, j} = \frac{k'}{k_0} \cdot \frac{1}{N} \sum_j^N (b_{\text{нк}})_j^2 \exp(-2W_j) \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{kT} \right] \frac{\hbar(QC_j^v)^2}{4N\omega_v M_j} \times \\ \text{I} \quad \text{II} \\ \times \operatorname{csch} \frac{\hbar\omega_v}{2kT} \delta(\omega_v - \omega), \quad \text{III}$$

$$(5)$$

где фактор Дебая — Уаллера W_j дается как

$$W_j = \sum_v \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_v}{2kT} \right) \cdot \frac{\hbar(QC_j^v)^2}{4N\omega_v M_j}. \quad (6)$$

Здесь C_j^v — смещение j -го атома в моде v и M_j — масса j -того атома.

Полный молекулярный спектр НРН состоит из серии дельта-функций вида (5) по одной на каждую моду. Этот спектр сильно зависит от температурного фактора населенности (III), от суммы нормированных по массам собственных векторов мод (II) и длин рассеяния для j -ых атомов (I). Если молекула содержит атомы водорода, то очень большая величина $(b_{\text{нк}})_j^2$ и $1/M_j$ делают рассеяние на них доминирующим в наблюдаемом энергетическом спектре НРН. Выражение, сходное с (5), может быть написано для плотности состояний фононного спектра¹². Было показано, что взвешивание плотности состояний на водородных амплитудах не приводит к большим изменениям в положении особенностей Ван-Хова¹³. Можно ожидать, что в связи с малой дисперсией молекулярных мод это удачное положение характерно для молекулярного рассеяния, хотя некоторые особенности плотности фононных состояний могут быть подавлены в связи с более сильными эффектами массового вклада в те молекулярные моды, где многие из более тяжелых атомов могут не смещаться.

1. Трехатомные молекулы

В настоящее время спектры НРН ряда трехатомных молекул и ионов измерены с хорошим энергетическим разрешением, и они иллюстрируют то большое влияние, которое амплитуды колебаний протонов и взвешивание сечения рассеяния оказывают на молекулярные спектры. Эти весовые эффекты уникальны в НРН и составляют правила отбора для нейтронного рассеяния, которые имеют большую силу в молекулярной спектроскопии и применения которого будут развиты ниже в параграфе II, 2.

На рис. 1 показан спектр некогерентного НРН от твердой двуокиси углерода при 77°K в области спектра молекулярных колебаний⁴. Данные получены при угле рассеяния 81° на спектрометре с бериллиевым фильтром⁹ на реакторе PLUTO в Исследовательском центре по атомной энергии, Харуэлл. Энергетическое разрешение в 20 cm^{-1} ограничивается полушириной полосы пропускания анализирующего фильтра. В спектре хорошо видны два пика при 664 cm^{-1} и 1360 cm^{-1} , что соответствует модам изгиба молекулы и симметричного растяжения, соответственно. Ширина обоих пиков определяется экспериментальным разрешением. Так как спектр записывался путем счета рассеянных нейтронов за фиксированное время при каждой начальной энергии, то интенсивность пика при 1360 cm^{-1} составляет приблизительно половину того, что ожидалось бы, если бы был использован счет на постоянном мониторе, в связи с меньшей интенсивностью высоконергетических нейтронов в спектре реактора. Отношение интенсивностей пиков, таким образом, приблизительно равно отношению вырождений этих двух мод ($2 : 1$).

Следует особо выделить три черты спектра. Во-первых, несмотря на то, что CO_2 является почти чисто когерентно рассеивающей молекулой, некогерентное приближение¹⁰ представляется разумной гипотезой для тех значений переданных импульса и энергии, которые охватываются этим спектром. Во-вторых, отсутствие оптических правил отбора для нейтронного рассеяния может быть видно из сравнения данных по рассеянию нейтронов, инфракрасному поглощению¹⁴ и спектру комбинационного рассеяния (СКР), приведенных на рис. 1. Кристалл CO_2 принадлежит к пространственной группе T_h ⁶ с местной симметрией S_6 ¹⁵ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Изгибное колебание v_2 имеет симметрию $E_u + T_u$ в центре зоны Бриллюэна кристалла, и в ИК-спектре разрешаются две невырожденные компоненты. Многочисленные исследования толстых кристаллов показывают, что к колебанию v_2 добавляются молекулярные крутильные моды, вызывая поглощение со стороны больших энергий. Это явление проявляется также и в нейтронном рассеянии (максимум при 734 cm^{-1}). Энергетическое расстояние между v_2 и этой боковой полосой равно приблизительно 70 cm^{-1} , что соответствует с точностью до ошибок эксперимента, энергии первого максимума (при 65 cm^{-1}), найденного при изучении плотности фононных состояний CO_2 при 77°K методами времени пролета¹⁶.

Двухгаллоидные ионы FHF^- и CsHCl^- являются линейными трехатомными и различаются тем, что первый центросимметричен, в то время как второй (в CsHCl_2 при 269°K) почти определенно таковым не является. Спектры НРН от этих двух ионов в KHF_2 и CsHCl_2 при 296°K приведены на рис. 2 и 3. В KHF_2 ожидались следующие моды: антисимметричное растяжение при 1473 cm^{-1} , изгибные моды внутри и вне плоскости молекулы (расщепленные кристаллическим полем) при 1237 cm^{-1} и 1208 cm^{-1} и симметричное растяжение при 600 cm^{-1} . Только изгибная мода (при 1240 cm^{-1}) сильно проявляется в нейтронном спектре¹⁷ — вследствие большого вовлеченного колебательного смещения водорода.

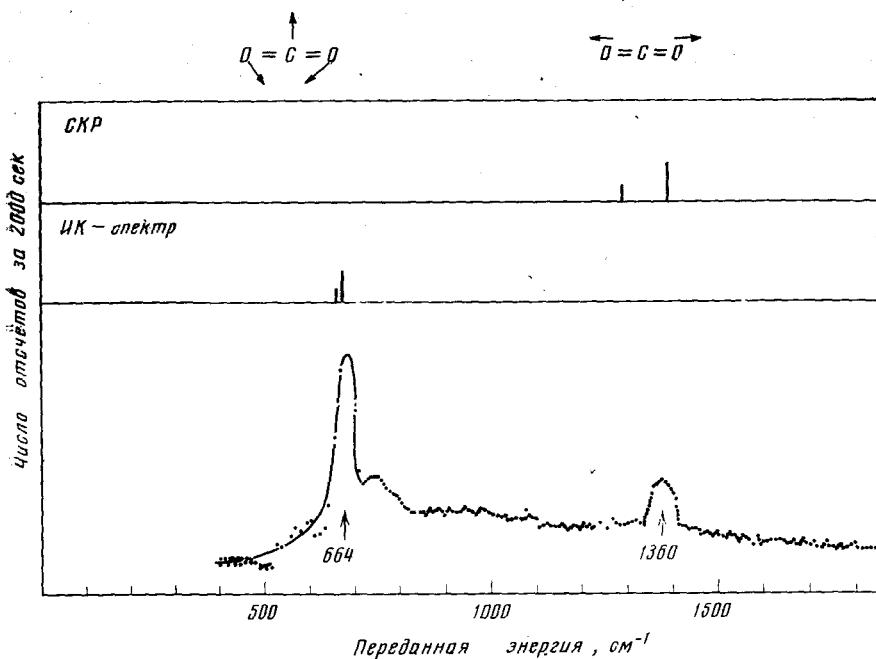


Рис. 1. Спектр некогерентного неупругого рассеяния нейтронов в области молекулярных колебаний кристалла CO_2 при 77°K , измеренный с помощью спектрометра с бериллиевым фильтром

По этой же причине симметричное растяжение при 600 cm^{-1} почти незаметно в этих центросимметричных образцах.

Изгибная мода в CsHCl_2 сразу же идентифицируется¹⁸ как сильная полоса при 650 cm^{-1} по правилам отбора для вклада амплитуд. Это под-

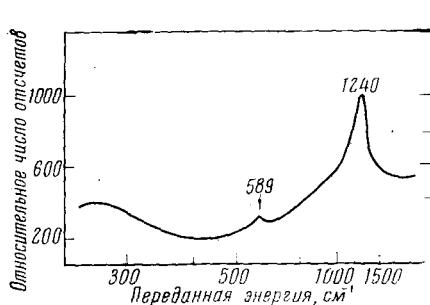


Рис. 2. Спектр НРН кристалла KHF_2 при 296°K , полученный на спектрометре с бериллиевым фильтром

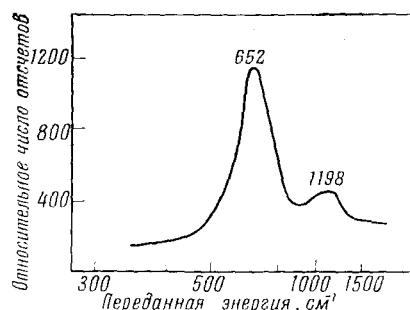


Рис. 3. Спектр НРН кристалла CsHCl_2 при 296°K , полученный на спектрометре с бериллиевым фильтром

тверждает объяснение¹⁹, предложенное для очень слабой линии при 630 cm^{-1} , которая может быть только с трудом и лишь при низких температурах замечена в ИК-спектре. Кроме того, наблюдение симметричного растяжения при 199 cm^{-1} в спектре времени пролета CsHCl_2 ¹⁸ подтверждает тот факт, что водород заметно двигается в этой моде и что ион не является центросимметричным.

2. Ароматические молекулы

Детальное рассмотрение приближений теории рассеяния нейтронов и количественных эффектов «правил отбора» для взвешивания на водородных амплитудах было проведено для ряда ароматических молекулярных кристаллов. Эти кристаллы были выбраны в связи с тем, что существует весьма точно определенное и допускающее передачу полемолекулярных сил, из которого могут быть вычислены собственные векторы мод в гармоническом приближении. Теоретические вычисления для рассеяния на молекулярных колебаниях в парадихлорбензole ($C_6H_4Cl_2$) и 1,2,4,5-тетрахлорбензole, в частности, сравнивались¹¹ с времязадержками измерениями самого высокого разрешения, имеющимися в распоряжении. Эти вычисления являются хорошим примером

с современных возможностей интерпретации некогерентных спектров НРН.

