

М.О. Єлізаров

Застосування фотоплівки для візуалізації гетерогенних реакцій надмалої інтенсивності

Кременчуцький державний політехнічний університет ім. М.Остроградського, 39614, КДПУ, вул. Першотравнева, 20, м.Кременчук, Полтавська обл., Україна. тел. (05366) 3-20-76; E-mail: yel@bigmir.net

Деякі гетерогенні реакції можна візуалізувати, використовуючи звичайну фотоплівку не як детектор фотонів, а як індикатор тих хімічних процесів, під час яких утворюються продукти, здатні реагувати з AgBr із тим же самим наслідком, що й фотони – переводити срібло у металевий стан. Після проявлення плівки можна одержати картину перебігу реакції. Цей метод візуалізації названо методом хемографії; зазвичай продуктом, який викликає хемографічний ефект у фотоплівці, є атомарний водень, який виділяється як проміжний продукт у багатьох гетерогенних реакціях. Наші оцінки показують надзвичайну чутливість методу (до 10^{-14} г водню), завдяки тому, що спостереження ведеться в накопичувальному режимі, а також підсиленню зображення під час проявлення, тобто візуалізуються гетерогенні реакції надмалої інтенсивності. Експериментально встановлено, що метод може бути успішно використаний для візуалізації на поверхнях багатьох напівпровідників і металів дуже широкого кола процесів: електродних, корозійних і т.д.

Ключові слова: гетерогенні реакції надмалої інтенсивності, фотоплівка, візуалізація, хемографічний ефект, метод хемографії.

Стаття постуила до редакції 17.05.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Візуалізація фізико-хімічних процесів є привабливою перш за все тим, що дозволяє побачити просторову картину явища не тільки в головних її рисах, але й деталях. При інтенсивних реакціях це можна зробити кількома методами - оптичними або тепловізійними [1]. Інша ситуація виникає, коли реакції слабоінтенсивні, корозійні процеси напр. Вони супроводжуються вкрай малим виділенням енергії і утворенням продуктів по масі. Безперечно, сучасні методи – атомний спектральний і мас-спектральний аналізи, рентгенівський мікроаналіз, Оже-спектроскопія та інші – дозволяють виявляти вельми малі вмісти речовини. Однак усі ці методи вимагають переведення атомів досліджуваної речовини за умов вакууму у стан високоенергетичного збудження, через що не дають можливості спостерігати природний хід хімічного процесу. Але саме мікродозами вступає речовина в хімічні перетворення у багатьох гетеропроесах, явищах метаболізму в живих організмах і т.п. При цьому далеко не завжди кінетика хімічних реакцій зі звичними концентраціями реагентів залишається такою ж при переході до розчинів і газових сумішей з надмалими концентраціями домішок. Маються на увазі такі концентрації речовини, коли її молекули переходять у стан молекул-одиначок, який

характеризується практично нульовою ймовірністю зустрічі молекули з собою подібною за час спостереження. Для газу така ситуація настає при концентрації домішки – 10^7см^{-3} , тобто відповідає інтервалу пікоконцентрацій. Молекули, що опинилися в такому стані, позбавлені енергетичних зв'язків між собою і на будь-які дії реагують самостійно - колективні дії з їхнього боку неможливі. Можна припустити, що саме це і є основною причиною феномену надмалих концентрацій [2].

I. Метод хемографії, його природа

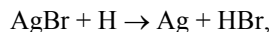
Успішним кроком у напрямі дослідження гетерогенних реакцій надмалої інтенсивності є, на наш погляд, метод хемографії. Ідея методу надзвичайно проста: використати фотоплівку не як детектор світлових квантів, а як індикатор хімічних процесів, далеко не всіх, звісно, а саме тих, продукти яких, реагуючи з кристаликами AgBr, як і фотони, переводили б срібло в металевий стан.

