

УДК 135.52

РЕЛАКСАЦИЯ И ДВУМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ

Бендерский В. А., Величко Г. И.

Методом лазерного температурного скачка, состоящим в измерении электрического сигнала электрохимической ячейки при нагреве металлического электрода наносекундными лазерными импульсами, определяются избыточная энтропия образования и характеристические времена релаксации двойного электрического слоя на границе металла с раствором электролита. Сочетание данных лазерного температурного скачка и электрохимических методов показывает, что ориентационная перестройка монослоя растворителя и адсорбция поверхностно-активных веществ при изменении потенциала электрода и состава раствора носят характер двумерных фазовых переходов первого и второго рода.

Библиография — 73 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1065
II. Импульсный нагрев металлического электрода	1066
III. Температурные коэффициенты падения потенциала в дэс	1068
IV. Методика измерений	1069
V. Лазерный температурный скачок в разбавленных растворах электролитов	1071
VI. Избыточные энтропия и теплоемкость плотной части дэс	1073
VII. Адсорбция анионов	1077
VIII. Адсорбция органических веществ	1079

I. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальной основой теории двойного электрического слоя (дэс) являются данные классических электрохимических методов поверхностного натяжения и дифференциальной емкости. Их измерение на границе раздела растворов электролитов с идеальнопolarизуемыми металлическими электродами с атомно-гладкой поверхностью, в частности, ртутным, обеспечили количественное описание основных явлений: образования поверхностных избытков ионов в плотной и диффузной частях дэс, адсорбцию в его внутренней области дипольных молекул растворителя, ионов и поверхностно-активных веществ (см. например, [1, 2]). Однако в связи с развитием теоретических моделей дэс, для проверки которых необходимы данные о его структуре и динамических свойствах, выявилась ограниченность этих традиционных методов. Изучение упаковки и ориентации молекул и взаимодействий между ними, молекулярной подвижности на границе раздела, изменения гидратации ионов при переходе из объема раствора в дэс и множество подобных вопросов стимулировали создание новых методов. Одним из них является метод лазерного температурного скачка (ЛТС), измеряющий температурные коэффициенты падения потенциала и характеристические времена релаксации дэс. Первая из этих величин является термодинамической, и в этом отношении метод ЛТС дополняет традиционные электрохимические методы. Зависимости времен релаксации от потенциала электрода и состава раствора, впервые измеренные с помощью ЛТС, обнаружили связь динамики дэс с его строением.

Первые исследования дэс этим методом тесно связаны с изучением фотоэмиссии из металлов в растворы электролитов [3]. В одной из первых работ, посвященных закономерностям фотоэмиссии [4], было обнаружено, что изменение потенциала электрода при его импульсном освещении обусловлено не только эмиссией электронов из металла в раствор, но и нагревом электрода светом, поглощаемым в металле. Сигнал импульсного нагрева \mathcal{V}_h удалось отделить от сигнала фотоэмиссии, используя свет с достаточно большой длиной волны, при которой отсутствует фотоэмиссия. Согласно [4], \mathcal{V}_h обладает характерной зависимостью от потенциала электрода E и, в частности, изменяет знак вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ). В [5], где зависимость $\mathcal{V}_h(E)$ изучена более подробно, был обнаружен сдвиг потенциала нулевого отклика (ПНО), при котором $\mathcal{V}_h = 0$, относительно ПНЗ, составляющий от $-0,10$ до $-0,15$ В и обусловленный дипольным скачком потенциала. При НПО происходит переориентация диполей воды, находящихся во внутренней области дэс. В [5] изучены зависимости $\mathcal{V}_h(E)$ в растворах кислот и показано, что \mathcal{V}_h содержит постоянную составляющую, обусловленную термодиффузией.

В первых работах [4, 5] электрод нагревался импульсами света длительностью $t_0 \geq 10^{-6}$ с, когда кинетика сигнала нагрева определяется формой импульса и постоянной времени электрохимической ячейки. В [6] проведены измерения $\mathcal{V}_h(E, t)$ при лазерном нагреве ($t_0 \sim 10^{-8}$ с), установившие, что в разбавленных растворах электролитов вблизи ПНЗ время релаксации диффузной части дэс соответствует времени диффузионного смещения ионов на дебаевскую длину, а время релаксации плотной части дэс резко увеличивается в узкой области потенциалов, близких к ПНО.

Как показано в [7], сигнал нагрева пропорционален производной избыточной энтропии дэс S° по заряду электрода, т. е. в ПНО S° имеет экстремум. В области потенциалов идеальной поляризуемости ртутного электрода методом ЛТС обнаружены три ПНО, отвечающие двум максимумам и минимуму S° . Наличие двух максимумов S° , резкое увеличение вблизи них времен релаксации, а также аномалии избыточной теплоемкости, рассчитанной из температурных зависимостей S° , дали основание предположить, что ориентационная перестройка монослоя диполей воды во внутренней области дэс, происходящая под действием его электрического поля, является двумерным фазовым переходом второго рода [8, 9].

Дальнейшие исследования методом ЛТС показали, что зависимости $\mathcal{V}_h(E)$ и $\tau(E)$ весьма чувствительны к изменению строения дэс, связанному с адсорбцией неорганических анионов и поверхностно-активных органических веществ.

Вопрос о двумерных фазовых переходах был поднят в одной из первых работ Фрумкина [10], который указал, что при наличии сильного межмолекулярного притяжения адсорбированных органических молекул адсорбционный слой в определенном интервале заполнений становится двухфазным. Это взаимодействие феноменологически учитывается в изотерме адсорбции Фрумкина введением аттракционной постоянной, при критическом значении которой возникает фазовый переход первого рода [11]. Применение ЛТС установило, что кооперативная перестройка дэс происходит в результате переходов различного порядка. В настоящем обзоре впервые последовательно рассмотрены основы нового метода и результаты его применения.

II. ИМПУЛЬСНЫЙ НАГРЕВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА

Изменение температуры поверхности металла, находящегося в контакте с раствором, под действием импульса света, поглощаемого в металле, описывается соотношением (см. например, [3, 7]):

$$\Delta T(t) = \frac{L(1-R)}{\sqrt{\pi \kappa \rho}} \left(1 + \sqrt{\frac{\kappa_1 c_1 \rho_1}{\kappa \rho}} \right)^{-1} \int_0^t \frac{f(t')}{\sqrt{t-t'}} dt' \quad (1)$$

где κ , c , ρ и κ_1 , c_1 , ρ_1 — теплопроводность, теплоемкость и плотность металла и раствора соответственно, L — интенсивность света, R — коэффициент его отражения металлом, нормированная функция $f(t)$ описывает форму импульса лазера. Максимальный скачок температуры, создаваемый импульсом с длительностью t_0 , равен:

$$\Delta T_m = \frac{L(1-R)}{\sqrt{\pi \kappa c \rho}} \left(1 + \sqrt{\frac{\kappa_1 c_1 \rho_1}{\kappa c \rho}} \right)^{-1} \sqrt{t_0} \quad (2)$$

Изменение температуры поверхности во времени при $t \gg t_0$ не зависит от характеристик металла и описывается соотношением:

$$\Delta T(t) = \Delta T_m \sqrt{\frac{t_0}{t}} \quad (3)$$

Соотношения (1)–(3) справедливы, когда толщина электрода d и размеры лазерного пятна, т. е. диаметр зоны нагрева r , удовлетворяют условию, означающему, что теплоотвод происходит только вдоль нормали к поверхности раздела и увеличение нагретой площади не происходит.

$$d, r \gg 2 \sqrt{\frac{\kappa}{c \rho} t} \quad (4)$$

Для электрода из жидкой ртути, помещенного в водный раствор ($\kappa = 7,9 \cdot 10^{-2}$ Дж·см⁻¹·К⁻¹·с⁻¹, $c = 0,14$ Дж·г⁻¹·К⁻¹, $\rho = 13,6$ г·см⁻³, $\kappa_1 = 5,9 \cdot 10^{-3}$ Дж·см⁻¹·К⁻¹·с⁻¹, $c_1 = 4,2$ Дж·г⁻¹·К⁻¹, $\rho_1 = 1,0$ г·см⁻³) и освещаемого светом с длиной волны 500–700 нм ($R \approx 0,70$ при нормальном падении), значение $\Delta T_m/L$ составляет $2,2 \cdot 10^{-5}$ К·кВт⁻¹·см², когда $t_0 = 4$ нс. Эта оценка показывает, что нагрев электрода на 1–2 К создается импульсом света с пиковой мощностью 50–100 кВт·см⁻². При обычно используемых в измерениях рабочих электродах площадью $\sim 10^{-3}$ см² этот нагрев легко осуществить с помощью обычных наносекундных лазеров, имеющих пиковую мощность 1–10 кВт.

При временах наблюдения от 10^{-8} до 10^{-6} с толщины нагретых слоев металла и раствора составляют 10^{-5} – 10^{-4} см и 10^{-6} – 10^{-5} см соответственно. Это означает, что скачки температуры локализованы вне дэс в объемах металла и раствора, т. е. сигнал ЛТС возникает в следующей гальванической цепи:

металлический электрод	нагретая зона металла	нагретая зона раствора	раствор
---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------

и содержит три составляющие

$$\mathcal{V}_h = \mathcal{V}_{h1} + \mathcal{V}_{h2} + \mathcal{V}_{h3} \quad (5)$$

определяемые термоэдс металла (\mathcal{V}_{h3}), термодиффузионным потенциалом раствора (\mathcal{V}_{h2}) и температурным коэффициентом падения потенциала в дэс \mathcal{V}_{h1} . Скачок температуры вызывает изменение потенциала дэс, обусловленное изменением с температурой его емкости и состава. Когда постоянная времени электрохимической ячейки велика по сравнению с временем наблюдения, внешний источник поляризации не успевает изменить первоначальный заряд электрода q , так что \mathcal{V}_{h1} регистрируется в кулоностатических условиях. При малых значениях ΔT справедливы соотношения:

$$\mathcal{V}_{h1} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_q \Delta T, \quad \mathcal{V}_{h2} = \alpha \Delta T, \quad \mathcal{V}_{h3} = \alpha_s \Delta T \quad (6)$$

где $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_q$ — температурный коэффициент падения потенциала в дэс.