На рис. 4 показаны спектры времени пролета для 1,2,4,5-тетрахлорбензола, измеренные при комнатной температуре при углах рассеяния 43 и 90° по отношению к первичному пучку. Можно видеть, что спектр разделяется на две области: область молекулярных колебаний для передачи энергии выше 130 cm^{-1} и область колебаний решетки ниже этого значения. Сильные линии в молекулярной области могут быть приписаны основным колебаниям бензольного кольца симметрий B_{3u} , B_{2g} , B_{2u} молекулярной точечной группы D_{2h} и с очевидностью показывают очень значительное упрощение спектра, ожидаемого в этой области, в то время как многие другие моды, включающие хлорные деформации, проявляются в ИК- и СКР-спектрах. Ситуация с этой молекулой показательна и для других²⁰.

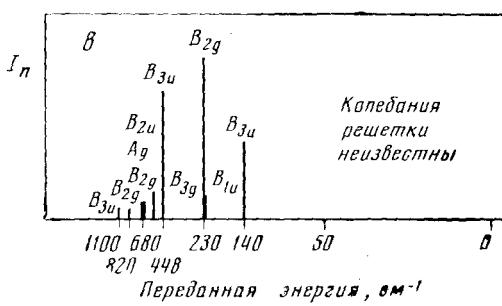
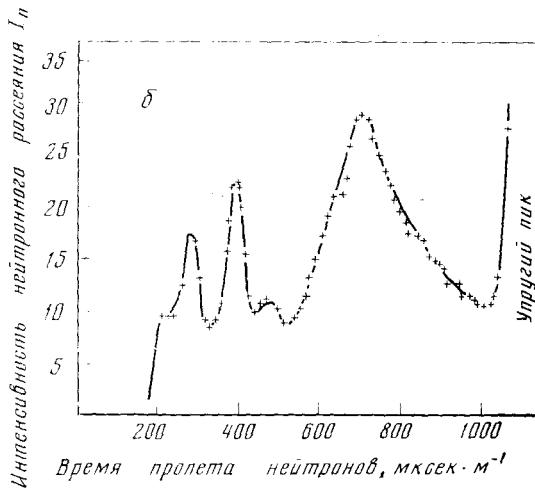
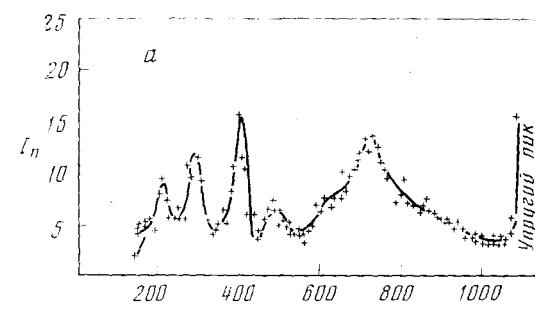


Рис. 4. Спектры НРН кристалла 1,2,4,5-тетрахлорбензола при 296° К, углы рассеяния 43 и 90°. На рис. в приведены оптические данные, взвешенные на квадратах водородных амплитуд. Интенсивность нейтронного рассеяния

$$In = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \tau} \cdot \frac{4\pi}{c_0} \cdot 10^5,$$

где σ_b — нормировочный спектр.

На линейной диаграмме (рис. 4, в) показано распределение мод, входящих в нейтронный спектр, с их относительными интенсивностями, вычисленными в однофононном гармоническом приближении и с помощью уравнения (5). Шерером^{21, 22} при использовании 49 параметров были вычислены значения силового поля 520 основных мод для 28 бензольных и хлорбензольных молекул. Было показано, что установление сходства измеренных времена-пролетных нейтронных спектров с рассчитанными является лучшим методом для сравнения теории и эксперимента.

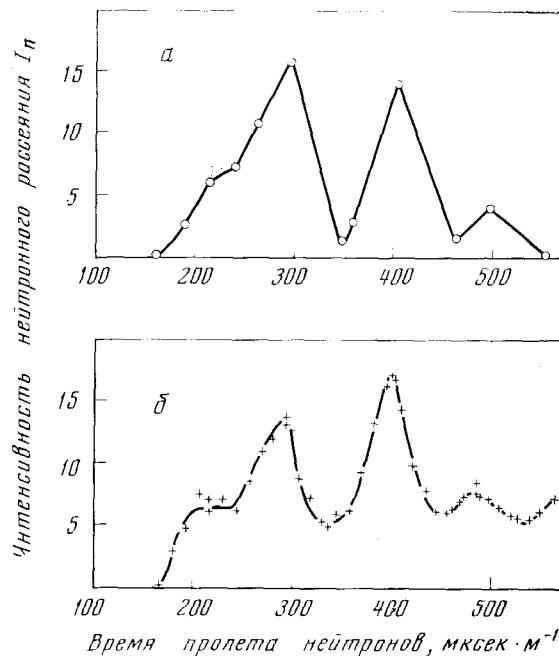


Рис. 5. Сравнение вычисленного (а) и наблюдаемого (б) спектров НРН времени пролета для кристалла 1,2,4,5-тетрахлорбензола при угле рассеяния 66°

Спектр времени пролета для моды формально есть вторая производная сечения рассеяния по телесному углу и изменению времени пролета $(\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \tau)_{\text{набл.}}$. Он может быть записан как свертка внутренней функции формы линии $(\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \tau)^v$ и функции разрешения спектрометра $F(\mathbf{Q}, \tau)$. Последняя предполагается треугольной и изменяющейся с величиной НК передачи энергии и импульса в соответствии с формулой Ройстона²³, преобразованной для размеров и положения нашего образца:

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \tau} \right)_{\text{набл.}}^v = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \sigma^{\text{НК}}}{\partial \Omega \partial \tau} \right)^v \cdot F(\mathbf{Q}, \tau) d\tau. \quad (7)$$

Собственная форма моды, полученная из (5) и (6) при усреднении по кристаллическим ориентациям и для не очень больших \mathbf{Q} , дается формулой

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \sigma^{\text{НК}}}{\partial \Omega \partial \tau} \right)^v &= \frac{1}{K_S} \frac{m}{\tau^3} \frac{k'}{k_0 N} \cdot \frac{2}{3} \sum_j^N (b_{\text{НК}})_j^2 \exp \left[-\frac{8}{5} W_j \right] \times \\ &\times \exp \left[-\frac{\hbar \omega_v}{2kT} \right] \operatorname{cosech} \left[\frac{\hbar \omega_v}{2kT} \right] \hbar \frac{Q^2 \cdot (C_j^v)^2}{4N \omega_v M_j} \delta (\omega_v - \omega), \end{aligned} \quad (8)$$

где m — масса нейтрона и K_s — постоянная пропорциональности между шереровскими ортонормированными амплитудами векторов и их действительными значениями.

Полный спектр времени пролета есть сумма вкладов от различных мод v , и это подразумевается под вычисленным спектром 1,2,4,5-тетрахлорбензола на рис. 5. Использовался экспериментально определенный фактор Дебая — Уаллера с $\frac{8}{5} W_j = 0,08$. Можно видеть, что совпадение между вычисленным и наблюдаемым спектрами при угле рассеяния $\theta = 66^\circ$ весьма хорошее.

3. Крутильные моды

Эффект взвешивания на водородных амплитудах и независимость от оптических правил отбора делает спектроскопию НРН особенно полезной для определения внутримолекулярных крутильных колебаний. Особый интерес в последнее время сосредоточен на крутильных колебаниях метильной группы в молекулах²⁴⁻²⁶ и полимерах²⁷⁻²⁹, где крутильная

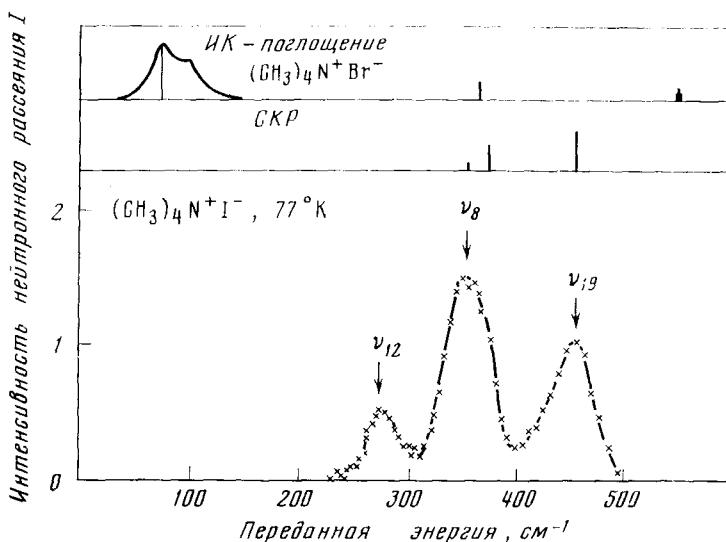


Рис. 6. Сравнение ИК- и СКР-спектра со спектром НРН для тетраметиламмониевого иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в области молекулярных колебаний. Спектр НРН, определенный с помощью спектрометра с бериллиевым фильтром, пропорционален спектру плотности состояний, взвешенному на водородных амплитудах

частота может быть использована для определения барьера для внутренних вращений, что существенно при изучении молекулярных конформаций. Пример молекулярного крутильного колебания, не обнаруживаемого ни с помощью ИК-, ни СКР-спектра, показан на рис. 6. При малых значениях переданной энергии в спектре НРН иона тетраметиламмония, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, сильное рассеяние от либраций всей молекулы происходит при передаче энергии около 100 см^{-1} . В области молекулярных колебаний выше 200 см^{-1} два сильных пика при 365 см^{-1} и 450 см^{-1} могут быть идентифицированы из сравнения с ИК-спектром³⁰ и СКР-спектром³¹, как дважды и трижды вырожденные деформации скелета

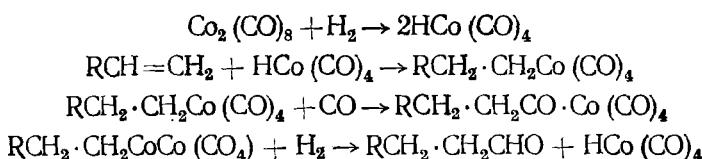
$\nu_8 (E)$ и $\nu_{19} (F_2)$ в приближенной молекулярной точечной группе T_d . Мода при 270 см^{-1} — ν_{12} в спектре НРН связана с кручением CH_3 , вокруг оси CH_3-N и принадлежит симметрии F_1 в T_d . Рис. 6 показывает, что спектр НРН дает больше информации, чем оптические данные, даже для водородсодержащих молекул, когда водородные смещения входят во все колебательные моды. Еще более важно то, что он снова демонстрирует как легко могут быть идентифицированы полосы посредством комбинации оптической спектроскопии и спектроскопии НРН.

