

сжимаемости $Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c}$ для большинства металлов находится в пределах $0,1 \leq Z_c \leq 0,2$ [6], в то время как для органических неэлектролитов $Z_c \geq 0,23$ [4].

Накопление данных по критическим константам металлов и сплавов, публикации по которым стали появляться в последнее время [7, 8], позволит, вероятно, перейти к прямым расчетам энтропий образования многокомпонентных сплавов с использованием энтальпий их образования.

Автор выражает свою признательность Л. А. Мечковскому и В. Н. Данилину за дискуссию по затронутому вопросу и постоянный интерес к результатам.

Список литературы

1. Кубашевский О. Устойчивость фаз в металлических сплавах.— М., 1970.— С. 110.
2. Мечковский Л. А. Определение энтальпии образования некоторых металлических сплавов методом количественной термографии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Минск, 1972.
3. Альфер С. А. Термодинамические свойства расплавов германия и теллура с р-элементами III—V групп Периодической системы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Минск, 1983.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л., 1982.— Изд. 3-е.
5. Kubaschewski O., Alcock C. V. Metallurgical Thermochemistry, 5-th Ed.— Oxford e. a.: Pergamon Press.— 1979.
6. Мартынюк М. М. // ЖФХ.— 1984.— Т. 58.— С. 833.
7. Текучев В. В., Стremoусов В. И. // ЖФХ.— 1985.— Т. 58.— С. 833.
8. Текучев В. В., Стremoусов В. И. // ЖФХ.— 1985.— Т. 59.— С. 51.

УДК 541.128.2 : 541.141.3

Г. А. РАГОЙША

УСИЛЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ TiO_2 — Ag^+

Как показано ранее [1—4], разработанные в исследованиях фотографических процессов с так называемым физическим проявлением [5] методы визуализации невидимых изменений, происходящих при облучении в светочувствительных материалах, могут быть использованы для изучения фотостимулированных процессов в тонкопленочных микрогетерогенных системах. Эффект усиления, обеспечивающий визуализацию указанных изменений, достигается за счет автокаталитического химического осаждения металлов (ОМ), инициируемого на участках поверхности структур, подвергшихся фотохимически активному облучению. Методом ОМ изучались, в частности, фотохимические эффекты в тонкопленочных структурах $Cu-PbI_2$ [1, 3] и $Ag-TiO_2$ [2, 4]. Входящие в состав этих структур мелкодисперсные частицы металлов выполняют функцию центров химического осаждения серебра и некоторых других металлов из растворов их солей, причем скорость осаждения зависит от величины световой экспозиции и ряда характеристик указанных светочувствительных структур.

Следует отметить, что механизм инициирования автокаталитического химического осаждения металлов и природа центров, способных инициировать этот процесс, являются предметом дискуссий. Надежным источником информации о природе фотохимических эффектов поэтому может служить не сама величина скорости ОМ, а зависимость скорости и производных от нее характеристик процесса ОМ от различных параметров светочувствительной системы и от величины внешних воздействий. Заметим, что благодаря относительно независимому протеканию процессов усиления на большом количестве микроучастков светочувстви-

тельной системы при химическом осаждении металлов возможно в единичном эксперименте изучить отклик системы на целую серию воздействий.

Несмотря на успешное использование метода ОМ для изучения ряда сложных светочувствительных систем, еще не решены многие вопросы, связанные как с методологией исследования, так и с оценкой места ОМ среди других аналогичных методов.

В данной работе на примере исследования фотохимических эффектов в тонкопленочных структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ проведено сопоставление методов усиления, использующих автокаталитические реакции восстановления ионов Ag^+ из растворов и конденсацию паров цинка из газовой фазы. Наряду с получением информации о фотохимических процессах в светочувствительных структурах при этом преследовалась и другая цель. Селективная конденсация паров цинка лежит в основе метода определения минимальных размеров металлических центров химического осаждения металла, разработанного Хэмилтоном [6]. Сопоставление двух методов усиления в связи с этим должно было дать ответ на вопрос об обоснованности рассмотренной в работе [6] концепции при анализе проблемы селективности усиления фотохимических эффектов в светочувствительных материалах на основе пленок TiO_2 . Отметим, что метод Хэмилтона в настоящее время является единственным экспериментальным методом, позволяющим с точностью до атома разграничить малоатомные металлические частицы на активные и неактивные в процессе химического осаждения металла. Недоказанность некоторых положений [6] и несовпадение результатов Хэмилтона с данными, полученными другими методами [7], не позволяют судить о степени достоверности значений минимальных размеров центров химического осаждения металла, определенных этим методом (см., например, [6, 8]).