Эта величина при $q = 0$ известна для ряда электрохимических систем [12, 13] и имеет порядок 10^{-3} ВК⁻¹, что на два порядка превышает коэффициенты термоэдс металлов α , т. е. $\mathcal{V}_{h1} \gg \mathcal{V}_{h2}$. Коэффициент α_s равен

[14]:

$$\alpha_s = \sum_i \frac{t_i}{z_i} S_i \quad (7)$$

где S_i — транспортная энтропия ионов i -ого сорта, имеющих заряд z_i и транспортное число t_i . Значения α_s для ионов, не обладающих аномальной подвижностью, имеют порядок 10^{-5} В·К $^{-1}$ так что вкладом термодиффузии в сигнал ЛТС также можно пренебречь. Для растворов, содержащих аномально подвижные ионы водорода и гидроксила, этот вклад является существенным и добавляет в \mathcal{V}_h составляющую, не зависящую от потенциала электрода [7]. За этим исключением, сигнал ЛТС с достаточной точностью определяется характеристиками дэс, а не объема фаз:

$$\mathcal{V}_h \simeq \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_q \Delta T \quad (8)$$

III. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПАДЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА В ДЭС

При постоянстве давления и состава фаз уравнение электрокапиллярной кривой имеет вид:

$$-d\gamma = \Gamma_s dT + q dE_{\pm} + \Gamma_{\mp} d\mu \quad (9)$$

где γ — поверхностное натяжение, Γ_{\pm} — относительные поверхностные избытки катионов и анионов соответственно, E_{\pm} — потенциал электрода, измеренный относительно электрода сравнения, обратимого по катионам или анионам, Γ_s — избыточная энтропия поверхности, определяемая соотношением:

$$\Gamma_s = S_{int} - m_M^{\sigma} S_M^0 - m_W^{\sigma} \left(S_W^0 - \frac{n_s}{n_w} S_s^0 \right) \quad (10)$$

где S_{int} — удельная энтропия поверхности, m_M^{σ} и m_W^{σ} — числа молей металла и воды на единице площади поверхности, n_w и n_s — объемные доли воды и соли, S_M^0 , S_W^0 и S_s^0 — стандартные энтропии металла, воды и соли. Вместо Γ_s введем избыточную энтропию образования дэс, равную разности энтропий компонентов на границе раздела и в объеме фаз:

$$S^{\sigma} = S_{int} - m_M^{\sigma} S_M^0 - m_W^{\sigma} S_W^0 - m_+^{\sigma} S_+ - m_-^{\sigma} S_- \quad (11)$$

где S_+ и S_- — энтропии ионов при данной активности соли. Учитывая, что заряд электрода равен разности поверхностных избытков ионов, из (10) и (11) находим:

$$q = \Gamma_- - \Gamma_+ \quad (12)$$

$$\Gamma_s = S^{\sigma} + \Gamma_{\pm} S_s \mp q S_{\mp} \quad (13)$$

Для 1:1-электролита связь потенциала, измеренного относительно электрода сравнения, с падением потенциала в дэс описывается соотношением:

$$F dE_{\pm} = F d\varphi \mp S_+ dT \pm \frac{1}{2} RT d \ln a \quad (14)$$

где F — число Фарадея. В (14) учтено, что $d\mu = -S_s dT + RT d \ln a$; $S_s = S_s^0 - R \ln a$, $\frac{d\mu_{\pm}}{d \ln a} = \frac{1}{2} RT$, где a — активность соли. Подставляя (12) — (14) в (9), находим:

$$-d\gamma = q d\varphi + RT \left(\Gamma_{\pm} \pm \frac{q}{2F} \right) d \ln a + S^{\sigma} dT \quad (15)$$

В кулоностатических условиях, в которых измеряется ЛТС, термодинамическим потенциалом является функция

$$\xi = \gamma + q\varphi \quad (16)$$

переходя к которой получаем основное соотношение:

$$-d\xi = -\varphi dq + RT \left(\Gamma_{\pm} \pm \frac{q}{2F} \right) d \ln a + S^{\sigma} dT, \quad (17)$$

Перекрестное дифференцирование (17) приводит к соотношениям:

$$-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{a,q} = \left(\frac{\partial S^{\sigma}}{\partial q} \right)_{a,T} \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial S^{\sigma}}{\partial \ln a} \right)_{q,T} = R \left(\Gamma_{\pm} \pm \frac{q}{2F} \right) + RT \left(\frac{\partial \Gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{a,q} \quad (19)$$

Первое из этих соотношений лежит в основе метода ЛТС и непосредственно следует из выражения для свободной энергии заряженной границы раздела:

$$\Delta G^{\sigma} = \Delta Q_0^{\sigma} + \int_0^q \varphi(q) dq \quad (20)$$

где ΔG_0^{σ} описывает неэлектрическую составляющую свободной энергии, связанную, в частности, с хемосорбцией и взаимодействием адсорбированных частиц друг с другом. Соотношение (19) связывает производную S^{σ} по активности соли с температурным коэффициентом поверхностных избытков. В кулоностатических условиях в силу соотношения (12) правая часть выражения (19) одинакова для анионов и катионов.

Дифференцируя (19) по q , находим зависимость $V_h = \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{a,q}$ от концентрации соли:

$$\left(\frac{\partial V_h}{\partial \ln a} \right)_q = -R \left[\left(\frac{\partial \Gamma_{\pm}}{\partial q} \right)_{a,T} \pm \frac{1}{2F} \right] - RT \left(\frac{\partial^2 \Gamma_{\pm}}{\partial q \partial T} \right)_a \quad (21)$$

Из (18) следует, что, измеряя методом ЛТС зависимость V_h от q , можно найти $S^{\sigma}(q)$ с точностью до постоянной, не зависящей от q :

$$S^{\sigma}(q) = S^{\sigma}(0) + \int_0^q V_h(q) dq \quad (22)$$

Соотношение (21) связывает концентрационную зависимость V_h с поверхностными избытками ионов и их температурными коэффициентами.

IV. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Методика ЛТС подробно описана в [7]. Принципиальная схема лазерного электрохимического релаксометра, предназначенного для измерений ЛТС, приведена на рис. 1. Нагрев осуществляется импульсами лазера на красителе Родамин 6 Ж ($\lambda = 595$ нм). При выбранной длине волны света влиянием фотоэмиссии можно пренебречь при потенциалах электрода, положительнее $-1,5$ В¹. Длительность импульса лазера составляет 4 нс при пиковой мощности 3 кВт. Форма импульса регистрируется скоростным фотоэлементом. Свет лазера фокусируется на катоде электрохимической ячейки. Сигнал ЛТС усиливается широкополосным усилителем с полосой пропускания ~ 200 МГц и регистрируется стробоскопическим осциллографом. При частоте повторений лазерных импульсов 25 Гц стробоскопический режим записи сигнала ЛТС обеспечивает усреднение сигнала по $\sim 10^3$ импульсов, что позволяет достигнуть чувствительности установки $4 \cdot 10^{-5}$ В, соответствующей минимально измеряемым значениям V_h , равным $2 \cdot 10^{-5}$ В·К⁻¹. Дальнейшее повышение чувствительности достигнуто в [15] за счет применения многоканального анализатора, в котором сигнал ЛТС делится на амплитуду импульса лазера, что уменьшает ошибку, связанную с разбросом ее

¹ Значения потенциалов отсчитываются относительно потенциала насыщенного каломельного электрода.

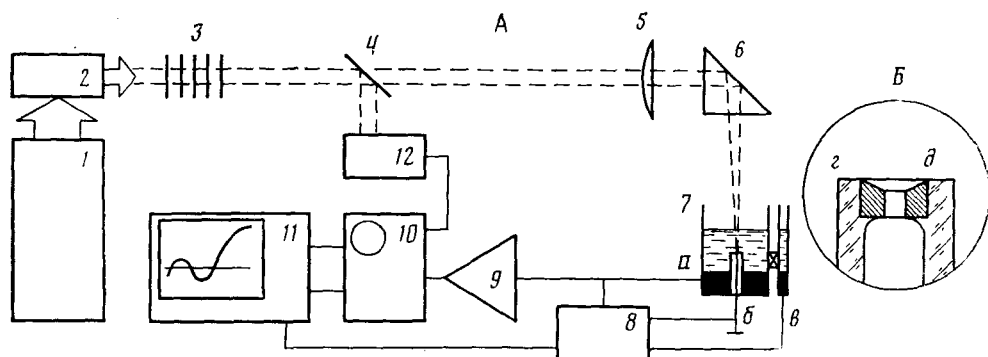


Рис. 1. Принципиальная схема лазерного электрохимического релаксометра; 1 — азотный лазер для накачки лазера на красителе, 2, 3 — набор калиброванных ослабителей света, 4 — полупрозрачная пластина, 5 — фокусирующая линза, 6 — поворотная призма, 7 — электрохимическая ячейка (а — измерительный электрод, б — поляризующий электрод, в — электрод сравнения). 8 — схема поляризации и сканирования потенциала электрода, 9 — усилитель сигнала ЛТС, 10 — стробоскопический осциллограф, 11 — двухкоординатный самописец, 12 — схема регистрации лазерных импульсов и синхронизации стробирования (А); Б — конструкция рабочего электрода электрохимической ячейки (7) (z — стеклянный капилляр, d — платиновое кольцо) [7]

значений. Поскольку значения $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{q=0}$ для ряда растворов известны из независимых электрохимических измерений [10, 11], установка калибруется непосредственно в единицах V_h , а не \mathcal{V}_h , что устраняет ошибку, связанную с определением ΔT .

Ртутный рабочий электрод электрохимической ячейки (рис. 1) выполнен в виде гладкой поверхности, образующейся на вершине стеклянного капилляра, в который впаивают тонкое платиновое кольцо диаметром 0,35 мм. Благодаря смачиванию кольца ртутью, удается избежать возникновения мешающих измерениям капиллярных волн [16] вплоть до значений L , равных $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Зависимости $V_h(E)$ измеряются в фиксированный момент времени. Задержка момента измерения относительно максимума импульса лазера устанавливается от 10 до 250 нс. Автоматическая развертка потенциала производится за 30—100 с, обновление поверхности электрода осуществляется после записи каждой кривой $V_h(E)$. Зависимости V_h от времени измеряются при постоянных значениях потенциала электрода. Время релаксации τ определяется из сравнения кинетических кривых $V_h(t)$ с рассчитанными по соотношению (1) для измеренной формы импульсов лазера. Относительные значения τ при различных E могут быть найдены с точностью до 2—3 нс. Абсолютные значения τ содержат постоянную составляющую, определяемую переходными характеристиками ячейки и усилителя. Согласно [7], эту составляющую можно снизить до 5—10 нс. В [15] ее вклад удалось уменьшить до 1—2 нс.

В принципе значения τ могут быть найдены из измерений частотной дисперсии дифференциальной емкости. Однако возможности высокочастотных измерений емкости ограничены постоянной времени электрохимической ячейки, обусловленной конечным сопротивлением объема электролита [3, 17]. Максимальная частота измерений, достигающая к настоящему времени, составляет 2 МГц и не позволяет обнаружить релаксацию дэс в отсутствие специфической адсорбции органических веществ [17]. Метод ЛТС является единственным, позволяющим измерить значения τ короче 10^{-6} с .