Ион тетраметиламмония из-за высокой симметрии и низкой плотности поверхности заряда может служить зондом его окружения в ионных растворах³² и в тех случаях, когда он включен в кристаллографическую или слоевую решетку особой симметрии. Большая серия измерений была проведена³³ с этим ионом в качестве зонда в решетках глинистых минералов.

4. Молекулы, важные для катализа

Во многом катализическая активность переходных металлов и их соединений может быть приписана различным обратимым изменениям окислительного числа, возможным в этих веществах. В течение многих лет переходные металлы, главным образом никель и палладий, использовались в качестве переносчиков в реакциях гидрирования, и только недавно было обнаружено, что целый ряд карбониловых и других комплексных гидридов переходных металлов интенсивно образуются при восстановительных условиях в гомогенных растворах и действуют как переносчики водорода. Одно из простейших и давно известных веществ, кобальт карбонил гидрид, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, считается главным катализатором в реакциях гидроформилирования, важных для промышленного производства альдегидов и, далее, спиртов из моноолефинов под действием водорода и одноокиси углерода в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при высоких температурах.

Всем возможным кинетическим и стехиометрическим данным удовлетворяет следующий механизм³⁴:



Можно видеть, что для понимания кинетики этого процесса не только должны быть известны структуры и функции распределения для $\text{HCo}(\text{CO})_4$, но следует также сделать попытку разобраться в связях в $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ и родственных комплексах.

Эта система является одной из простейших реакций гомогенного катализа. Возможно большое число промежуточных комплексов между такими простыми веществами, как $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и сложными структурами, которые должны существовать на активных центрах при гетерогенном катализе, например, металлами. Одним из классов промежуточных продуктов является класс металлических кластерных соединений, таких как $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{Co})_{12}$ и др., которые будут обсуждены ниже.

Двумя простейшими выгодами, которые возникают из-за взвешивания некогерентного НРН на водородных амплитудах является то, что, во-первых, колебания атомов водорода в этих соединениях могут быть сразу же надежно определены, и, во-вторых, что они могут быть исполь-

зованы для характеристики молекул в качестве дополнения к результатам ЯМР высокого разрешения. Более важным, впрочем, является тот факт, что водородная колебательная мода чувствительна к молекулярной геометрии и, таким образом, может быть использована³⁵⁻³⁷ как индикатор молекулярной структуры и любых возмущений в ней, которые могут возникать в катализитическом процессе, в частности, при гетерогенном катализе.

Ниже мы рассмотрим несколько примеров использования спектроскопии НРН для сравнительно простых карбонил-гидридов. Нам представляется, что другие исследования, например, исследования динамики и барьеров для вращения в металлоалкилах окажутся также плодотворными.

Кобальт карбонил гидрид $\text{HCo}(\text{CO})_4$

О положении атома водорода в этом и сходных гидридах известно сравнительно мало. Дифракция электронов на парах показала, что каркасы $\text{M}(\text{CO})_4$ почти тетраэдрические, а широкие линии ЯМР ясно указывают на то, что расстояние $\text{Fe}-\text{H}$ в $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ равно всего $\sim 1,1 \text{ \AA}$, так что водородный атом может быть «похоронен» в электронах центрального металлического атома.

Частоты растяжения связи $\text{M}-\text{H}$ в ИК-диапазоне $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ оказались традиционно трудно обнаруживаемыми, а изгибные моды вовсе не удается регистрировать, так как они скрыты сильными металлокарбонильными изгибными модами. Проведено большое число теоретических и экспериментальных спектроскопических исследований вибрационного спектра³⁸, но они не дали полностью удовлетворительной идентификации мод. При исследовании $\text{HCo}(\text{CO})_4$ с помощью спектрометра с бериллиевым фильтром оказалось возможным провести новую идентификацию^{35, 37} для всех полос в среднем ИК-диапазоне и, таким образом, сравнить с другими соединениями, например, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Как $\text{HCo}(\text{CO})_4$, так и $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ исследовались в твердом состоянии при 77°K . На рис. 7 показан спектр $\text{HCo}(\text{CO})_4$ в сравнении с ИК-спектром газовой фазы. Частоты молекулярных мод весьма нечувствительны к температуре и агрегатному состоянию.

Одна из моделей молекулы состоит в том, что гидридный лиганд располагается вдоль оси C_3 молекулы и, таким образом, понижает симметрию молекулы формально до C_{3v} . В этой симметрии водородная изгибная мода имеет симметрию E . Из рассмотрения спектров ИК-поглощения и НРН сразу становится очевидным, что взвешивание на водородных амплитудах упрощает молекулярный спектр. Сильная полоса при 703 cm^{-1} сразу же идентифицируется как изгиб связи кобальт — водо-

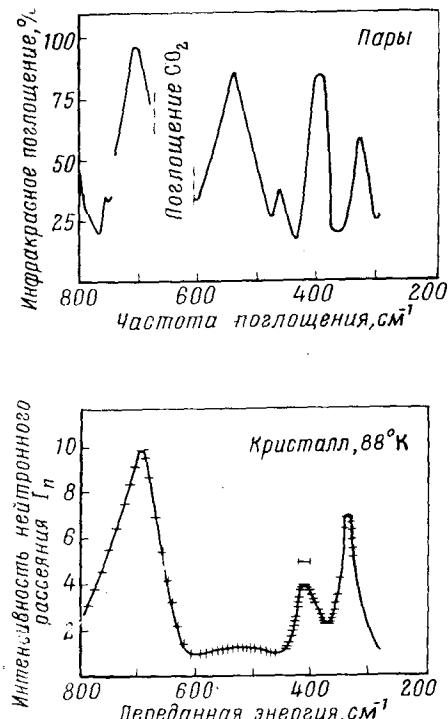


Рис. 7. Сравнение ИК- и НРН-спектров для $\text{HCo}(\text{CO})_4$

располагается вдоль оси C_3 молекулы и, таким образом, понижает симметрию молекулы формально до C_{3v} . В этой симметрии водородная изгибная мода имеет симметрию E . Из рассмотрения спектров ИК-поглощения и НРН сразу становится очевидным, что взвешивание на водородных амплитудах упрощает молекулярный спектр. Сильная полоса при 703 cm^{-1} сразу же идентифицируется как изгиб связи кобальт — водо-

род симметрии E . Пренебрежимо малый вклад прямого рассеяния на изгибах кобальт-карбонильных связей симметрии E , по сравнению с полностью обратной ситуацией в ИК-спектре, иллюстрирует силу правил запрета, действующих в рассматриваемых типах спектроскопии: ИК-поглощения и НРН.

В добавление к определению изгибных водородных мод другие моды симметрии E также немедленно проявляются в нейтронном рассеянии вследствие «перекачки» интенсивности из моды 703 см^{-1} . Это имеет место для мод при 403 см^{-1} и 331 см^{-1} . По разности ИК- и НРН-спектров сильная полоса 468 см^{-1} в ИК-спектре может быть приписана ортогональному классу в молекулярной точечной группе, A_1 , возбуждение которой вряд ли возмущает водородный атом. Поскольку ни в ИК-, ни в нейтронных спектрах не было наблюдено различимого расщепления, мы заключаем, что гидридный лиганд лишь слегка отклоняет молекулярную симметрию от T_d .

Железо карбонил дигидрид $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$

Эта весьма нестабильная молекула обладает приблизительно такой же как и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ тетраэдрической структурой каркаса. Недавняя интерпретация³⁸ широких линий ЯМР требует цис-водородной, C_{2v} , структуры с длиной связи металл — водород, равной $1,49 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Химические сдвиги линий ЯМР высокого разрешения в $20,7 \tau$ для $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ³⁹ и $20,8 \tau$ для $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁴⁰ также свидетельствуют в пользу молекулярной структуры, в которой два водородных атома занимают одинаковые места, т. е. структуры C_{2v} .

Спектр НРН³⁷, записанный при 77°K на спектрометре с бериллиевым фильтром (рис. 8), показывает значительное сходство в положении максимумов со спектром НРН от $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Так, при значениях переданной энергии $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается сильная полоса, связанная главным образом с колебаниями водородной связи. При использовании в монохроматоре плоскости алюминия {511} был получен спектр с более высоким разрешением, который явственно показал расщепление изгибной моды на син- и контрафазные компоненты при 690 см^{-1} и 760 см^{-1} , соответственно, связанные с движением двух водородных атомов. В рамках этого же сходства, «тетраэдрические» деформационные моды при 302 см^{-1} и 374 см^{-1} отчетливо проявляются в спектре, будучи усиленными из-за примешивания изгибных водородных мод.