Светочувствительные тонкопленочные структуры (структуры $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$) получали путем адсорбции пленками аморфного TiO_2 ионов Ag^+ из водного раствора AgNO_3 с последующей промывкой водой, а структуры $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ — путем термического напыления серебра на пленки TiO_2 в вакууме. Количество серебра и ионов Ag^+ в структурах определялось вольтамперометрическим методом [4]. Для усиления фотохимических эффектов использовался известный из фотографии [9, 10] раствор физического проявителя, содержащий нитрат серебра, лимонную кислоту и метол. Экспонирование осуществлялось полным спектром излучения ртутно-кварцевой лампы. Методики приготовления пленок TiO_2 и химического осаждения серебра рассмотрены в [4, 5, 10]. В работе [4] приводится также ряд подробностей исследования фотохимических эффектов в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ методом химического осаждения серебра. Усиление фотохимических эффектов методом конденсации паров цинка проводилось в камере вакуумного поста ВУП-2К при давлении остаточных газов 10^{-3} Па. Скорость испарения цинка устанавливалась таким образом, чтобы процесс усиления занимал 1—2 мин. Количественной мерой усиленного сигнала служила оптическая плотность D слоя осажденного металла, мерой светочувствительности структур — используемая в теории фотографического процесса величина $S = H_{0,2}^{-1}$, где $H_{0,2}$ ($\text{Дж}\cdot\text{см}^{-2}$) — величина экспозиции, необходимой для достижения после усиления разности между оптической плотностью экспонированных и неэкспонированных участков $\Delta D = 0,2$. Степень усиления эффекта фотовосстановления ионов Ag^+ характеризовалась величиной отношения количества серебра после усиления к количеству фотолитического серебра при длительности процесса усиления, соответствующей максимальной светочувствительности.

Результат усиления эффекта, производимого облучением, как видно из рис. 1, неодинаков для структур $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ с разным содержанием ионов Ag^+ и зависит от метода усиления. Сложный характер зависимости светочувствительности структур от C_{Ag^+} при серебряном усилении

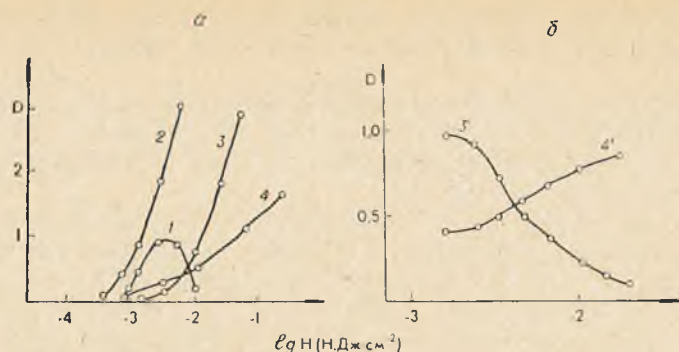


Рис. 1. Усиление фотохимических эффектов в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ с различным содержанием ионов Ag^+ методами химического осаждения Ag (а) и конденсации паров Zn (б):

1 — $4 \cdot 10^{-10}$; 2 — 10^{-9} ; 3, 3' — $6 \cdot 10^{-9}$; 4, 4' — $2 \cdot 10^{-8}$ моль·см $^{-2}$

(рис. 2) обусловлен наложением двух усиливаемых эффектов: фотовосстановления ионов Ag^+ , сенсibiliзируемого диоксидом титана, и фотохимического активирования мелких частиц Ag в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ [4]. При большом содержании ионов Ag^+ в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$, как показано в работе [4], зависимости светочувствительности и эффективности сенсibiliзируемого фотовосстановления от C_{Ag^+} симбатны. Усиливаемым эффектом в этом случае является процесс формирования частиц серебра. При уменьшении C_{Ag^+} в области $C_{\text{Ag}^+} < 10^{-8}$ моль·см $^{-2}$ формально рассчитанный для этого процесса коэффициент усиления резко увеличивается (см. рис. 2). Аналогичный характер зависимости светочувствительности структур $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ и $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ от $C_{\text{Ag}(\text{Ag}^+)}$ в этой области содержания серебра (см. рис. 2), а также ряд рассмотренных в [4]

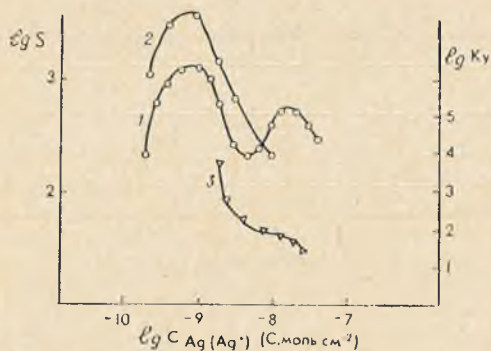


Рис. 2. Зависимость светочувствительности структур $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ (1) и $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ (2) при серебряном усилении, а также коэффициента усиления (3) эффекта фотовосстановления ионов Ag^+ в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ от содержания серебра