Соотношение (8) устанавливает связь V_h с температурными коэффициентами дифференциальной емкости дэс:

$$V_h = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{q=0} + \int_0^q \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{C}\right) dq \quad (23)$$

$$\frac{\partial V_h}{\partial q} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{C} \right) \quad (24)$$

Выполнение этих соотношений в 0,5 М водных растворах NaF, для которых значения $\partial/\partial T(1/C)$ известны [18, 19], подтверждено в [7]. Зависимости $V_h(E)$, измеренные методом ЛТС в 0,5 М водном растворе NaF совпадают с рассчитанными по имеющимся для этого раствора электрохимическим данным [18, 19], что служит проверкой метода. Следует подчеркнуть, что точность определения $V_h(E)$ из температурных коэффициентов дифференциальной емкости дэс значительно ниже, чем в методе ЛТС. Несмотря на высокую точность измерения C , достигающей 0,1—0,2% (см. например, [20]), ошибка измерений $\partial C/\partial T$ составляет 5—10% из-за малости изменений C с температурой (0,01—0,10 мкФ/К), интегрирование входящей в (23) знакопеременной функции $\partial C/\partial T$ от E приводит к ошибкам в V_h до 10—20%, возрастающим в области положительных потенциалов и в условиях адсорбции вследствие роста C . По этой причине расчеты зависимостей $S^o(q)$ из электрохимических данных немногочисленные [20—23], ограничены областью сравнительно небольших положительных зарядов ($q \leq 10$ мкКл·см⁻²) и не позволили выявить ряд особенностей дэс, обнаруженных методом ЛТС.

У. ЛАЗЕРНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ СКАЧОК В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Согласно теории Гуи — Чапмена, V_h является суммой температурных коэффициентов падения потенциала в плотной (φ^{M-2}) и диффузной (φ_2) частях дэс

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_q = \left(\frac{\partial \varphi^{M-2}}{\partial T} \right)_q + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right)_q \quad (25)$$

и последний равен

$$\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right)_q = \frac{\varphi_2}{T} \left(1 - \frac{kT}{e \varphi_2} \operatorname{th} \frac{e \varphi_2}{2kT} \right) \quad (26)$$

Измеряя зависимости V_h от q при различных активностях электролита и пользуясь соотношением (25) и (26), в [7, 24, 25] проверены два основных предположения теории дэс: независимость от a строения его плотной части, т. е. постоянство $(\partial \varphi^{M-2}/\partial T)_q$ при изменении a , и справедливость соотношения (26), согласно которому зависимости V_h от $(\partial \varphi_2/\partial T)_q$, вычисленного из (26), при различных q должны быть прямыми с одинаковым наклоном, равным единице. Подобный метод проверки теории дэс использован при анализе кривых дифференциальной емкости [2]. Избыточная энтропия образования диффузной части дэс равна:

$$\Delta S_2 = -q \frac{\varphi_2}{T} \left(1 - \frac{3kT}{e \varphi_2} \operatorname{th} \frac{e \varphi_2}{4kT} \right) \quad (27)$$

В случае справедливости теории и постоянства ΔS^{M-2} при различных активностях электролита зависимости S^o от ΔS_2 должны быть, как и в случае V_h , прямыми с наклоном, равным единице.

Зависимости $V_h(E)$ для ртутного электрода в водных растворах NaF с различной концентрацией электролита пересекаются в одной точке, соответствующей ПНЗ. Как показано на рис. 2, зависимости V_h от $(\partial \varphi_2/\partial T)$ хорошо согласуются с соотношениями (25) и (26) при $E \leq -0,1$ В. В области более положительных потенциалов отклонения несколько превышают ошибку измерений и, возможно, связаны с незначительной адсорбцией фторид-ионов. Избыточная энтропия образования дэс уменьшается с разбавлением раствора. Экспериментальная зависимость S^o от ΔS_2 соответствует соотношению (27).

Таким образом, результаты измерений хорошо согласуются с классической теорией диффузного двойного слоя в разбавленных (с концентрациями ниже 0,1 М) растворах электролитов при отсутствии специфической адсорбции. Ранее эта теория многократно подтверждена

измерениями дифференциальной емкости (см., например, [2]), метод ЛТС позволил показать, что и тепловые характеристики дэс также хорошо ею описываются. Следует отметить, что метод ЛТС не только дает независимую проверку теории концентрационного диффузного двойного слоя, но и позволяет найти значения φ_2 вдали от ПНЗ, где влияние концентрации электролита на СЕ-кривые наиболее слабо выражено и точность определения φ_2 методом дифференциальной емкости падает.

Кинетика сигнала ЛТС в разбавленных растворах изучена в [6], где показано, что медленное нарастание $V_h(t)$ происходит вблизи ПНЗ и характеристическое время нарастания возрастает обратно пропорционально концентрации электролита.

Теоретическое описание релаксации диффузной части дэс, основанное на совместном решении уравнений непрерывности для тока ионов обоих знаков и уравнения Пуассона, показывает, что, пространственно-временное изменение плотности заряда описывается тем же уравнением, что и релаксация дебаевской атмосферы [26]. При малом начальном изменении потенциала его спад происходит с характеристическим временем, равным:

$$\tau_d = \kappa^2 D, \quad \kappa^2 = \frac{8\pi e^2 a}{\epsilon kT} \quad (28)$$

где κ^{-1} — дебаевская длина, D — коэффициент биполярной диффузии ионов. Измеренные в [6] характеристические времена релаксации дэс вблизи ПНЗ возрастают от 10 до 50 нс при уменьшении концентрации электролита от 0,01 до 0,002 М, т. е. зависимость $\tau_d(a)$ согласуется с (28).

Как указано выше, в классической теории дэс предполагается, что свойства его плотной части в отсутствие специфической адсорбции не зависят от концентрации электролита. Для проверки этого основного предположения теории в [27] методом ЛТС измерены зависимости $V_h(E)$ в растворах

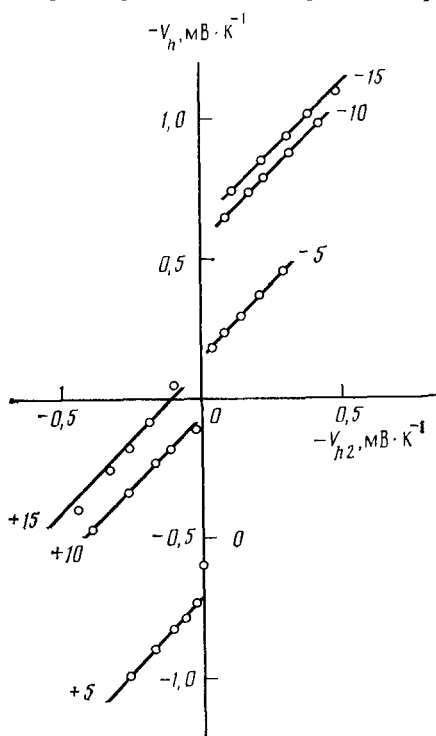


Рис. 2. Зависимости V_h от $(\partial\Phi_2/\partial T)_q$ при различных зарядах электрода (указаны на рис. в мКл/см²); сплошные линии соответствуют соотношениям (25) и (26) [25]

КФ с концентрациями от 1 до 12 М. Особенностью этого электролита [28] является независимость ПНЗ от концентрации соли и Незначительное увеличение дифференциальной емкости при больших отрицательных зарядах ($q < -15$ мКл/см²). Ее более значительный рост при $q \geq 0$ связывают с частичной дегидратацией фторид-ионов в столь концентрированных растворах, приводящей к уменьшению эффективной толщины дэс. Согласно [27], зависимости $V_h(E)$ и $S^o(q)$ также малочувствительны к концентрации КФ. Более того, релаксационные характеристики дэс практически не изменяются. Это означает, что водная прослойка во внутренней области дэс остается неизменной даже при столь высоких концентрациях специфически неадсорбирующихся ионов, когда число молекул в объеме раствора уже недостаточно для создания гидратных оболочек, образующихся в разбавленных растворах.

На первый взгляд, согласие с экспериментом простой теории дэс в столь широкой области концентраций электролита представляется удивительным, если учесть, что концентрированные растворы не описываются теорией Дебая — Хюккеля, лежащей в основе простой теории дэс. Основной причиной наблюдаемого соответствия является, по-видимому, независимость структуры плотной части дэс от концентрации электро-

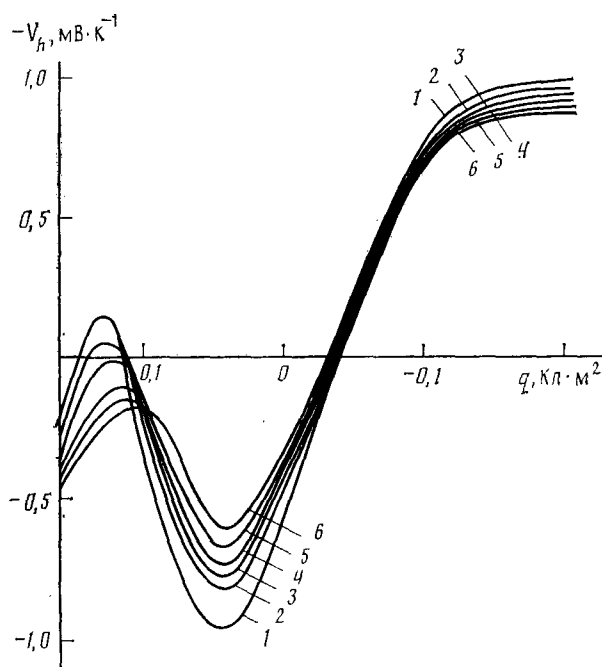


Рис. 3. Зависимости $V_h(q)$ при различных температурах в °C: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6); ртутный электрод в 0,9 М водном растворе NaF [9]

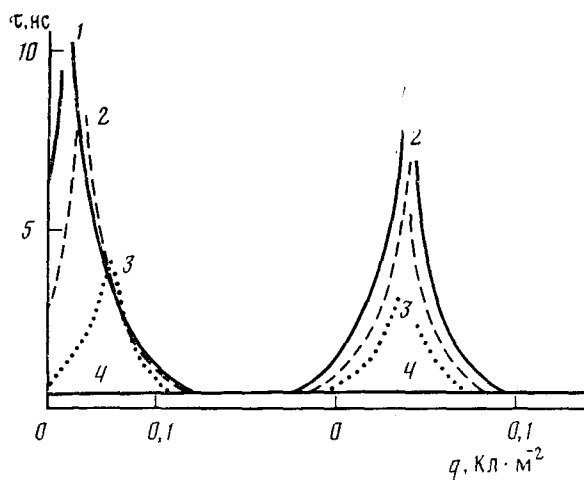


Рис. 4. Зависимости $\tau(q)$ при различных температурах в °C: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), ртутный электрод в 0,96 М водном растворе NaF. Точность измерения τ 2 нс [9]

лита, благодаря которой резкая зависимость диэлектрических характеристик от концентрации и размеров ионов, предсказываемая современными моделями электролитов (см. обзор [29]), не проявляется в наблюдаемых интегральных характеристиках дэс.