Возможно, наиболее поразительным результатом понижения симметрии до C_{2v} является тот факт, что имеются водородные изгибные моды всех возможных классов, так что все колебания A_1 , A_2 , B_1 и B_2 становятся активными в НРН. Это сразу же становится очевидным из-за существен-

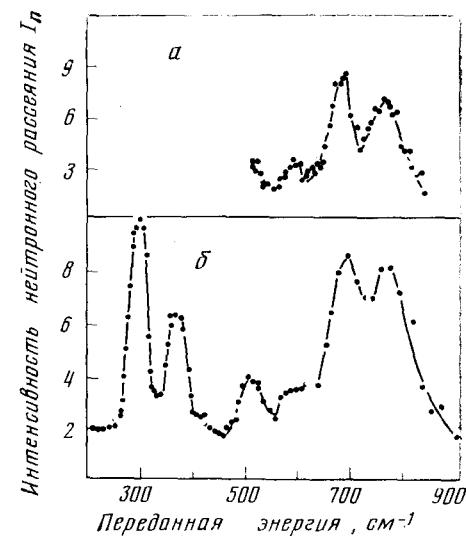


Рис. 8. Спектры НРН на спектрометре с бериллиевым фильтром для твердого $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ при 77°K : a — высокое разрешение, алюминий {511} как монохроматор. b — малое разрешение, алюминий {311} как монохроматор

вования центральной спектральной полосы при 510 см^{-1} , которая заполняет промежуток в центре соответствующего спектра $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Увеличение частоты этого A_1 колебания по сравнению с ИК-диапазоном для $\text{HCo}(\text{CO})_4$ находится в соответствии с понижением окислительного состояния металлического атома. Эта тенденция обнаруживается везде и может быть объяснена в рамках обычной схемы связей⁴¹. Частота растяжения связи металл — углерод подобным же образом увеличивается при переходе от $\text{Ni}(\text{CO})_4$ к $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ и к $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$.

Вследствие того, что искажение основного карбонильного каркаса добавленным водородным атомом мало, поведение полносимметричного колебания A_1 в $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ является хорошим индикатором молекулярной симметрии. В $\text{Ni}(\text{Co})_4$ эта мода не проявляется в ИК-спектре, но она возникает для $\text{HCo}(\text{CO})_4$, хотя в формальной C_{3v} симметрии эта мода все еще «нейтронно неактивна». Если симметрия понижается до C_{2v} , как в случае $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, мода становится «нейтронно активной». Следует подчеркнуть, что здесь обнаружаются эффекты очень малых возмущений, в то время как основная каркасная геометрия, видимая по дифракции электронов, в значительной степени остается неизменной. Ценность таких индикаторов в катализе может быть весьма велика. С помощью комбинирования нейтронных и оптических данных сейчас была проведена реидентификация многих спектров простых карбонилов переходных металлов³⁷.

Мостиковые гидриды и кластерные соединения $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$

Промежуточными по сложности между простыми гидридами и сложными веществами, способными участвовать в гетерогенном катализе, являются мостиковые гидриды и металлокластерные соединения. Предполагается, что в первом классе водородные атомы действуют как мостики, например, между атомами марганца в $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ и карбонильными группами на периферии внутреннего треугольного комплекса. Первой целью спектроскопии НРН было определение колебаний этих водородных атомов для установления структуры молекулы³⁸. Второй важной чертой является тот факт, что сами колебания тяжелых атомов металла могут быть определены, если в некоторых определенных модах кластерной структуры водородные атомы либо имеют большие амплитуды колебаний, либо «следуют» за движениями тяжелых атомов, с которыми они жестко связаны⁴². Атомы водорода выступают как индикаторы симметрии колебаний тяжелых атомов, которую, в противном случае, трудно определить посредством оптической спектроскопии.

На рис. 9 показаны два примера спектров НРН для соединений этого типа: $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ при $T = 296^\circ \text{ К}$. Спектр разделяется грубо на две области: выше и ниже 200 см^{-1} . В области высоких энергий изгибные колебания атомов водорода проявляются как узкие пики при 608 и 313 см^{-1} для $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ и при 320 см^{-1} (только колебание с меньшей энергией) для $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$. Наша настоящая гипотеза состоит в том, что колебания мостикового водорода неспарены с колебаниями внешних лигандов (см. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ и т. д.) и что две моды, видимые для $(\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ соответствуют изгибным колебаниям внутри и вне плоскости, в которой расположены металлические атомы. Это означает, что обнаружение этих мод возможно в широком ряде соединений, даже в таких, которые содержат много других водородных атомов, например, π -цикlopентадиенильные гидриды металлов.

Области низких частот спектров на рис. 9 содержат вклады от молекулярных колебаний тяжелых атомов, а также от плотности состояний колебаний решетки. Вследствие большой массы элементарной ячейки большая часть спектра колебаний решетки лежит для этих соединений, как правило, ниже внутримолекулярных мод, так что оказалось

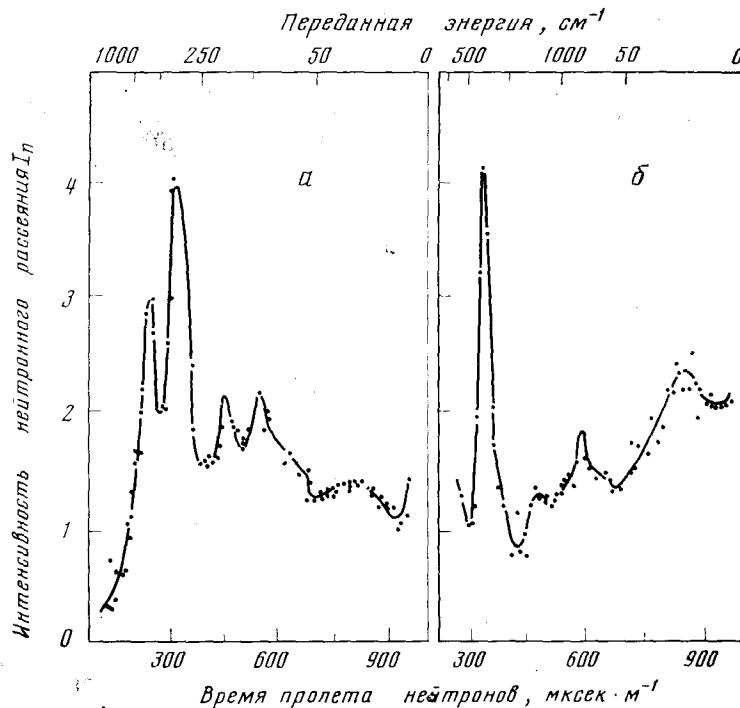


Рис. 9. Спектры времени пролета НРН $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ (а) и $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ (б) при углах рассеяния $\theta=45^\circ$ и $\theta=54^\circ$ по отношению к падающему пучку с длиной волны 4,2 Å

возможным идентифицировать достаточно сильные особенности в спектре рассеяния как колебания атомов металла в такой симметрии, где одновременно смещается водородный атом. Наиболее интенсивными модами этого типа обычно являются растягивающие колебания связи металл — металл, однако в настоящее время статистика спектров рассеяния нейтронов в этой области представляет собой проблему. Из-за того, что рассматриваемые соединения весьма редки, использовались только 50 мг вещества. Кроме того, требуется большая статистика для выделения слабых линий из фона.

В $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ колебание A_1 , обнаруженное с помощью нейтронной спектроскопии (рис. 9), происходит при $146 \pm 3 \text{ см}^{-1}$, а колебание E — при $96 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на мостиковые атомы водорода, эта молекула соответствует приближенно еще простой кластерной модели для равностороннего треугольника⁴³, наблюдаемое отношение частот колебаний A_1 и E равно $1,52 : 1$ вместо $1,41 : 1$.

Если мы предположим отсутствие силовых постоянных взаимодействия и пренебрежем карбонильными группами (NFRRL-приближение^{44 *})

* NFRRL — neglect of first row ligands — пренебрежение лигандами первого ряда.
(Прим. перев.).

средняя силовая постоянная для колебаний A_1 и E равна 0,41 мдин. \AA^{-1} . Эта величина сравнима с $K_1=0,41$ мдин. \AA^{-1} для силовой постоянной связи $Mn-Mn$ в $Mn_2(\text{CO})_{10}$, вычисленной тем же методом. Изогнутая трехцентровая двухэлектронная связь имеет меньшую силовую постоянную.

Спектр $H_2Re_3(\text{CO})_{12}$ имеет острый пик при $83\pm 2 \text{ см}^{-1}$, приписываемый колебанию E . Это дает для силовой постоянной значение 0,48 мдин, что опять приближенно равно половине силовой постоянной 0,82 мдин \AA^{-1} для двухъядерного карбонила. Длина связи $Re-Re$ в $Re_2(\text{CO})_{10}$ равна $3,02 \text{ \AA}^{13}$, в то время как в $H_2Re_3(\text{CO})_{12}$ длины мостиковых связей $Re-Re$ равны $3,173$ и $3,181 \text{ \AA}^{45}$. Частоту колебаний A_1 трудно определить, так как имеется два слабых пика при $151+4$ и $101\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

В результате таких измерений совместно с оптическими данными, становится возможным начать накопление сведений о молекулярных структурах и термодинамических данных для этих соединений. Это накопление, конечно, расширяется при использовании больших потоков нейтронов и лучшего разрешения по энергии.

III. ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Природа взаимодействия молекул с поверхностью и влияние поверхности на структуру молекул и транспортные явления в реагентах и продуктах реакций является предметом, одновременно сложным для изучения с помощью обычной методики и существенным для понимания гетерогенного анализа на практике. Эти вопросы по важности становятся рядом с определением изменяющихся промежуточных продуктов. Спектроскопия некогерентного нейтронного рассеяния вносит в эти вопросы ряд ясных черт, которые обладают уникальными потенциальными возможностями. Короткий и изменяемый период наблюдения в нейтронной спектроскопии позволяет считать замороженными молекулярные движения, такие как вращения и трансляции, которые в измерениях с большими временами (ЯМР и диэлектрическая релаксация) считаются свободными. Далее, может быть найдена более точная модель молекулярной динамики. Динамика ReH_6^- в K_2ReH_6 при комнатной температуре является хорошим примером этого в связи со свободой молекулярного вращения, которая наблюдается в ЯМР и НРН^{1, 46}.

Опять-таки, зависимость рассеяния от величины переданного импульса является определяющей для изучения газоподобного движения молекул в ячейках цеолита и других открытых решетках и для различных моделей диффузационного движения жидкостей вблизи поверхностей.

1. Взаимодействие газ — поверхность. Цеолитовые катализаторы. Молекулярные сита

Цеолиты типа «молекулярных сит» являются, в настоящем и потенциально, наиболее важной группой гетерогенных катализаторов для столь разнообразных реакций как каталитическое расщепление гидрокарбонатов, гидорасщепление, изомеризация парафинов, каталитическая реформация, реакции Фриделя — Крафтса и, изучающиеся в самое последнее время каталитическое окисление⁴⁷. Их значение основано на их уникальной кристаллической структуре и готовности, с которой катионы и другие атомы в активных местах могут селективно замещаться, давая новые простетические структуры.