аналогий в свойствах этих структур, однако, указывают на то, что фотохимическое формирование частиц серебра в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ с малым содержанием ионов Ag^+ не является основным процессом, определяющим закономерности последующего химического осаждения серебра. Светочувствительность таких структур обуславливается в основном эффектом фотохимического активирования мелких частиц серебра в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ [2]. Причина особого поведения структур с очень малым содержанием серебра, как показано в [4], связана с нарушением в них квазиравновесного характера сенсibiliзируемых диоксидом титана фотохимических процессов.

Конденсация паров цинка как метод усиления фотохимических эффектов в структурах $\text{TiO}_2\text{—Ag}^+$ менее эффективна, чем химическое осаждение серебра. Селективность усиления в этом случае несколько меньшая, а область световых экспозиций, соответствующая усиливаемым эффектам, та же, что и в случае серебряного усиления (см. рис. 1, а и б). Интересно отметить, что влияние облучения на процесс серебряного и цинкового усиления при определенном содержании Ag^+ в структурах антибатно (кривые 3 и 3' на рис. 1). Этот факт имеет принципиальное

значение, поскольку свидетельствует о том, что селективное формирование металлической фазы при химическом осаждении серебра и конденсации паров цинка может инициироваться разными центрами на поверхности пленок TiO_2 .

Указанная особенность центров осаждения металлов на пленках TiO_2 не позволяет определять методом [6] минимальные размеры металлических кластеров, инициирующих процесс химического осаждения металла на пленки TiO_2 , поскольку предположение о способности таких кластеров выполнять также функцию центров конденсации цинка лежит в основе модели, используемой в [6]. В рассмотренном случае в связи со способностью структур TiO_2-Ag подвергаться фотоактивированию, не связанному с формированием и ростом частиц металла, вообще не корректно разделять частицы металла на активные и неактивные, учитывая только их размеры.

Автор выражает благодарность чл.-кор. АН БССР В. В. Свиридову за интерес к работе и активное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

1. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Свиридов В. В. // ЖФХ.— 1980.— Т. 54.— № 10.— С. 2565.
2. Рагойша Г. А., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. // Кинетика и механизм реакций в твердой фазе.— Кемерово.— 1982.— С. 110.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. // J. Inf. Rec. Mater.— 1985.— V. 13.— № 1.— P. 11.
4. Рагойша Г. А. Изучение фотографического процесса с физическим проявлением на тонкопленочных полупроводниковых слоях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Минск, 1982.
5. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы.— Л.— 1984.— С. 242.
6. Hamilton J. F. // J. Vac. Sci. Technol.— 1976.— V. 13.— № 1.— P. 319.
7. Галашин Е. А. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.— 1980.— Т. 25.— № 3.— С. 223.
8. Hamilton J. F., Logel P. C. // Photogr. Sci. and Eng.— 1974.— V. 18.— № 5.— P. 507.
9. Джеймс Т. Теория фотографического процесса.— Л., 1980.
10. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. Фотографический материал: А. с. 636579 СССР // БИ.— 1978.— № 45.

УДК 546.791.6

Л. В. КОБЕЦ, Д. С. УМРЕЙКО

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНА UO_2^{2+} С АЦИДОЛИГАНДАМИ В КОМПЛЕКСАХ УРАНИЛА

Некоторые исследователи [1, 2] классифицируют ион уранила как жесткую кислоту Льюиса, что дает возможность предположить электростатический характер связи UO_2^{2+} с окружающими его лигандами. Вследствие этого возникает необходимость количественной оценки степени ионности связей и эффективных зарядов взаимодействующих ионов. В настоящей работе сделана попытка оценить электростатические вклады в формирование связи иона уранила с ацидолигандами для простых безводных солей с помощью концепции электроотрицательности (ЭО), которая любую связь рассматривает как суперпозицию ковалентной и ионной компонент [3, 4]. Основоположник концепции ЭО Полинг [3] характеризует ее как способность атома в молекуле (или вообще в химической связи) к притяжению валентных электронов. В работах [4—7] теория ЭО получила свое дальнейшее развитие.

Применение к соединениям уранила предложенных в [4, 5] способов расчета эффективных зарядов атомов и степеней ионностей связей, однако, не привели к разумным результатам вследствие отсутствия дан-