VI. ИЗБЫТОЧНЫЕ ЭНТРОПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДЭС

Как видно из рис. 3 и 4, в отсутствие специфической адсорбции кривых $V_h^{M-2}(E)$ для ртутного электрода имеют три ПНО, означающие, что зависимость избыточной энтропии образования плотной части дэс от заряда электрода характеризуется минимумом и двумя максимумами, вблизи которых происходит резкий рост времени релаксации. С повышением температуры кривые $S^o(q)$ постепенно симметризируются относи-

тельно оси $q=0$: максимум и минимум S^σ в области $q>0$ исчезают выше 40°C ; а максимум при $q<0$ смещается от $-4,2$ до $-3,6$ мкКл/см² в интервале $0-65^\circ\text{C}$ [8, 9]. Исходя из температурных зависимостей $S^\sigma(q)$ в [9] найдена избыточная теплоемкость образования плотной части дэс, равная:

$$c^\sigma = T \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial T} \right)_{q,a} \quad (29)$$

Зависимости $S^\sigma(q)$ и $c^\sigma(q)$ при различных температурах представлены на рис. 5.

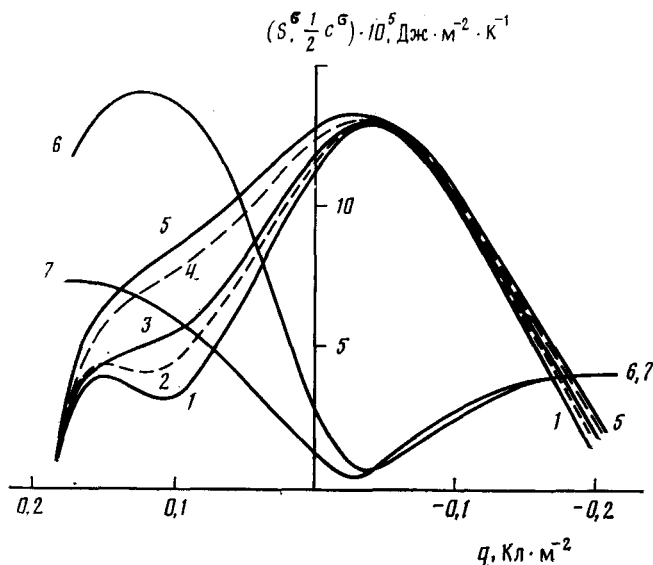


Рис. 5. Зависимости $S^\sigma(q)$ (кривые 1—5) и $c^\sigma(q)$ (кривые 6, 7) при различных температурах в $^\circ\text{C}$: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 70 (5), 15 (6), 65 (7); ртутный электрод в 0,96 М водном растворе NaF [8]

Свойства плотной части дэс определяются монослоем дипольных молекул растворителя, адсорбированных на металле [1]. Благодаря взаимодействию диполей с полем дэс и друг с другом, а также силам специфической адсорбции возникает ориентационное упорядочение этого $2d$ -слоя. Ориентация диполей зависит от напряженности поля во внутренней области дэс, т. е. заряда электрода, что приводит к нелинейной зависимости $q(E)$. Падение потенциала в плотной части дэс можно представить в виде:

$$\varphi = \frac{\delta}{\epsilon} q + \frac{Np}{\epsilon} f(q) \quad (30)$$

где δ — эффективная толщина плотной части дэс, ϵ — ее диэлектрическая постоянная в отсутствие ориентационной поляризации, определяемая молекулярной поляризуемостью молекул растворителя, N и p — их поверхностная плотность и дипольный момент. Функция $f(q)$ характеризует степень ориентации диполей. В сильных электрических полях (при $q \rightarrow \pm\infty$) диполи полностью ориентированы и $f = \pm 1$, так что при постоянстве δ/ϵ и Np/ϵ становится линейной функцией q . Согласно [30, 31], в водных растворах электролитов кривые $\varphi(q)$ не только линейны, но и обладают одним и тем же угловым коэффициентом для различных sp — металлов в области больших отрицательных потенциалов ($q \leq -10$ мкКл/см²), что говорит об универсальности соотношения (30).

В первоначальной модели $2d$ -слоя [32] рассматривались две возможных ориентации диполей. В этом случае f определяется разностью числа диполей, ориентированных по направлению электрического поля и против него, и в случае изолированных диполей описывается соотно-

шением:

$$f = \frac{N_+ - N_-}{N} = \tanh u, \quad u = \frac{p}{\epsilon kT} (q - q^*) \quad (31)$$

При $q = q^*$ обе ориентации равновероятны и $f = 0$. Характерный заряд q^* отличен от нуля, вследствие различия свободных энергий адсорбции двух ориентаций. Потенциал, при котором $q = q^*$ совпадает с ПНО, поскольку при $N_+ = N_-$ ориентационная энтропия максимальна. Зависимость $\tau(q)$ описывается соотношением

$$\tau = \frac{\tau_0}{\cosh u} \quad (32)$$

и также имеет максимум, равный τ_0 при $q = q^*$. Таким образом, в модели двух состояний ПНО универсален для всех металлов, для которых выполняется (30), и соответствует отсутствию дипольного скачка потенциала, т. е. $f = 0$.

Поскольку модель двух состояний не приводит к количественному описанию кривых дифференциальной емкости (CE -кривых) при различных температурах, были развиты модели с большим числом состояний (см. например, [33—38]), учитывающие возможность образования в $2d$ -слое дипольных ассоциатов². При наличии n состояний $2d$ -слоя число ПНО вне зависимости от характеристик этих состояний составляет, по крайней мере, $n-1$ [39]. Каждый из них соответствует локальному максимуму энтропии, обусловленному равенством вероятностей двух определенных состояний. Например, в модели трех состояний [37] (две противоположных ориентации диполей и их агрегаты, не имеющие момента) зависимость $S^o(q)$ должна иметь два максимума, отвечающие переходом диполей в агрегаты. Приведенные на рис. 5 кривые 1 и 2 можно рассматривать, как экспериментальное доказательство существования, по крайней мере, трех состояний диполей воды в $2d$ -слое. Однако зависимости $\tau(q)$ не согласуются с представлениями о существовании в $2d$ -слое изолированных молекул воды и их низкомолекулярных ассоциатов, поскольку в этом случае, как и в двухуровневой модели, уменьшение $\tau(q)$, как и $S^o(q)$, определяется величиной u и должно происходить в широкой области q . Резкая зависимость $\tau(q)$ явно не описывается соотношением (32) и говорит о кооперативном характере перестройки $2d$ -слоя при ПНО, которая не описывается моделями [32—39]. В [8, 9] было предположено, что в области, лежащей между ПНО ($q_1 < q < q_2$, q_1 и q_2 отвечают ПНО), ниже 40°C существует упорядоченное состояние молекул воды типа двумерного льда, разрушающееся электрическим полем при ПНО за счет переориентации диполей. Аналогом этого процесса является разрушение антиферромагнитного упорядочения в сильных магнитных полях [40]. Свободная энергия упорядоченного состояния антисегнетоэлектрического типа возрастает с ростом $|q - q_0|$ (q_0 соответствует минимуму S^o), и в точках q_1 и q_2 происходит структурный фазовый переход в паразлектрическое состояние, энергия которого уменьшается с ростом $|q - q_{1,2}|$. Выше 60°C паразлектрическое состояние существует при всех q , о чем говорит исчезновение ПНО, соответствующих q_1 и q_0 , и пиков $\tau(q)$. Зависимости $S^o(q)$ и $c^o(q)$ в этом состоянии совпадают с рассчитанными в приближении молекулярного поля [41] при разумных значениях параметров $p = 1,3$ Д, $N = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [9]. Для описания $2d$ -слоя при более низких температурах в [8, 9] использована флуктуационная теория фазовых переходов [42]. Сингулярная часть свободной энергии в критической области Φ_s является функцией параметра $A(T - T_c)$ [43], в которой A

² Несмотря на различия в числе состояний и значениях параметров (энергий адсорбции, дипольных моментов, N и ϵ), все эти модели позволяют удовлетворительно описать экспериментальные CE -кривые при различных температурах, что скорее говорит не о достоверности этих моделей, а о нечувствительности экспериментальных данных к их выбору, связанной с большим числом (5—7) параметров, являющихся, по существу, подгоночными.

и критическая температура T_c зависят от $(q-q_0)^2$, если параметр порядка $l \sim (q-q_0)^2$. Уравнение для критических значений $A(T-T_c)=0$ имеет два корня

$$q_{1,2} = q_0 \pm \Delta(T) \quad (33)$$

Зависимости $\Phi_s(q)$, $l(q)$, $\tau(q)$ определяются значениями универсальных критических индексов:

$$\Phi_S \sim U^{2-\alpha}, \quad l \sim U^\beta, \quad \tau^{-1} \sim \frac{\partial^2 \Phi_S}{\partial l^2} \sim U^{2-\alpha-2\beta}$$

$$U = B(T) |(q-q_0)^2 - \Delta^2(T)| \quad (34)$$

где $B(T)$ — несингулярная функция температуры. Из (34) следует, что рост времени релаксации должен происходить в точках q_1 и q_2 , где обращается в нуль параметр порядка l , а $S^o(q)$ максимальна. В соответствии с гипотезой об универсальности критических индексов значения $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta$ одинаковы в точках q_1 , q_2 и составляют $\sim 0,7$.

Следует отметить, что в критических точках не наблюдаются максимумы вторых производных Φ_s по q и T (дифференциальной емкости, V_h , c^o), являющиеся обычными признаками фазовых переходов второго рода. Отсутствие особенностей на указанных кривых, по-видимому, объясняется тем, что они определяются малым критическим индексом α , который для двумерных систем может быть близок к нулю [42]. В то же время особенности $\tau(q)$ определяются большим критическим индексом γ , и по этой причине их легче обнаружить экспериментально. Кроме того, упорядоченное состояние несоразмерной решетки на поверхности жидкого металла скорее всего значительно аморфизировано, что уширяет области перехода. Об этом, в частности, говорит более высокая теплоемкость антисегнетоэлектрического состояния по сравнению с параэлектрическим (рис. 5).

Фазовые переходы в $2d$ -слоях являются предметом интенсивных исследований (см. обзор [44]), в связи с чем можно указать ряд систем, поведение которых близко к предложенной в [8, 9] новой модели дэс. Например, переход от планарной к перпендикулярной ориентации молекул азота [45] и этана [46], как и димеризация окиси азота [47] имеют характер фазовых переходов. В большинстве случаев параметры решетки двумерных кристаллов близки к трехмерным и несоразмерны с решеткой подложки. Исходя из этих данных, вряд ли следует удивляться тому, что молекулы воды на поверхности металлов способны образовывать упорядоченную структуру.