Основная трехмерная кристаллическая решетка имеет одинаковые поры молекулярных размеров и, следовательно, очень большую пло-

щадь поверхности (до $1000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), доступные только для молекул определенного размера для каждого материала. Поверхность материала очень полярна, и решетка стабильна вплоть до сотен градусов Цельсия. Путем замены простых катионов типа натрия лантаном или другим сильно заряженным ионом, кислотность поверхности может быть увеличена одновременно с увеличением термической стабильности. Для модельных экспериментов, таких, как обсуждаемый ниже, последнее свойство особенно важно, так как все молекулы воды и другие посторонние

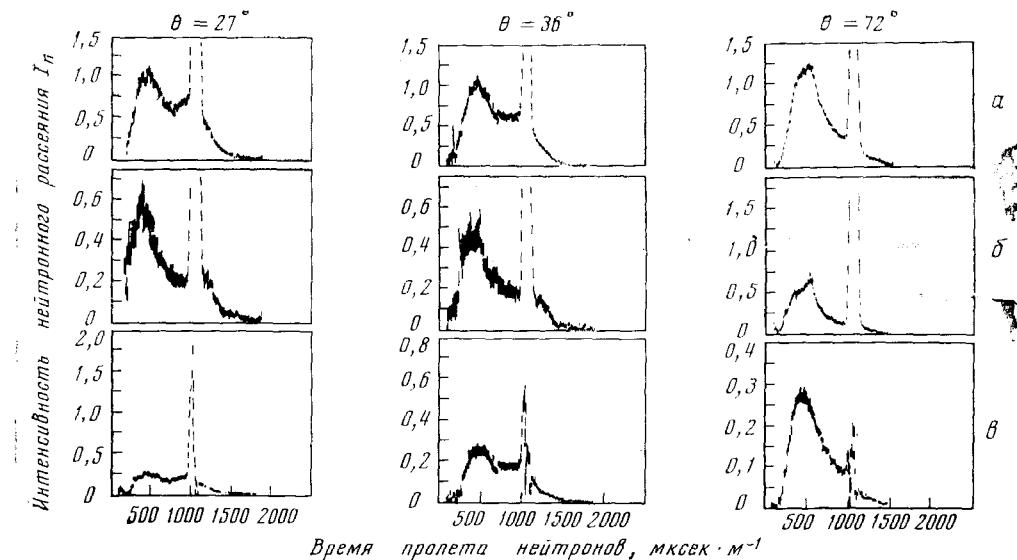


Рис. 10. Спектры времени пролета НРН для метана, адсорбированного на лантан-замещенном NaY-цеолите при давлении, равном 760 мм рт. ст.: а — емкость для образца + цеолит + CH_4 ; б — емкость + дегазированный цеолит; в — разность а — б

молекулы могут быть удалены из решетки при длительном выдерживании в высоком вакууме при температурах выше 700° . На такой чистой поверхности дейтериевый обмен между метаном CH_4 и газообразным дейтерием идет весьма быстро⁴⁸.

Так как решетка цеолита образована трехмерной сеткой кремниевых и алюминиевых тетраэдров, сечение рассеяния нейтронов на ней весьма мало и спектр НРН на адсорбированных водородных образцах может наблюдаться с высоким отношением сигнал/шум^{5, 49}. Ячейки, образующиеся при двух типах стыков пор в структуре молекулярного сита Линде 3 Å, имеют диаметр 11,4 и 6,6 Å. Большие ячейки могут принимать до 27 молекул воды или 12 молекул CH_3CN . Здесь мы сначала рассмотрим поведение адсорбированного газа метана в слегка заполненных ячейках лантан замещенного NaY-цеолита при комнатной температуре, а затем обратимся к динамике молекул воды и аммония в сильно заполненных ячейках. Спектры некогерентного НРН измерялись по методу времени пролета холодных нейтронов и корректировались по чувствительности счетчиков и фону посредством обычных методов⁵⁰.

На рис. 10 показан спектр некогерентного НРН для метана CH_4 адсорбированного на хорошо дегазированном La^{3+}Y -цеолите при давлении 760 мм. рт. ст.⁴⁸. Изотерма адсорбции обратна изотерме десорбции и указывает, что на 1 г цеолита адсорбируется около $5 \cdot 10^{-3}$ г CH_4 . Цеолит использовался в виде мелкого порошка, помещенного посредством

отпайки внутри откачиваемой емкости, изготовленной из нержавеющей стали. Были предприняты особые предосторожности при дегазации (до 10^{-7} мм. рт. ст. при 700°), которая проводилась в кварцевой колбе с большой площадью поверхности, присоединяемой непосредственно к емкости с образцом и вакуумной линии. После дегазации образец контактировал только с сухим метаном.

На рис. 10 показаны результаты для трех этапов процесса: (a) — полное рассеяние под углами $\Theta=27^\circ$, 36° и 72° к падающему пучку (б) — рассеяние на емкости для образца и дегазированном цеолите под теми же углами и (в) — рассеяние только на метане, получаемое как разность (a) и (б). Угловая зависимость как упругого рассеяния (~ 1000 мксек \cdot м $^{-1}$), так и неупрого пика при 500 мксек \cdot м $^{-1}$ (передача энергии 90 см $^{-1}$) заметна даже в общем рассеянии (a). При больших углах неупругое рассеяние похоже на рассеяние на свободно вращающемся газе метана⁵¹, предсказываемое теорией Крайгера — Нелкина⁵². Такое предположение о состоянии большей части газа в полостях подтверждается поведением одной из компонент рассеяния вблизи времени пролета первичных нейтронов. При $\Theta=27^\circ$ и $\Theta=36^\circ$ заметна широкая компонента с максимумом ~ 1000 мксек \cdot м $^{-1}$, положение которой смещается в сторону более коротких времен пролета при больших углах рассеяния. Это поведение характерно для упругого рассеяния на центрах масс для газов⁵¹ и описывается законом рассеяния⁵³:

$$S(Q\omega) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{M}{2\pi\hbar T Q^2}} \exp - \left[\frac{M}{2\pi\hbar^2 k T Q^2} \right] \left(\hbar\omega + \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \right), \quad (9)$$

где M — масса молекулы, а $\hbar\omega$ — передача энергии, соответствующая передаче импульса $\hbar Q$. Сечение рассеяния зависит только от относительных масс и средних скоростей нейтронов и молекул. В результате, в принципе, может быть получено распределение трансляционных скоростей для захваченных молекул. Странно эта теория приложима только к одноатомным системам и поэтому в⁵³ произведена ее модификация в терминах эффективных молекулярных масс для нейtron-протонных столкновений.

Качественный результат для этой системы вполне ясен — большинство молекул метана находится в газовой фазе и химические изменения имеют место для тех молекул, которые время от времени локализуются. Для этой системы было проведено детальное исследование⁴⁸ точной формы и угловой зависимости неупрого рассеяния с использованием программ ЭВМ, развитых для свободно вращающегося сферического волчка⁵⁴.

Следы локализованных молекул могут быть видны на рис. 10в, на котором после аккуратного вычитания б из а появляется остаточный некогерентный упругий пик при значениях энергии, соответствующих первичным нейтронам, интенсивность которого соответствует фактору Дебая — Уаллера. Это свидетельствует о локализованных колебательных движениях, по крайней мере для части молекул, и этот факт прослеживается тщательно и при пониженных температурах в связи теперь с исключительными трудностями в точном вычитании большого числа упругих отсчетов в спектрах а и б.

Сильно заполненные цеолиты

Ряд измерений на молекулярном сите 3А с его большими полостями (объем 600 Å 3), частично заполненными водой, был проведен⁵ на приборе с худшим энергетическим разрешением, чем достижимое теперь,

на нейтронах с длиной волны 5,3 Å. Результаты приведены на рис. 11 в сравнении с рассеянием на жидкой воде при 296°К. Для цеолитов рассеяние на включениях воды полностью доминирует над рассеянием на основной решетке.

Этот спектр сильно отличается от спектра адсорбированного метана. Прежде всего явный пик квазиупрого рассеяния при $1350 \text{ мксек} \cdot \text{м}^{-1}$, положение которого нечувствительно к углу рассеяния, ясно показывает, что в шкале наблюдаемых времен нейтронного рассеяния включенные молекулы ведут себя подобно жидкости или твердому телу. При больших передачах энергии ($300 \text{ мксек} \cdot \text{м}^{-1}$) в обоих случаях может быть виден специфический пик неупрого рассеяния в спектре воды (при передаче энергии 480 см^{-1}).

В то же время в этой области спектра газоподобного вращательного движения не наблюдается.

Вода в ячейках отличается от жидкой воды и влияние решетки явно проявляется двумя путями. Во-первых, низкочастотные моды для передач энегрии между 10 см^{-1} и 60 см^{-1} ($1200 \text{ мксек} \cdot \text{м}^{-1}$ $600 \text{ мксек} \cdot \text{м}^{-1}$ на рис. 11), которые характерны для жидкостей и, в частности, широкая полоса с максимумом при 58 см^{-1} для воды, ослаблены для внутриячеекой воды. Во-вторых, коэффициент диффузии для центра масс, измеренный по энергетическому уширению квазиупрого пика $^{32-55}$ уменьшен в цеолитах. Действительная толщина слоя воды в алюмосиликатных цеолитах не определена точно, так что выяснение причин уменьшения коэффициента диффузии весьма сложно. Поэтому исследования развиваются для двумерных структур в случае слоистых алюмосиликатов — вермикулитов и монтмориллонитов (разд. V).

IV. РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ И ИОННЫХ РАСТВОРАХ

В последнее время с помощью НРН достигнут заметный прогресс в понимании динамики молекулярных жидкостей $^{24, 32, 54, 56, 57}$ и ионных растворов $^{32, 58, 59}$. Это является необходимой стадией дальнейшего развития использования НРН для изучения взаимодействий жидкости с поверхностью. Здесь будут рассмотрены два направления развития.