Вже давно помічено (цей ефект називають ефектом Расела [2]), що багато металів і напівпровідників, в тому числі кристали Si при окисненні у вологій атмосфері в присутності звичайної фотоплівки на основі AgBr здатні створювати в ній приховане зображення, яке потім можна виявити звичайним проявленням. Механізм

цього явища довго був незрозумілим. У 60-х роках ХХ ст. його почали пов'язувати з тим, що поверхня, окислюючись, емітує екзоелектрони [3] або ультрафіолет [4], або ж виділяє пари металів, перекис водню і т.п. [4]. В роботах [5-6], де досліджувався ефект Рассела в Si, жодна з цих гіпотез, на думку авторів, не підтвердилася; і було висловлено припущення, що його викликає десорбція збуджених молекул водню [2]. Ще пізніше на прикладі Si було однозначно доведено, що ефект Рассела не пов'язаний з будь-якими випромінюваннями і спричиняється саме леткими активними продуктами окислення, які десорбуються з поверхні в повітря і вільно дифундують в ньому [7]. Досягаючи фотоемулсії, вони викликають у ній розпад кристалів AgBr з виділенням Ag і тим самим утворюють в ній приховане зображення.

Дослідження перейшли на якісно новий етап, коли було виявлено, що приховане зображення в фотоемулсії виникає в процесах окислення і саморозчинення цілої низки напівпровідників і металів не тільки у вологій атмосфері, але й при зануренні їх разом з фотоплівкою в воду чи водний розчин електроліту [13]. Це явище було названо хемографічним ефектом. Речовини, здатні його викликати, були названі хемографічно активними, а створюване ними зображення – хемограмою активної поверхні [11].

В ході тривалих досліджень було встановлено, що здатність викликати хемографічний ефект у різних водних розчинах виявляє широке коло елементарних речовин (Si, Ge, In, Ti, Fe, Cu, Al), а також сполук і сплавів, що містять такі елементи (дюраль, бронза, сталь, чавун, ферити, силумін) [1]. Виходячи з цього, а також з того, що в сухій атмосфері ефект Рассела не спостерігається [8], можна припустити, що в усіх цих випадках з AgBr реагує один і той самий хімічний компонент з високим відновним потенціалом, що входить до складу води або містить її складову частину. Скоріше за все, що це атомарний водень H, який утворюється в ході окислення активних матеріалів водою (чи за її присутності) в результаті дисоціативної адсорбції H₂O. Справді, порівняння стандартних ізобарно-ізотермічних потенціалів утворення AgBr, Ag, HBr, H і H₂ (див. [10]) показує, що реакція AgBr з атомарним воднем:



в якій зміна стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу від'ємна ($\Delta G^\circ = -159,7$ кДж/моль), може йти самовільно, тож атомарний водень цілком здатен спричиняти хемографічний ефект. На користь цієї гіпотези непрямо свідчили й експерименти. Так в [9] виділення атомарного водню свіжообробленим кремнієм при його окисненні у повітрі було зафіксовано з допомогою аналітичних індикаторів на основі жовтого окису молібдену і молібденово-кислого амонію. В [14] з допомогою фотоплівки було візуалізовано електролізну реакцію розчину NaCl на платинових електродах, і почорніння емулсії вдбулося біля катоду, тобто там, де

виділяється водень.

Нарешті, носій хемографічного ефекту був ідентифікований в результаті дослідження його дифузії у водних розчинах електролітів різного складу. Відомо, що коефіцієнт дифузії водню у воді в кілька разів більший за коефіцієнти дифузії чужорідних домішок. Справді, знайдене в роботі [15] середнє значення коефіцієнта дифузії хемографічно активного дифузанта $D \approx (4,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в кілька разів більше від типового значення коефіцієнту дифузії домішкови йонів $D \approx (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Там же, виходячи з цієї величини коефіцієнту дифузії та умови реагентоздатності дифузанта з AgBr, було показано, що носієм хемографічного ефекту є атомарний водень H, нейтральний гідроксоній H₂O або інший комплекс типу H·nH₂O, де n – ціле число. Для короткості говоритимемо далі про атомарний водень, маючи при цьому на увазі можливість його входження у склад комплексів з молекулами води.

Хемографічна візуалізація десорбції атомарного

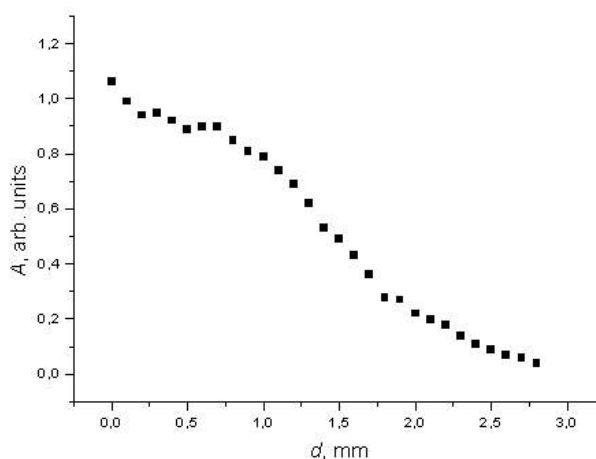


Рис. 1. Залежність оптичної густини хемограми (A) від відстані (d) між Si і плівкою.