Значения τ в окрестностях ПНО, измеренные в [7] для различных *sp*-металлов, составляют 10^{-7} — 10^{-8} с, а в области упорядочения не превышают $3 \cdot 10^{-9}$ с. Сопоставление этих значений с временами дипольной релаксации в жидкой воде ($\sim 10^{-11}$ с) и в кристаллах льда ($\sim 10^{-5}$ с при 0°C) позволяет судить о подвижности молекул воды на границе раздела. Поворот диполей в кристаллах льда обусловлен трансляционным движением дефектов Бьеррума [48]. В полостях стеклообразного льда время вращательной релаксации при -10°C $\sim 10^{-10}$ с [49]. Можно предположить, что при $q \leq 0$, когда молекулы воды образуют с поверхностью связи $\text{M}-\text{O}$, поворот диполей не связан с разрывом этих связей и происходит подобно релаксации в жидкой воде, а не в кристалле.

В заключение этого раздела остановимся на вопросе о соответствии ПНО и потенциала, при котором отсутствует дипольный скачок. Как указано выше, эти потенциалы совпадают только в модели двух состояний. При $n > 2$ в общем случае ни один из ПНО не соответствует $f=0$, поэтому отождествление ПНО при $q < 0$ с потенциалом, при котором $f=0$, постулированное в ряде работ [22, 30, 31, 35], требует более тщательного изучения, как и опирающееся на него определение дипольных скачков при ПНЗ. Последние рассматриваются как мера гидрофильности металлов [1, 30]. Разность ПНЗ и ПНО (при $q < 0$) умень-

шается с ростом гидрофильности в ряду Hg, Pb, Bi, Cd, Ga. Значения $-q_2$, отвечающего ПНО, уменьшаются в том же ряду из-за роста наклона qE -кривых в области малых q [7].

VII. АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ

Кривые $V_h(E)$ в водных растворах KCl, KBr и KI (рис. 6) различаются в области адсорбции галоген-ионов [50]. При анализе этих кривых необходимо учесть вклад в $(\partial \varphi_2 / \partial T)_q$ температурных коэффициентов поверхностного избытка адсорбционных анионов:

$$\left(\frac{\partial q_1}{\partial T} \right)_q = q_1 \frac{\Delta G_a}{RT} (1 + B_2 \Gamma_i)^{-1} \quad (35)$$

где $q_1 = F \Gamma_i$, Γ_i — поверхностный избыток, ΔG_a — свободная энергия адсорбции, B_2 — второй вириальный коэффициент, известный из электрохимических данных [51].

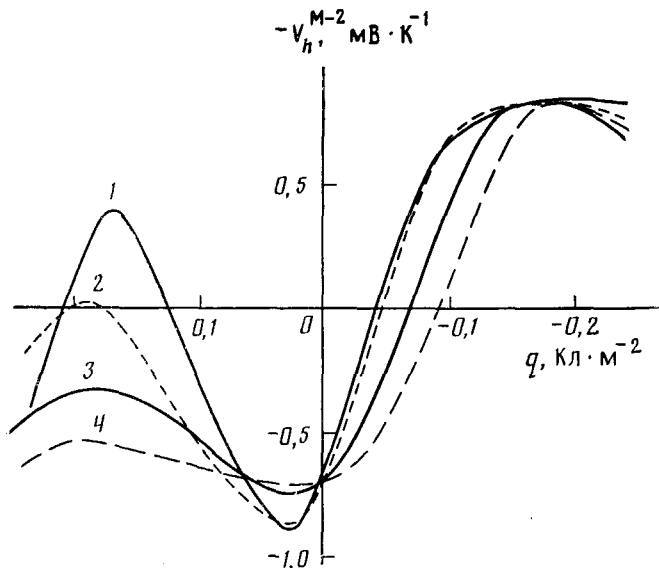


Рис. 6. Зависимости $V_h^{M-2}(q)$ на границе ртутного электрода с 1 М водными растворами KF (1), KCl (2), KBr (3) и KI (4) [50]

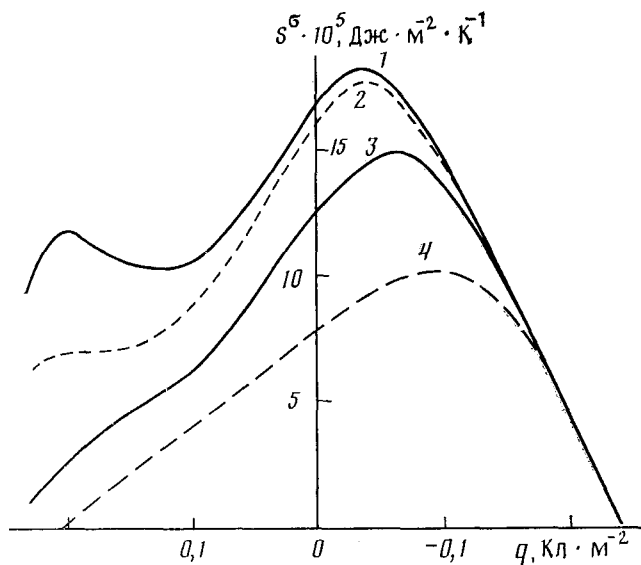


Рис. 7. Зависимости $S^0(q)$ на границе ртутного электрода с 1 М водными растворами KF (1), KCl (2), KBr (3) и KI (4) [50]

Зависимости $S^o(q)$, найденные с учетом поправки (35), показаны на рис. 7. Адсорбция анионов приводит не только к уменьшению S^o , но и к исчезновению ПНО в области $q > 0$, одновременно с которым исчезает и пик времени релаксации. В 1 М растворе KCl сохраняется пик $\tau(q)$ при $q < 0$, но его ширина становится меньше, чем во фторидных растворах. В области адсорбции Br^- и I^- наблюдается увеличение τ до 5—6 и 8—10 нс соответственно. Исчезновение минимума $S^o(q)$ говорит о том, что специфическая адсорбция ионов разрушает упорядоченное состояние $2d$ -слоя, в частности, вследствие изменения ориентации диполей, участвующих в образовании гидратных оболочек адсорбированных ионов³. В рамках теории [42], введение примесей в $2d$ -слой приводит к уменьшению критической температуры перехода, которое учитывается в соотношении (33) функцией $\Delta(T)$, зависящей от степени заполнения θ [54]:

$$\frac{\Delta(T, \theta)}{\Delta(T, 0)} = \begin{cases} 1 - \theta, & \theta \leq \theta_c \\ |\theta - \theta_c|^{t_c}, & \theta > \theta_c \end{cases} \quad (36)$$

где θ_c — порог протекания, при котором переход исчезает, t_c — критический индекс разрушения перехода. В этой модели разупорядочение $2d$ -слоя, судя по исчезновению его кооперативной перестройки при ПНО,

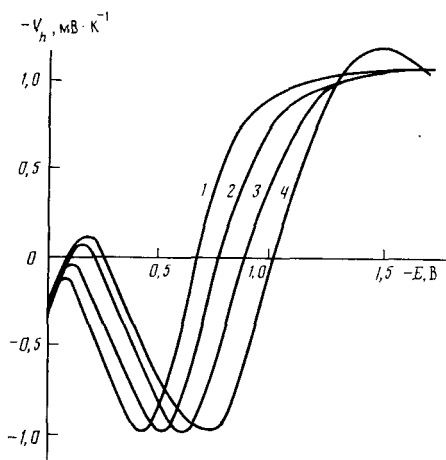


Рис. 8. Зависимости $V_h(E)$ на границе ртуть — концентрированные водные растворы LiCl в М: 1 (1); 4 (2); 8 (3) и 13,7 (4) [56]

происходит уже при сравнительно малых степенях заполнения ($-q_1 = 3—5$ мКл/см²), соответствующих средним расстоянием 2—3 нм между адсорбированными ионами. Время релаксации дэс в области адсорбции, по-видимому, определяется движением адсорбированных ионов и его рост по сравнению с дебаевским, характеризующим релаксацию ионов в диффузной части дэс (см. выше), отражает уменьшение подвижности ионов и их гидратных оболочек при адсорбции.

Значения B_2 могут быть найдены из сопоставления кривых $S^o(q)$ в растворах специфически адсорбирующихся ионов и растворе, в котором адсорбция отсутствует. В [50] получены B_2 для Br^- и I^- ($2,2 \cdot 10^{-14}$ и $3,3 \cdot 10^{-14}$ см² соответственно), согласующиеся с данными [20, 55] и

подтверждена отмеченная в [20] зависимость B_2 от q для Cl^- . Благодаря отталкиванию анионов их распределение на поверхности с ростом Γ перестает быть случайным, что приводит к уменьшению S^o . Рост напряженности электрического поля дэс, т. е. q , вызывает разупорядочение в расположении анионов в $2d$ -слое, т. е. уменьшение B_2 .

В [56] методом ЛТС исследована отрицательная гиббсовская адсорбция ионов хлора на границе ртутного электрода с концентрированными растворами LiCl, в которых активность соли изменяется почти на 3 порядка при изменении ее концентрации c_s от 1 до 12 М, обеспечивая широкую область проверки термодинамических соотношений (19) и (21). С ростом c_s кривые $V_h(E)$ сдвигаются в область более отрицательных потенциалов (рис. 8), ПНО расположены на 0,15—0,30 В отрицательнее ПНЗ, причем разность этих потенциалов увеличивается, т. е. максимум энтропии находится при более отрицательных значениях за-

³ В [52, 53] предполагается, что гидратная оболочка ионов не претерпевает больших искажений при адсорбции. Квантовомеханический расчет [53] показал, что минимуму энергии гидратированного аниона Cl^- на ртути соответствует расположение иона и трех молекул воды в одной плоскости.

ряда. Сдвиг ПНО сопровождается смещением области релаксации дэс, ширина пика $\tau(E)$ уменьшается, а значения τ возрастают. Зависимости $(\partial S^\circ/\partial \ln c)_{q,T}$ в концентрированных растворах LiCl не согласуются с теорией Грэма не только по величине, но и по знаку. Найденные по соотношению (19) температурные коэффициенты поверхностных избытков при $q < -5$ мкКл/см² $(\partial \Gamma_\pm/\partial T)_q > 0$ (по теории Грэма $(\partial \Gamma_\pm/\partial T)_q < 0$), их абсолютная величина более чем на порядок больше ожидаемой. Отрицательные значения теоретических коэффициентов связаны с тем, что повышение температуры стремится выравнять концентрации ионов в растворе и в двойном слое. Наблюдаемые положительные значения $(\partial \Gamma_\pm/\partial T)_q$ означают, что поверхностные избытки ионов обоих знаков отрицательны. Таким образом, знак $(\partial \Gamma_\pm/\partial T)_q$ является прямым следствием отрицательной адсорбции соли при $q < 0$, отмечавшейся в [28, 57]. В теории Грэма пребывание неадсорбирующихся ионов на границе раздела и в объеме раствора при $q = 0$ предполагается равновероятным. Очевидно, что это приближение нарушается, если условия гидратации в объеме и на границе раздела различны. Такое различие возникает в концентрированных растворах электролитов, когда количество молекул воды недостаточно для построения гидратных оболочек ионов.