Первое связано с тем, что вот уже давно существовала неуверенность в том, являются ли константы диффузии, измеренные по квазиупрогому уширению в некогерентных спектрах жидкой воды при 296°К теми же, что измеряется макроскопически, например, методами изотопных индикаторов или ЯМР и спинового эха. Доплеровское уширение квазиупрого пика в нейтронном рассеянии, несомненно, обычно возникает из-за относительного движения протонов и нейтронов в акте рассеяния и поэтому является спорным, может ли вращательная диффузия молекулы вокруг ее центра масс дать в ширину пика заметный вклад.

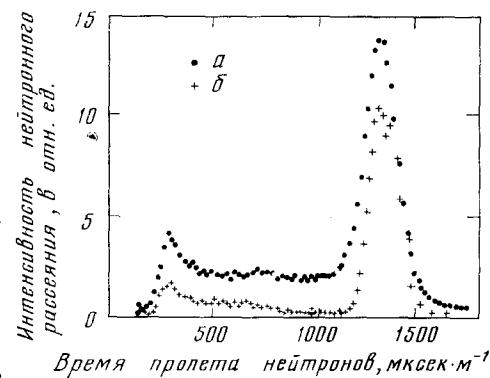


Рис. 11. Спектр времени пролета нейтронов с $\lambda = 5,3 \text{ \AA}$ под углом 60° на цеолите 3\AA , содержащем H_2O в сравнении со сходными данными для жидкой H_2O : a — жидк. H_2O ; b — H_2O в цеолите

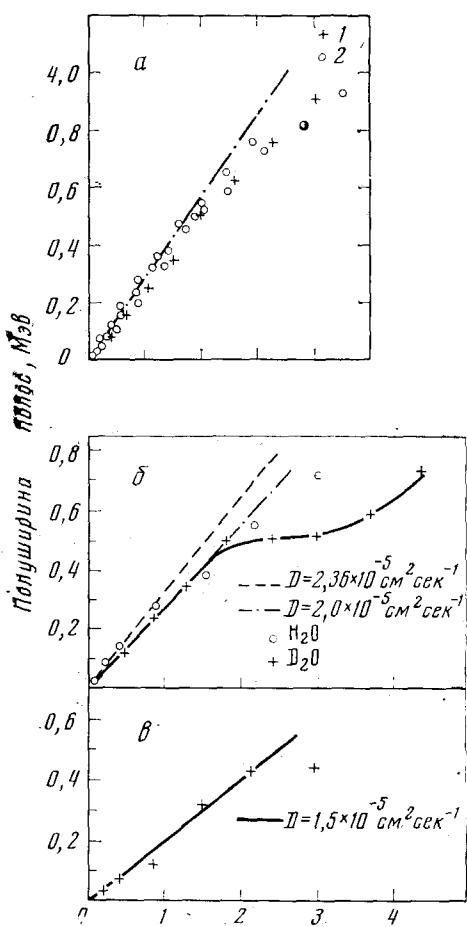


Рис. 12. Квазиупругое энергетическое уширение, ΔE в зависимости от квадрата передачи импульса Q^2 , $T = 296^\circ\text{K}$, для: α — жидкий H_2O (пунктирная кривая построена теоретически для $D = 2,36 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$); β — жидкое D_2O (1) и H_2O (2); γ — ион тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ в D_2O . По оси абсцисс (переданный импульс) $^2 \text{ а}^2 \text{Å}^{-2}$

Этот вопрос был решен экспериментально с точностью до наилучшего энергетического разрешения, возможного в настоящее время ($\frac{\Delta E}{E} = 10\%$), для $E_0 = 3,5 \text{ мэв}$ в серии экспериментов под руководством Стирлинга в связи с нашей работой по растворам солей³² и глинистым минералам^{60, 61}. На рис. 12 (α) показана зависимость квазиупругого уширения ΔE (мэв) для воды при 296°K от квадрата величины переданного импульса Q^2 , Å^{-2} . Данные для ряда экспериментов с различными исходными длинами волн нейтронов совпадают в области малых передач импульса со штрих-пунктирной линией, полученной в предположении, что закон Фликса является хорошей моделью для микроскопической диффузии и при использовании лучшего значения⁶² макроскопического коэффициента диффузии при этой температуре. Квазиупругий пик испытывает Лорентцевское уширение и уравнение, связывающее в этом случае полуширину пика ΔE и квадрат величины переданного импульса Q^2 , в этом случае выглядит так:

$$\Delta E = 2\hbar D Q^2, \quad (10)$$

где D — молекулярный коэффициент самодиффузии в $\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$.

Это согласие подтверждает, по крайней мере, эмпирически, что с помощью рассеяния нейтронов можно измерять микроскопические коэффициенты диффузии для воды. Более того, если к воде добавить такие «структурообразующие» и «структуроразрушающие» соли, как LiCl и KI , соответственно, то изменения коэффициента диффузии, измеряемые с помощью нейтронов, совпадают с результатами макроскопических исследований³² и имеют ту же концентрационную зависимость. Это придает большую уверенность в использовании нейтронной техники для измерений коэффициентов диффузии и имеет особую важность для изучения глинистых минералов, которые рассмотрены ниже, где всегда существует небольшая концентрация противоположных катионов (Na^+ , Li^+) в водной междуслоевой области.

Вопрос о причине того, почему вращательная диффузия не дает более сильного вклада в квазиупругой области (как это происходит в больших молекулах — см. ниже и^{54, 56}) является очень привлекательной

проблемой и несомненно связан с коротким и почти уникальным временем вращательной корреляции для молекулы и с возможностью того, что центр вращения не является центром масс в жидкости⁶³.

Другим ценным достижением в нейтронном рассеянии на ионных растворах является наблюдение микроскопической диффузии ионных³² и других растворенных веществ⁶⁴, в воде. Это может быть осуществлено на основе D₂O в качестве растворителя и такого сильного некогерентного рассеивателя, как ион тетраметиламмония, (CH₃)₄N⁺, в качестве растворенного вещества. Рис. 12 (б) и (в) показывают зависимость квазиупругого уширения от Q² для D₂O и для трехмолярного раствора (CH₃)₄N⁺Br⁻ в D₂O, соответственно, при 296° К. Зависимость ΔE от Q² для D₂O сильно отклоняется от простого закона Флика при передачах импульса выше 1,4 Å⁻¹ вследствие когерентного упругого рассеяния на D₂O. Это приводит к увеличению интенсивности рассеяния в квазиупругой области без увеличения всегда имеющегося, за счет некогерентного рассеяния на дейтерии, уширения. В результате полуширина пика остается приблизительно постоянной (или даже уменьшается, если передача импульса проходит через брэгговский пик). Этот эффект растворителя искажает поведение зависимости ΔE от Q² для (CH₃)₄N⁺Br⁻ в растворе, но при малых передачах импульса в каждом случае возможны хорошие измерения коэффициента диффузии в соответствии с законом Флика (уравнение (10)).

Был обнаружен интересный результат, заключающийся в том, что микроскопический коэффициент диффузии иона равен 1,5·10⁻⁵ см²сек⁻¹ в то время, как эксперименты по спиновому эхо дают 0,4·10⁻⁵ см²сек⁻¹. В настоящее время проводятся широкие исследования с целью определения того, связана ли большая величина, измеренная с помощью нейтронов, с вкладом ионной вращательной диффузии, и может ли ион действовать как индикатор локальной динамики растворителя.

V. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ В ТОНКИХ СЛОЯХ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Гидратационные слои, заключенные между листами силикатов в некоторых глинистых минеральных структурах представляют собой отличную модельную систему для изучения тонких водных пленок. В наиболее благоприятных случаях водные слои могут находиться в хорошо определенных условиях, причем толщина их легко меняется от нуля до величин порядка 100 Å.

В вермикулитах и монтмориллонитах силикатные листы разделены гидратационными слоями, содержащими подверженные обмену катионы. Природа воды в этих случаях являлась предметом широкого обсуждения⁶⁵. Обычно полагают, что поверхность силиката устанавливает некоторую степень упорядоченности структуры воды, но причины и величины этого упорядочения являются предметами споров^{66—68}.

Вследствие этого внутреннего интереса к упорядочению пограничных жидкостей и их явной связи со структурой и динамикой молекул в решетках трехмерных цеолитов, двумерная система аллюмосиликатных листов является привлекательной для изучения моделью⁶¹. Более того, недавно было обнаружено, что такие глинистые минералы действуют как эффективные катализаторы для объединения биологических макромолекул⁶⁹.

Для изучения молекул воды в гидратационных слоях применяется большое число методик. Исследование формы линии ЯМР в вермикулите и монтмориллоните показывает, что подвижность протонов зависит

от содержания воды в глине⁷⁰. Импульсный ЯМР на системах монтмориллонит + H₂O и + D₂O использовался для того, чтобы показать, что пограничная (межслоевая) вода является преимущественно ориентированной^{71, 72}. Самодиффузия протонов воды в гидратированном вермикулите исследовалась с помощью импульсного ЯМР-спинового эха⁷³. Эти и другие эксперименты еще не привели к полному пониманию структуры межслойевой воды и, в частности, подлежит оценке относительное влияние заряженной поверхности и растворенных катионов на образование порядка.

Спектрометрия рассеяния нейтронов хорошо подходит для изучения воды в глинах, так как силикатная структура практически «прозрачна» для нейтронного пучка в связи с малым сечением рассеяния на аллюмосиликатах по сравнению с рассеянием на водороде. Помимо этого, спектры регистрируют не только частоты молекулярных мод, но также и межмолекулярные моды и диффузионные движения включенных молекул воды. Последние подвергаются сильному влиянию структурных полей и могут изучаться благодаря тому, что возможно хорошее разрешение по энергиям.

Результаты рассеяния нейтронов могут быть использованы двумя различными способами. Относительно большие величины передачи энергии, до 800 см⁻¹, связаны с колебательными и вращательными движениями водородных частей системы, как это обсуждалось выше. Наumann, Сэффорд и Мамптон⁷⁴ измерили спектры НРН для ряда силикатных материалов с особым вниманием к области передачи энергии 200 см⁻¹—1000 см⁻¹. Некоторые из мод, обнаруженных ими, недавно были подтверждены при измерениях высокого разрешения на монтмориллонитах и вермикулитах с одним и двумя слоями воды⁶¹. При увеличении гидратации от нуля до двух слоев воды, пики в спектре НРН, характеризующие изгибные моды решеточных гидроксильных групп OH (например, при 700 см⁻¹) скрываются за более сильным рассеянием от слегка модифицированных крутильных колебаний молекул воды при 480 см⁻¹.