В противоположность теории Грэма, имеется широкая область q , в которой рост c_s уменьшает S° , вследствие упорядочения его ионной упаковки, возможно, при образовании слоистой структуры [58]. Сохранение формы кривых $V_h(q)$ и релаксации дэс в области ПНО при больших c_s означает, что молекулы воды остаются во внутренней области дэс даже в очень концентрированных растворах, что также обусловлено отрицательной адсорбцией соли.

Если бы прослойка воды находилась между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца, сдвиг ПНО должен был бы соответствовать постоянству $q + q_1$, и заряд при ПНО должен был бы возрастать с ростом $-q_1$, тогда как происходит уменьшение q . Это означает, что прослойка молекул воды расположена между металлом и внутренней плоскостью Гельмгольца (плоскостью максимального приближения адсорбированных ионов). Это предположение согласуется с указанными выше данными о сравнительно небольшой деформации гидратных оболочек ионов при адсорбции.

VIII. АДсорбция ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Основное отличие ЛТС в случае адсорбции поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) заключается в постоянстве их поверхностного избытка Γ при импульсном нагреве электрода, которое обусловлено малой длительностью теплового импульса по сравнению с временем установления адсорбционно-десорбционного равновесия и непосредственно следует из частотной зависимости дополнительной емкости $C_1 = (\partial \Gamma/\partial E) (\partial \Gamma/\partial q)_{T,c}^{-1}$. Эта емкость наблюдается на частотах ниже 10⁴ Гц [59], тогда как времена измерений ЛТС не превышает 10⁻⁶ с. По этой причине ЛТС относится к неравновесным условиям по отношению к объему раствора. В то же время в нагретом приэлектродном слое диффузия успевает установить равновесие между поверхностным избытком и концентрацией ПАОВ, т. е. ЛТС измеряется в условиях, описываемых термодинамическим потенциалом, соответствующим переменным q , T и Γ , при котором

$$V_h = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{q,\Gamma} = - \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial q} \right)_{T,\Gamma} \quad (37)$$

В (37) пренебрегается составляющей V_h , обусловленной термодиффузией ПАОВ. Для определения S^σ необходимо от значений V_h перейти к производной $(\partial S^\sigma/\partial q)_{T,c}$, измеряемой при постоянстве объемной концентрации ПАОВ, а не Γ . Этот переход к переменным q , T и μ приводит к

соотношению:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{q,\Gamma} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{q,c} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \ln c}\right)_{q,T} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_{q,\Gamma} \quad (38)$$

полученному в [60] стандартным методом преобразования производных термодинамических функций [43, с. 83]. В предположении о конгруэнтности изотермы адсорбции относительно электрической переменной [59], ее можно представить в виде:

$$c \cdot \exp(-G_a/RT) = f(\Gamma) \quad (39)$$

где ΔG_a — свободная энергия адсорбции, зависящая от q , но не зависящая от Γ . Из (38) и (39) следует:

$$\left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial q}\right)_{T,c} = -V_h + \frac{\Delta G_a}{T} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial q}\right)_{T,c} \quad (40)$$

Изотерме (39) соответствует поверхностное давление [2]

$$\Pi = RT\Gamma_m f(\Gamma) \quad (41)$$

где Γ_m — максимальное заполнение. Согласно [61]:

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma}\right)_\Gamma = -\Gamma_m \theta^2 \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial \theta}\right)_{T,c} \quad (42)$$

где $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ — степень заполнения. Из (39) и (42) следует связь между ΔG_a и молярной энтропией адсорбции S_a :

$$S_a = \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial \Gamma}\right)_{T,c} = S_a^0 + \frac{\Delta G_a}{T} - R \ln c \quad (43)$$

где S_a^0 — часть молярной энтропии адсорбции, обусловленная изменением внутренних степеней свободы адсорбата. Если по мере заполнения происходят структурные изменения молекул адсорбата, обусловленные их взаимодействием, S_a^0 является функцией Γ . Подставляя (43) в (40) и интегрируя по q с учетом того, что десорбция происходит при больших отрицательных потенциалах электрода ($\Gamma=0$ при $q \rightarrow -\infty$) находим:

$$S^\sigma = S_1^\sigma + \Delta + S_\infty - R\Gamma \ln c \quad (44)$$

где

$$S_1^\sigma = \int_0^\Gamma S_a^0 d\Gamma, \quad \Delta = \int_{-\infty}^q \frac{\Delta G_a}{T} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial q}\right)_{T,c} dq \quad (45)$$

S_∞ — постоянная интегрирования.

Интегрируя (40) в тех же условиях, находим

$$S^\sigma = S_h + \Delta + S_\infty \quad (46)$$

где

$$S_h = - \int_{-\infty}^q V_h(q) dq \quad (47)$$

Соотношения (44) и (46) устанавливают связь S_h (интеграла от V_h) с S^σ и ее структурной частью S_1^σ :

$$S_h = S_1^\sigma - R\Gamma \ln c \quad (48)$$

Из (48) следует, что зависимость $S_h(q)$ описывает изменение структуры дэс и не зависит от конфигурационной составляющей S^σ , равной $S_2^\sigma = \Delta - R\Gamma \ln c$. Поскольку S_2^σ обычно в несколько раз превышает S_1^σ [60], кривые $S_h(q)$, т. е. данные ЛТС, оказываются более информативными для выявления структурных изменений дэс, чем $S^\sigma(q)$. Логарифмическая зависимость S_h от концентрации ПАОВ обусловлена определением S^σ как разности энтропий компонентов на поверхности и в объеме фаз в стандартном состоянии, переход к которому соответствует

изменению $S = S^0 - R \ln c$. Приведенный термодинамический анализ справедлив при непрерывности функции $S^0(q)$, что проверяется экспериментально. Если в области адсорбируемости отсутствуют скачки S^0 , справедливо соотношение:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [V_h(q, 0) - V_h(q, \Gamma)] dq = 0 \quad (49)$$

следующее из условия совпадения значений S^0 вне области адсорбируемости при всех концентрациях ПАОВ.

Адсорбция *n*-алифатических спиртов от C_3 до C_6 на ртутном электроде изучена методом ЛТС в [60, 62]. Типичные зависимости $V_h(E)$ приведены на рис. 9. С увеличением концентрации ПАОВ возрастают от-

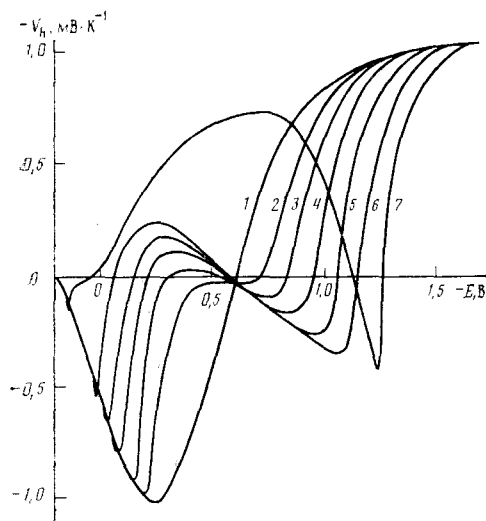


Рис. 9

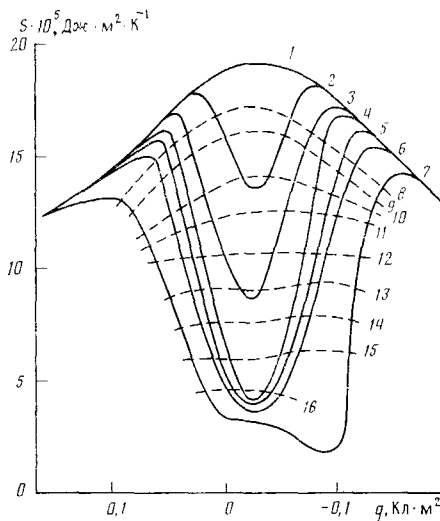


Рис. 10

Рис. 9. Зависимости $V_h(E)$ на границе ртутного электрода с 1 N водным раствором Na_2SO_4 с добавками *n*-амилового спирта в концентрации 0; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; и 0,15 М (кривые 1—7 соответственно) [62]

Рис. 10. Зависимости $S_h(q)$ при адсорбции *n*-амилового спирта на ртутном электроде из 1 N водного раствора Na_2SO_4 с теми же концентрацией ПАОВ, что и на рис. 9; пунктирные кривые 8—16 — $S^0(q)$ при постоянных степенях заполнения от 0,1 до 0,9 с шагом 0,1 соответственно [60]

клонения от фоновой кривой V_h^0 . При $\Gamma \simeq \Gamma_m$ появляется участок с положительным постоянным наклоном $V_h(E)$, соответствующий квадратичной зависимости $\Delta G_a(q)$. В области адсорбируемости расположены три ПНО.

Два крайних из них совпадают с потенциалами максимумов кривых дифференциальной емкости $C(E)$ и соответствуют степеням заполнения $\theta_c \sim 0,5$. Кривые $V_h(E)$ для различных с пересекаются приблизительно в одной точке, соответствующей потенциалу максимальной адсорбции. Типичная зависимость $S_h(q)$ показана на рис. 10 и демонстрирует наличие двух максимумов и минимума структурной энтропии дэс. В [60] проверено выполнение соотношения (48). Значения Γ_m , найденные по линейным участкам кривых $S_h(\ln c)$, совпадают с данными электрохимических измерений [59]. На рис. 10 приведены также зависимости $S_h^0(q)$ при постоянных Γ , вычисленные по соотношениям (45) и (46) из кривых $S_h(q, c)$ с использованием параметров изотерм адсорбции из [59]. Изменение формы кривых с ростом Γ показывает, что при $\theta \gtrsim 0,4$ адсорбцию алифатических спиртов нельзя рассматривать, как замещение изолированных молекул воды изолированными молекулами ПАОВ. Кооперативный характер перестройки дэс проявляется в резком увеличении времени релаксации вблизи ПНО, соответствующих максимумам

S_h ⁴. Теоретический анализ зависимостей $V_h(E)$, $C(E)$ и $\tau(E)$ при адсорбции ПАОВ дан в [63] на основе рассмотренных в пятом разделе представлений о двумерных фазовых переходах второго рода. Согласно [60, 62], соотношение (49) выполняется только при низких концентрациях *n*-амилового ($< 5 \cdot 10^{-2}$ М) и *n*-гексилового ($< 3 \cdot 10^{-2}$ М) спиртов. При больших значениях *c* наблюдается резкое уменьшение V_h (до $V_h < < 0$) и после излома в точке минимума столь же резкий рост (до $V_h > > 0$). Появление пиков V_h (рис. 9), соответствующих скачкам S_h (рис. 10), указывает на возникновение фазовых переходов первого рода.