Ниже мы сконцентрируем внимание на более сильно насыщенных водно-глинистых системах, где толщина слоев межслойевой воды находится между 5 и 50 Å. Образцы из натриевого вермикулита из Янг Ривер (Зап. Австралия) и монтмориллонита Клей Спур были приготовлены по стандартной методике⁷⁵ с тем, чтобы получить литий- и натрийзамещенные материалы. Суспензии тщательно дialisированных глин выпаривались для получения пленок площадью 4×5 см² необходимой толщины, так что при пропитке водой до получения слоя воды выбранной толщины, имело место рассеяние не более 5% первичного пучка нейтронов. Измерения проводились на спектрометре времени пролета 6Н в Исследовательском центре по атомной энергии, Харуэлл⁸.

Толщины слоев проверялись на однородность и точная величина кристаллографической постоянной измерялась с помощью малоугловой рентгеновской дифракции⁷⁶. Образцы приготавливались путем добавления известного количества воды к тонким пленкам⁶¹ глинистых минералов. Эти пленки состоят из хорошо ориентированных пластиночек минерала микронных толщин со слоями воды, параллельными их развитым плоскостям. Измерения постоянных коэффициента диффузии воды в течение больших времен (даже с помощью спинового эха, где τ — время, необходимое для диффузии через градиент поля, может быть равно приблизительно 10⁻⁴ сек.) неизменно дают усредненные по времени коэффициенты диффузии, которые включают в себя диффузию между пластиночками. Из-за того, что нейтронные измерения ограничиваются пределами наблюдаемых шагов диффузии, такие измерения дают усредненные

по пространству коэффициенты диффузии. Для соответственным образом пропитанных пластинок количество воды вне слоев весьма мало, и это усреднение по пространству правильно отражает внутрислоевые коэффициенты. Совместно с макроскопическими исследованиями при этом может быть определен⁷⁷ технически важный фактор извилистости⁷⁸.

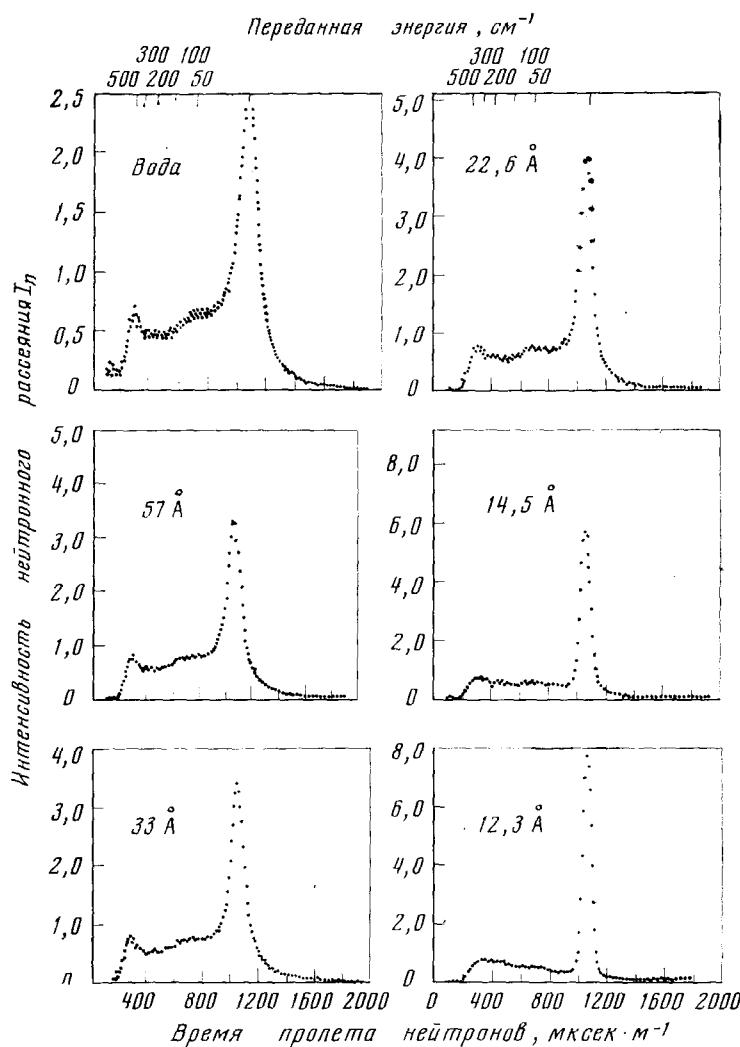


Рис. 13. Спектры времени пролета нейтронов с начальной длиной волны 4,2 Å, рассеянных под углом 90° на чистой воде и на слоях бод между алюмосиликатными листами литиевого монтмориллонита при 296° К. Указанные толщины равны толщине слоя воды плюс 10,6 Å, т. е. равны параметру решетки вдоль оси *C*

На рис. 13 показаны спектры времени пролета нейтронов точно определенных слоев воды толщиной до 47 Å в литиевом вермикулите. Насколько возможно судить по данным рентгеновского рассеяния, образцы пропитываются водой равномерно и параметр решетки вдоль оси *C* отмечен для каждого спектра. Вычитая из каждого значения 10,6 Å, можно вычислить толщину слоя воды.

В неупругой области спектров явно видны, даже для самых тонких слоев, следы крутильных колебаний молекул воды (при 480 см^{-1}), но изменения этого пика малы по сравнению с изменениями в низкочастотной неупругой области до передач энергии 50 см^{-1} и в квазиупругом пике. При 58 см^{-1} в жидкой воде имеет место весьма широкая полоса, которая тянется до очень низких частот. Она упоминалась выше в связи с водой в спектре цеолита (рис. 12). Этот пик сильно ослабляется в одно- и двухслоевых системах ($d < 14 \text{ \AA}$), но он постепенно усиливается с увеличением количества воды, включенной между листами. Интересно отметить, что неупругий спектр для тончайших слоев наиболее сильно напоминает спектр, обнаруженный для воды в цеолитах и это приводит к предположению о мономолекулярных или, максимум, бимолекулярных слоях, покрывающих поверхность в этих случаях.

С изменениями в неупругом спектре связано усиливающееся уширение квазиупругого пика. Это может быть наиболее просто видно из рис. 13 при сравнении абсолютных максимумов квазиупругого пика, так как весь спектр в каждом случае нормирован по ванадиевому структурному рассеивателю. Падение пикового значения свидетельствует об увеличении уширения. Угловая зависимость квазиупругого уширения изменилась для каждой пропитки. Была обнаружена почти линейная зависимость ΔE от Q^2 , причем наклон ее (т. е. коэффициент молекулярной диффузии) увеличивался с увеличением толщины слоев. Наблюдалась почти логарифмическая зависимость коэффициента самодиффузии воды от обратной толщины ее слоев⁷⁶. Рис. 14 суммирует результаты по диффузии. Так как допплеровское уширение зависит от относительного направления диффузии, то приведенные коэффициенты диффузии являются взвешенными средними, для D_{\perp} , перпендикулярного слоям, и D_{\parallel} , параллельного им. Эти величины могут быть получены из дальнейшего анализа данных. Взвешивание сильнее влияет на результаты для более тонких слоев.

Из анализа полученной зависимости видно, что при бесконечной толщине коэффициент диффузии экстраполируется почти к значению для массивного образца при данной температуре. С учетом в известной степени неопределенности величины $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ⁶², это больше указывает на постепенные изменения в структуре воды, чем на какое-либо связанное упорядочение дальнего порядка, индуцированное поверхностью. Линейная связь $\lg D$ и $1/d$ также согласуется с этой моделью⁷⁶. Измерения показывают, что эффекты упорядочения весьма нечувствительны к поверхностной плотности заряда и замещаемым катионам, так как точки для натрия и лития, и монтмориллонитов и вермикулитов лежат на одной прямой. Область влияния поверхности может быть охарактеризована толщиной слоя, при которой диффузия воды составляет половину ее значения в массивном образце. Эта толщина равна приблизительно 15 \AA . Это заключение с очевидностью подтверждается спектрами неупругого рассеяния при более высоких энергиях.

Если постулировать, что водные мениски вдоль границы глинистой пластины являются вогнутыми с нулевым углом контакта благодаря уменьшению средней молекулярной свободной энергии включенной жидкости за счет поверхностных потенциалов, то удивительная зависимость коэффициента диффузии от обратной толщины слоев может быть объяснена. При этих условиях радиус кривизны $r = d/2$, где d — толщина слоя воды. В соответствии с уравнением Кельвина⁷⁹ уменьшение поверхностной свободной энергии, и следовательно (в соответствии с уравнением Гиббса — Дьюсма), объемной свободной энергии на моль равно

$$\Delta G = -\frac{2\gamma V}{a}. \quad (11)$$

где γ — кривизна поверхности, а V — молярный объем воды. В рамках теории диффузии Эйринга энергия активации для диффузии связана со свободной энергией испарения,

$$D = D_0 \exp - [\Delta G_{\text{исп}} / RT]. \quad (12)$$

Таким образом, можно видеть, что уменьшение $\Delta Q_{\text{исп}}$ приводит к логарифмическому уменьшению коэффициента диффузии. Отсюда следует соотношение между $\lg D$ и $1/d$. Удивительно, что эта очень грубая макроскопическая теория дает результаты, очень близкие к действительному.