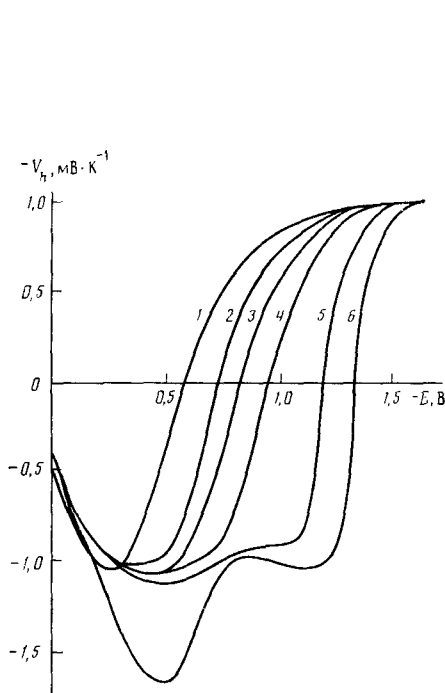


Рис. 11

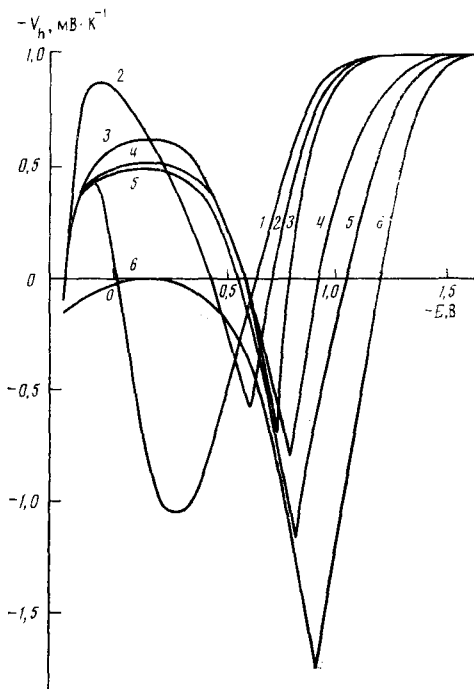


Рис. 12

Рис. 11. Зависимости $V_h(E)$ при адсорбции фенола на ртутном электроде из 0,5 М водного раствора Na_2SO_4 ; концентрации фенола — 0; $4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$; 0,1 и 0,4 М для кривых 1—6 соответственно [64]

Рис. 12. Зависимости $V_h(E)$ при адсорбции 1,3,5-тригидроксибензола на ртутном электроде из 0,5 М водного раствора LiClO_4 концентрации ПАОВ: 0; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-3} ; $5 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$ и 0,1 М для кривых 1—6 соответственно [64]

В [64] метод ЛТС применен для исследования адсорбции фенола и 1,3,5-тригидроксибензола (ТГБ). Выбор фенола был обусловлен тем, что, по данным [65, 66], его адсорбция, как и большинства ароматических ПАОВ, возможна в двух ориентациях — планарной и перпендикулярной, вторая из которых существует при достаточно высоких концентрациях ($> 4 \cdot 10^{-5}$ М) вблизи ПНЗ, а первая — при больших положительных потенциалах [67]. В [66, 68] при адсорбции ТГБ на ртути обнаружены, помимо адсорбционно-десорбционных максимумов, скачки дифференциальной емкости, отнесенные к образованию двумерных кристаллов дигидрата ТГБ. Кривые $V_h(E)$ для указанных соединений приведены на рис. 11 и 12. Потенциалы максимумов $C(E)$ совпадают с ПНО при различных концентрациях ПАОВ и характеризуются также пиками времени релаксации дэс (рис. 13). В отличие от рассмотренных ранее систем (рис. 4), пики $\tau(E)$ резко асимметричны. В области скачков емкости при

⁴ Зависимости S_{Γ}^{σ} ранее были известны только для малых заполнений ($0 < 0,4$) ртутного электрода тиомочевинной [23]. В [23] сделан вывод, что S_{Γ}^{σ} — аддитивная функция заполнения, состоящая из двух вкладов, связанных с адсорбированными молекулами воды и ПАОВ. Данные ЛТС показывают, что этот вывод нельзя распространить на область более высоких заполнений.

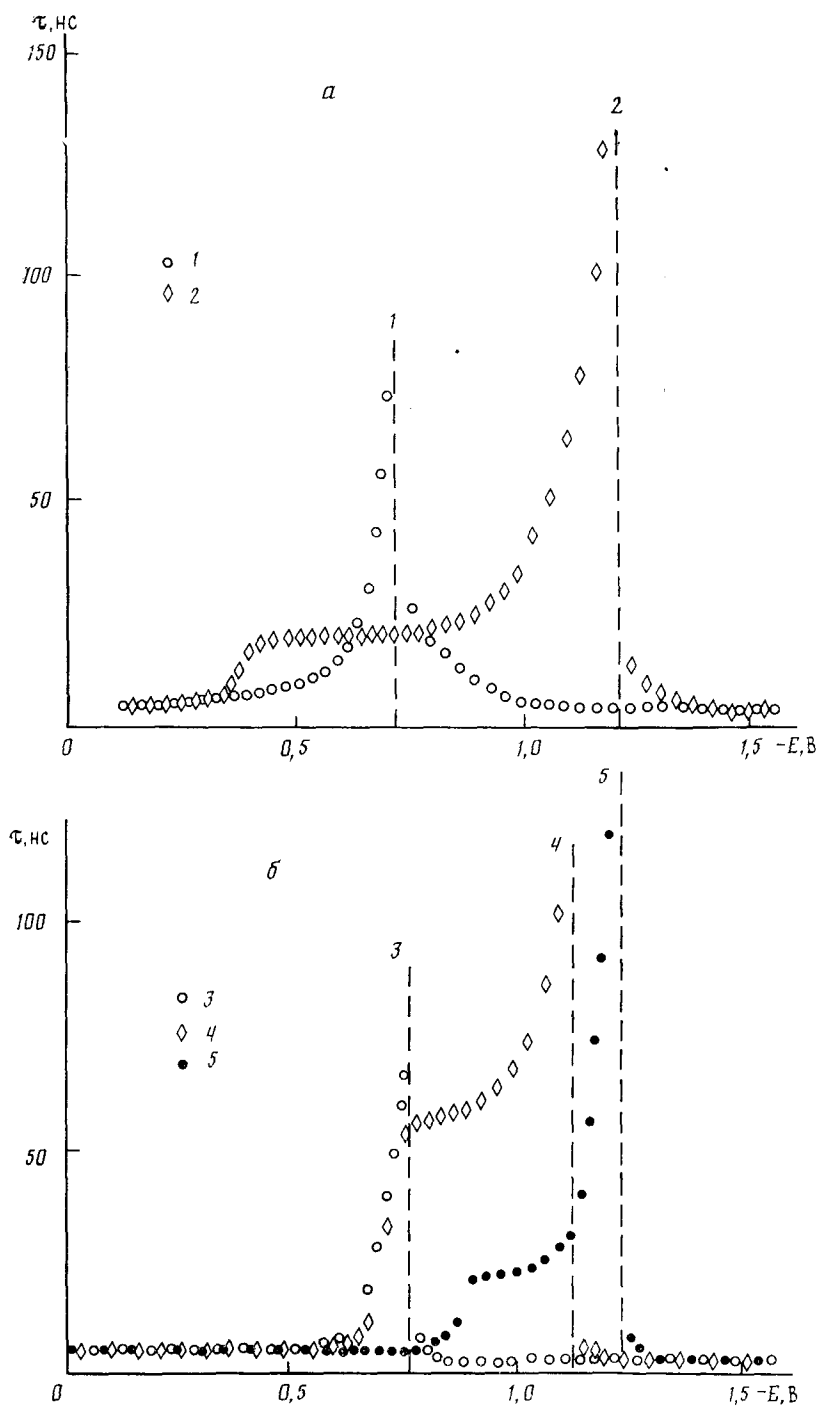


Рис. 13. Характеристические времена релаксации дэс при адсорбции фенола (а) и 1,3,5-тригидроксибензола (б) на ртути; концентрации ПАОВ: $4 \cdot 10^{-3}$; 0,2; 10^{-3} ; $4 \cdot 10^{-2}$ и 0,1 М для кривых 1—5 соответственно [64]

адсорбции ТГБ возникают пики V_h . Значения τ в интервале E между ПНО и пиком V_h значительно больше, чем в фоновом электролите и составляют ~ 30 нс. Вблизи пика V_h , т. е. в фазовом переходе первого рода, происходит резкое уменьшение τ до значений, меньших 10 нс. В [64] предположено, что порядок фазовых переходов в дэс может быть определен по следующим особенностям кривых $C(E)$, $V_h(E)$ и $\tau(E)$ (таблица). Одновременное появление пиков $C(E)$ и нулей $V_h(E)$ в точках переходов второго рода непосредственно следует из вида сингулярной части термодинамического потенциала (34), когда Δ не зависит от T . Постоянство степени заполнения, при которой происходит переход ($\theta_c \sim 0,5$) указывает на его сходство с переходами типа порядок — беспорядок, когда при $\theta < \theta_c$ происходит случайное заполнение узлов (мест адсорбции), а при $\theta \simeq \theta_c$ возникает состояние с ближним порядком в их расположении. Такие переходы в планарных решетках достаточно подробно исследованы [44—47, 69, 70]. Критическое значение θ_c , соответствующее образованию «бесконечного кластера» занятых узлов (порогу протекания) зависит от геометрии решетки, конфигурации молекул и их ориентации при адсорбции [71, 72].

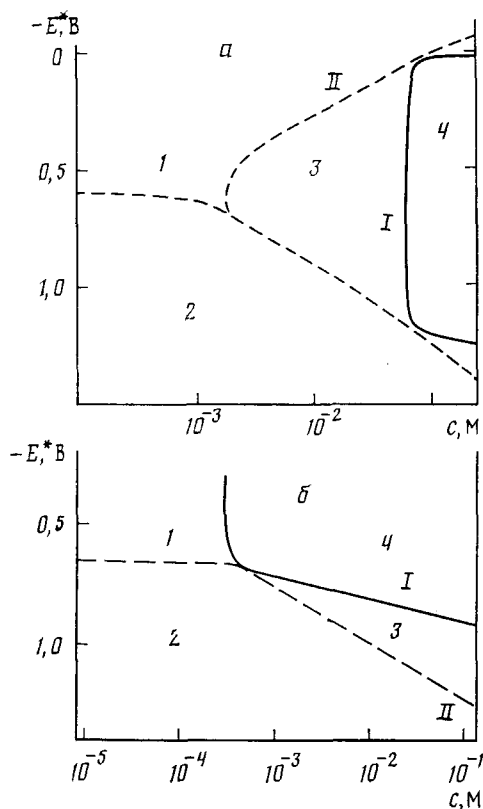


Рис. 14. Фазовые диаграммы дэс при адсорбции *n*-амилового спирта (а) и 1,3,5-тригидроксibenзола (б) на ртути; сплошными показаны линии переходов I рода, пунктирными — II рода; 1 — кристалл льда, 2 — раствор ПАОВ в воде, 3 — мезофаза, 4 — смешанный кристалл воды и ПАОВ [60, 64]

Хотя некоторые из перечисленных в таблице особенностей могут быть плохо выражены (например, при адсорбции алифатических спиртов не наблюдаются скачки τ в переходах первого рода, а при адсорбции фенола вместо отрицательных пиков V_h при малых c наблюдаются минимумы), тем не менее сочетание данных ЛТС и электрохимических измерений позволяет установить наличие и порядок фазовых переходов, происходящих в дэс при изменении потенциала.

Характерной особенностью смесей воды и алифатических соединений с концевой полярной группой (амфифилов) является образование жидкокристаллических фаз, обусловленное тем, что

равновесная упаковка молекул амфифилов должна обеспечить экранировку гидрофобной углеводородной цепи от воды. Согласно cT -диаграмме смеси амфирил — вода [70], с ростом концентрации амфирила происходит переход от раствора изолированных молекул к мицеллярной фазе. При дальнейшем росте c мицеллярная фаза переходит в жидкокристаллические мезофазы — гексагональную и ламеллярную, переходящие затем в кристалл амфирила. Переходы мицеллярная фаза — мезофаза и между мезофазами могут быть как первого, так и второго рода, а переход мезофаза — кристалл обычно является переходом первого рода типа плавления. Можно предположить, что и на границе металла с водным раствором амфифилов образуются структуры с различным расположением мест адсорбции и различной упаковкой углеводородных цепочек. Фазовые переходы второго рода, по-видимому, связаны с образованием

Зависимость	Порядок фазового перехода	
$C(E)$ $Y_h(E)$ $\tau(E)$	скачок пик скачек	максимум * нуль пик

* Возможно, конечные значения $C(E)$ в максимумах CE -кривых обусловлены достаточно большими амплитудами и высокими частотами модуляции потенциала электрода в измерениях, а термодинамически равновесные значения сингулярны в точках перехода.

двумерных мезофаз, содержащих ориентированные молекулы ПАОВ и воды. Фазовый переход первого рода можно отнести к образованию кристаллов ПАОВ или смешанных кристаллов ПАОВ — вода на границе раздела. При адсорбции ароматических спиртов в фазовых переходах второго рода образуется мезофаза, которая при более высокой плотности ПАОВ является менее упорядоченной (имеет более высокую энтропию) и содержит, судя по наличию времен релаксации $\sim 10^{-8}$ с, молекулы воды, способные изменять ориентацию при изменении температуры. В фазовом переходе первого рода эта мезофаза переходит в двумерный кристалл, в котором молекулы ПАОВ и воды связаны водородными связями. По рентгено-структурным данным [73], подобная планарная упаковка характерна для кристаллогидратов фенола и ТГБ.

Определение методом ЛТС потенциалов переходов в растворах с различной концентрацией ПАОВ открывает возможность построения фазовых диаграмм адсорбционных слоев в sE -координатах. В качестве примеров на рис. 14 даны такие диаграммы для растворов n -амилового спирта и ТГБ. При малых s в области адсорбируемости расположен переход второго рода от двумерного раствора к кристаллу воды (линия II). С ростом s в первом случае возникают два перехода второго рода, ограничивающие область существования мезофазы ($\theta \geq \theta_c$). При дальнейшем росте концентрации ПАОВ наблюдаются переходы первого рода (I) от мезофазы к кристаллу. В случае ТГБ последний существует вплоть до наибольших доступных значений s .

Несмотря на ограниченное число примеров применения метода ЛТС, полученные данные показывают, что сочетание нового метода с традиционными обеспечивает достаточно полное термодинамическое описание дэс, как по производным термодинамического потенциала по электрическим переменным и активностям, так и температуре. Обнаруженные методом ЛТС резкие изменения времен релаксации в областях особенностей этих производных обнаруживают набор различных фазовых состояний дэс и переходов между ними как первого, так и второго рода. Дальнейшее развитие связано с проверкой структурных моделей двумерных фаз и фазовых переходов, которую можно, в частности, осуществить с помощью спектров электроотражения, ИК- и КР-спектроскопии. Разработанный вариант ЛТС предназначен для измерений времен релаксации в сравнительно узком диапазоне 10^{-8} — 10^{-6} с, который заведомо не содержит весь релаксационный спектр дэс. Высокая теплопроводность металлов и возможность изменения длительности лазерных импульсов позволяют расширить динамический диапазон ЛТС (приблизительно до 10^{-10} — 10^{-4} с), создав тем самым релаксационную спектроскопию дэс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н. // Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982. Гл. 4—6.
2. Делахей П. // Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. Гл. 2, 3.
3. Бендерский В. А., Бродский А. М. // Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977. Гл. 3, 4.
4. Коршунов Л. И. и др. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 499.
5. Barker G. C., Cloke G. // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 52. P. 468.
6. Benderskii V. A., Babenko S. D., Krivenko A. G. // Ibid. 1978. V. 86. P. 223.
7. Benderskii V. A., Velichko G. I. // Ibid. 1982. V. 140. P. 1.
8. Бендерский В. А., Бродский А. М. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. С. 648.
9. Бендерский В. А., Бродский А. М. и др. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 435.

10. Frumkin A. N.//Z. phys. Chem. 1925. В. 116. S. 466.
11. Харкац Ю. И.//Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1820.
12. Randles J. E. B., Whitely K. S.//Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1509.
13. Paik W., Andersen T. N., Eyring H.//J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1891.
14. Agar J. M.//Adv. Electrochem. Electrochemical. Engin./Ed. P. Delahay. 1963. V. 3. № 4. P. 31.
15. Kononov V. V., Raitsimring A. M.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 195. P. 151.
16. Журыков В. М.//Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. С. 731.
17. Armstrong R. D., Race W. P.//J. Electroanal. Chem. 1971. V. 33. P. 2855.
18. Grahame D. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 4819; 1957. V. 79. P. 2093.
19. Hills G. J., Payne R.//Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 326.
20. Charles M. H., Mulenga M., Jenard A., Hurwitz H. D.//Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 2053.
21. Harrison J. A., Randles J. E., Schiffrin D. J.//J. Electroanal. Chem. 1973. V. 48. P. 359.
22. Cuong M. H., D'Alkaine C. V., Jenard A., Hurwitz H. D.//Ibid. 1974. V. 51. P. 377.
23. Hills G. J., Silva F.//Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 1835.
24. Величко Г. И., Бендерский В. А.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 621.
25. Бендерский В. А., Величко Г. И.//Там же. 1984. Т. 20. С. 338.
26. Buck R. P.//J. Electroanal. Chem. 1969. V. 23. P. 219.
27. Бендерский В. А., Величко Г. И., Крейтус И. В.//Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 905.
28. Иванов В. Ф., Дамаскин Б. Б.//Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука; 1972. С. 15.
29. Carnic S. L., Torrie G. M.//Adv. Chem. Phys. 1984. V. 54. P. 141.
30. Trasatti S.//J. Chem. Soc. Farady Trans. I. 1974. V. 10 (70). P. 1752.
31. Trasatti S.//J. Electroanal. Chem. 1975. V. 64. P. 128.
32. Mott M. F., Watts-Tobin R. J.//Electrochim. acta. 1961. V. 4. P. 79.
33. Damaskin B. B., Frumkin A. N.//Ibid. 1974. V. 19. P. 173.
34. Parsons R. J.//Ibid. 1975. V. 59. P. 229.
35. Bockris J. O'M., Habib M. A.//J. Electroanal. Chem. 1975. V. 65. P. 473.
36. Damaskin B. B.//Ibid. 1977. V. 75. P. 359.
37. Fawcett W. R., Levine S., de Nobriga R. M., McDonald A. C.//Ibid. 1980. V. 111. P. 163.
38. Guidelli R.//Ibid. 1986. V. 197. P. 77. P. 103.
39. Айтьян С. Х., Бендерский В. А., Величко Г. И. и др.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 464.
40. Боровик-Романов А. С.//Антиферромагнетизм и ферриты. Итоги науки. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Вып. 4. § 10.
41. Garrett C. G.//J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1154.
42. Паташинский А. Э., Покровский В. Л.//Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. Гл. 2.
43. Landau Л. Д., Лившиц Е. М.//Статистическая физика. М.: Наука, 1964. Гл. 14.
44. Vilches O. E.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 463.
45. Eckert J., Ellenson W. D., Hastings J. B., Passell L.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43.
46. Suzanne J., Coulomb J. P., Bienfait M. et al.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 760.
47. Coulomb J. P., Biberian J. P., Suzanne J., Thomy A.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43.
48. Onsager L., Runnels L. K.//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 1089.
49. Goldman S. A., Bruno G. V., Polnaszek C. F., Freed J. H.//Ibid. 1972. V. 56. P. 716.
50. Бендерский В. А., Величко Г. И.//Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 88.
51. Parsons R.//Comprehensive Treatise Electrochem. 1981. V. 1. P. 1.
52. Hurwitz H. D.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1541.
53. Siegemund R.//J. Phys. Chem. (DDR). 1978. B. 259. S. 348.
54. Birgeneau R. J., Cowley R. A., Shizane G. et al.//Phys. Rev. 1980. V. 21B. P. 317.
55. Hills G. J., Reeves R. M.//J. Electroanal. Chem. 1973. V. 42. P. 355.
56. Величко Г. И., Бендерский В. А., Крейтус И. В.//Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1502.
57. Harrison J. A., Rendles J. E. B., Schiffrin D. J.//J. Electroanal. Chem. 1970. V. 25. P. 197.
58. Shillinger H., Kirkwood J.//J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1282.
59. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.//Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. Гл. 2, 3.
60. Бендерский В. А., Величко Г. И. Электрохимия. В печати.
61. Everett D. H.//Trans. Farad. Soc. 1950. V. 46. P. 942.
62. Бендерский В. А., Величко Г. И.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 490.
63. Бродский А. М., Дайхин Л. И.//Там же. 1985. Т. 21. С. 1440.
64. Бендерский В. А., Величко Г. И., Стреле Д. А.//Там же. 1988. Т. 24. С. 304.
65. Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Гладких И. П., Каганович Р. И.//Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 2495.
66. Sarangapani S., Venkatesan V. K.//Proc. Indian Nat. Sci. Acad. 1983. V. 49. A. P. 124.
67. Эрилер А. Б., Куликов Е. М.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 61.
68. Sarangapani S., Venkatesan V. K.//Electrochim. acta. 1979. V. 24. P. 975.
69. Dash J. G.//Films on Solid Surfaces. N. Y.: Acad. Press, 1975. Ch. 7.
70. Luzatti V., Tardiek A.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1974. V. 25. P. 79.
71. Firpo J. L., Dupin J. J., Albinet G. et al.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 1369.
72. Cadenhead D. A., Müller-Landau F., Kellner B. M. J.//Ordering in two dimensions/Ed. Sinha S. K. N. Y.: North Holland, 1980. P. 73.
73. Wallwork S. C., Powell H. N.//Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 48.

Институт энергетических проблем
химической физики АН СССР, Москва