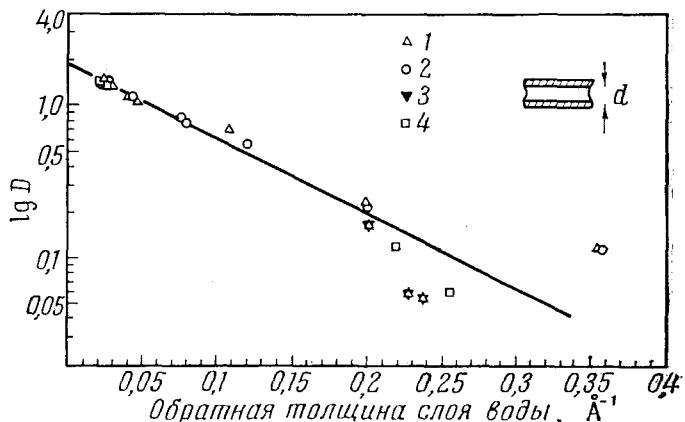


Рис. 14. Зависимость коэффициента диффузии воды при 23° (измеренная посредством квазиупругого рассеяния нейтронов) для слоев воды в натриевом монтмориллоните (1), литиевом монтмориллоните (2), натриевом вермикулите (3), и литиевом вермикулите (4)

сти: рассчитанный наклон прямой на рис. 14 при использовании обычных величин γ и V равен $10,6 \text{ \AA}^{-1}$, а действительный составляет $13,6 \text{ \AA}^{-1}$. Этой работе предстоит дальнейшее развитие и экспериментально, с целью исследования анизотропии диффузии, и теоретически — для нахождения микроскопической теории наблюдаемых изменений свободной энергии молекул.

* * *

Рассмотренные эксперименты показывают только самые начала, от которых развиваются приложения спектроскопии некогерентного неупругого рассеяния нейтронов к проблемам катализа. Эти эксперименты будут значительно улучшены при получении лучших разрешений и больших потоков нейтронов, которые становятся теперь возможными при использовании реакторов с высокими потоками в пучках. Можно ожидать также развития техники когерентного рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. White, в книге Molecular Spectroscopy 1971, Ed. P. Hepple, стр. 199.
2. L. Holliday, J. W. White, Pure Appl. Chem., 1971, 27 (2).
3. J. W. White, в книге Textbook of Polymer Science, Ed. A. D. Jenkins, North Holland, 1972, гл. 27.
4. M. B. M. Harryman, J. Kjems, P. A. Reynolds, J. W. White, Proc. Int. Conf. Phonons, Rennes, Ed. M. A. Nusimovici, Flammarion, Paris, 1971, стр. 209.
5. P. A. Egelstaff, J. S. Downes, J. W. White, Special Publication on «Molecular Sieves», стр. 306, Chem. a. Ind., 1967.
6. Theories of Chemical Reaction Rates, K. J. Laidler, McGraw Hill, 1969.
7. См., например, J. W. White, Scattering by molecular motions в книге Chemical Applications of Neutron Scattering, Ed. B. T. M. Willis, Oxford Univ. Press, 1972.

8. L. J. Bunce, D. H. C. Harris, G. C. Stirling, Harwell Research Report AERE — R6246, H. M. S. O., 1970.
9. B. C. Haywood, Disc. Faraday Soc., 48, 163 (1969).
10. W. M. Lomer, G. G. E. Low, гл. I Thermal Neutron Scattering, Ed. P. A. Egelstaff, Academic Press, 1965.
11. P. A. Reynolds, J. W. White, Disc. Faraday Soc., 48, 131 (1969).
12. И. И. Гуревич, Л. В. Тарасов, Физика нейтронов низких энергий, «Наука», М., 1965.
13. G. S. Pawley, P. A. Reynolds, J. K. Kjems, J. W. White, Solid State Commns, 9, 1353 (1971).
14. D. A. Dows, Spectrochim. Acta, 13, 308 (1959).
15. S. H. Walmsley, Anderson Mol — Phys., 7, 583 (1963).
16. M. B. M. Harryman, Part II Thesis, Oxford University, 1971.
17. M. F. Collins, B. C. Haywood, G. C. Stirling, J. Chem. Phys., 52, 1828 (1970).
18. G. C. Stirling, C. J. Ludman, T. C. Waddington, J. Chem. Phys., 52, 2730 (1970).
19. J. W. Nibler, G. C. Pimentel, Там же, 47, 710 (1968).
20. P. A. Reynolds, J. K. Kjems, J. W. White, Там же, 56, 2928 (1972).
21. J. R. Scherer, Spectrochim. Acta, (A), 23, 1489 (1967).
22. J. R. Scherer, Planar Vibrations of Chlorinated benzenes, Dow Chem. Co.
23. R. J. Royston, Nuclear Instrum. Methods, 30, 184 (1960).
24. B. K. Aldred, R. C. Eden, J. W. White, Disc. Faraday Soc., 43, 169 (1967).
25. J. J. Rush, J. Chem. Phys., 46, 900 (1967).
26. P. N. Brier, J. S. Higgins, R. Bradley, Molec. Phys., 21, 721 (1971).
27. G. F. Longster, J. W. White, J. Chem. Phys., 48, 5271 (1968).
28. G. Allen, J. S. Higgins, Molecular Spectroscopy 1971, Ed. P. Hepple, Institute of Petroleum, London, стр. 261.
29. D. A. Peace, J. W. White, Proc. 2nd European Polymer Spectroscopy Conference, Milan, July 1971, Quaderni della Richerche, Italian.
30. G. L. Bottger, A. L. Geddes, Spectrochim. acta, 21, 1701 (1965).
31. J. T. Edsall, J. Chem. Phys., 5, 225 (1937).
32. J. W. White, Ber. Bunsen Ges., 75, 379 (1971).
33. S. Olejnik, J. W. White (в печати).
34. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, 1962.
35. J. W. White, C. J. Wright, Chemical Communs, 1970, 970.
36. J. W. White, C. J. Wright, Там же, 1970, 971.
37. J. W. White, C. J. Wright, J. Chem. Soc., Faraday II, 68, 1423 (1972).
38. A. P. Ginsberg, Adv. in Trans. Metal Chem., 1, 209 (1965).
39. R. A. Friedel, I. Wender, S. L. Shufler, H. W. Sternberg, J. Am. Chem. Soc., 77, 3951 (1955).
40. F. A. Gottor, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., 1956, 1305.
41. L. E. Orgel, An Introduction to transition metal Chemistry, Methuen, London, 2nd Edn., 1966.
42. J. W. White, C. J. Wright, J. Chem. Soc., (A), 1971, 2843.
43. C. O. Quicksall, T. G. Spiro, Inorg. Chem., 7, 2365 (1968).
44. T. G. Spiro, Prog. Inorg. Chem., 11, 1 (1970).
45. M. R. Churchill, P. H. Bird, H. D. Kaesz, R. Bau, B. Fontall, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7135 (1968).
46. J. W. White, C. J. Wright, J. Chem. Soc. Faraday II, 68, 1414 (1972).
47. R. L. Mays, P. E. Pickert, в книге Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, стр. 112.
48. H. L. Thomas, J. W. White (неопубликованные данные).
49. H. Boutin, G. J. Safford, H. R. Danner, J. Chem. Phys., 40, 2670 (1964).
50. См. например, G. F. Longster, J. W. White, Mol. Phys., 16, 1 (1969).
51. F. J. Webb, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, I. A. E. A., Vienna, 1963, Т 1, стр. 457.
52. T. J. Kreiger, M. S. Nelkin, Phys. Rev., 106, 290 (1957).
53. J. A. Janik, A. Kowalska, Thermal Neutron Scattering, Ed. P. A. Egelstaff, Academic Press 1965, гл. 9.
54. B. K. Aldred, G. C. Stirling, J. W. White, Faraday Symp. Chem. Soc., 1972, No. 6, 135—160, Disc. 161—168.
55. K. E. Larsson, см.⁵³, гл. 8.
56. K. E. Larsson, Phys. Rev., A3, 1006 (1971).
57. V. F. Sears, Canad. J. Phys., 45, 237 (1967).
58. G. J. Safford, P. S. Leung, Ber. Bunsenges., 1971, 75, 366.
59. G. J. Safford, P. S. Leung, A. W. Naumann, P. C. Schaffer, J. Chem. Phys., 50, 4444 (1969).
60. R. J. Hunter, G. C. Stirling, J. W. White, Nature (Physical Science), 230, 192 (1971).
61. S. Olejnik, G. C. Stirling, J. W. White, Special Discussions of the Faraday Society, 1, 194 (1970).
62. N. J. Trappeniers, C. J. Gerritsma, P. H. Oesting, Phys. Letters, 18, 256 (1965).

63. *G. C. Stirling, J. W. White* (в печати).
64. *F. Franks, J. Ravenhill, P. A. Egelstaff, D. I. Page*, Proc. Roy. Soc., A 319, 189 (1971).
65. *J. Graham*, Rev. Pure and Appl. Chem., 14, 81 (1964).
66. *P. F. Low*, Adv. Agronomy, 13, 269 (1961).
67. *R. T. Martin*, Clays and Clay Minerals, Proc. Nat. Conf., 40, 540 (1962).
68. *W. Drost-Hansen*, Ind. Eng. Chem., 61, 10 (1969).
69. *M. Paecht-Horowitz, J. Berger, A. Katchalsky*, Nature, 228, 14 (1970).
70. *J. Graham, G. W. West, Walker*, J. Chem. Phys., 40, 540 (1964).
71. *D. E. Woessner, B. S. Snowden*, J. Colloid. Interface Sci., 30, 54 (1969).
72. *D. E. Woessner, B. S. Snowden*, J. Chem. Phys., 50, 1516 (1969).
73. *B. D. Boss, E. O. Stejskal*, J. Colloid and Interface Sci., 26, 271 (1968).
74. *A. W. Naumann, G. J. Safford, F. A. Mumpton*, Clays and Clay Minerals, Proc. Nat. Conf., 14, 367 (1966).
75. *A. M. Posner, J. P. Quirk*, Proc. Roy. Soc., A 278, 35, (1964).
76. *S. Olejnik, J. W. White*, Nature, 236, 62 (1972).
77. *S. Olejnik, J. W. White* (готовится к печати).
78. *W. D. Kemper, D. E. L. Maasland, L. K. Porter*, Soil. Sci. Sol. Amer. Proc., 28, 164 (1964).
79. *A. W. Adamson*, Physical Chemistry of Surfaces, Interscience, 1967.

Колледж Св. Джона, Оксфорд, Великобритания