водню дозволяє спостерігати за перебігом найрізноманітніших гетерогених реакцій малої інтенсивності, як у газоподібному, так і в рідкому середовищі. Виявилось, що на хемографічний ефект суттєво впливають такі фактори, як попереднє теплове, лазерне і УФ опромінення, обробка поверхні агресивними розчинами та активними продуктами газових і плазменних реакцій, йонне травлення тощо [11]. Для прикладу наводимо хемограми поверхонь твердих тіл, на яких протікали ті чи інші гетерогенні процеси. Підписи до малюнків коротко описують умови експерименту. Так на рис. 2 представлена хемограма поверхні Si, що окислювалася в природних умовах. Серія білих рисочок на ній – відображення того, що в місцях механічних пошкоджень ґратки (в данному випадку подряпини) окислювальні процеси йдуть з більшою швидкістю. На рис. 3 і 4 показано вплив на Si тліючого розряду і сконденсованої вологи. В останньому випадку спостерігається самоструктурування води при фазовому переході.

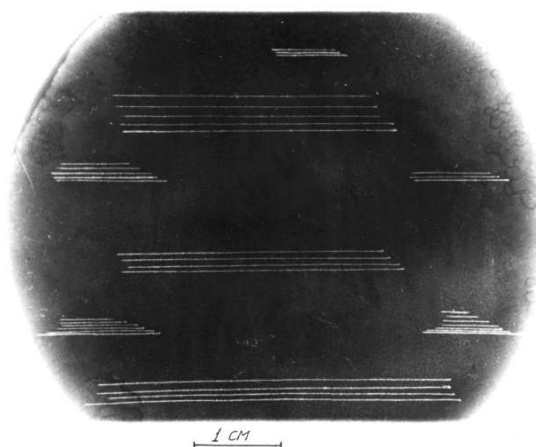
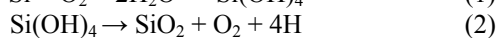
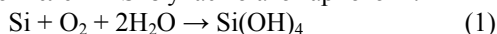


Рис. 2. Хемограма поверхні Si, що окислювалась. Білі риски – попередньо нанесені на поверхню подряпини.

Таким чином ефект створює унікальну можливість візуалізації широкого кола фізико-хімічних процесів на поверхні твердого тіла.

Оцінимо чутливість методу. Візьмемо для прикладу процес окислення Si – найбільше вивченого хемографічно активного матеріалу. Природний окисел на поверхні Si утворюється приблизно за три доби, має товщину $d \approx 0,005 \mu\text{м}$ і містить на $1 \text{см}^2 \approx 4 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ молекул SiO_2 . Ось один з можливих способів окислення Si з участю атомарного H:



Враховавши те, що акту утворення 1 молекули SiO_2 , відповідає десорбція 4 атомів водню, легко оцінити середню швидкість реакції по водню:

$$\langle \nu \rangle \approx 6 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$$

час перебування фотоплівки в контакт з поверхнею твердого тіла в газовому середовищі для одержання чіткого зображення, складає 1 год. Враховавши роздільну здатність плівки, можна стверджувати, що вона здатна зареєструвати потік водню з площі $s = 50 \times 50 \mu\text{м}^2$. За час експозиції це відповідає десорбції $N = \langle \nu \rangle st \approx 6 \cdot 10^9$ атомів водню, що по масі складає $\approx 10^{-14} \text{г}$. Найчутливіший мас-спектральний аналіз реєструє $\approx 10^{-13} \text{г}$ домішки [4]. Така висока чутливість хемографічного методу пояснюється двома факторами: часом хемографічної експозиції (реєстрація виділення водню ведеться в накопичувальному режимі) і процедурою проявлення плівки, яка посилює приховане зображення в $\approx 10^6 - 10^7$ разів. Не дивлячись на, здавалося б, великі часи експозиції, ми одержуємо практично миттєву картину, оскільки досліджуються повільні процеси.

Висновки

Широке коло гетерогенних реакцій надмалої інтенсивності, пов'язаних з виділенням атомарного

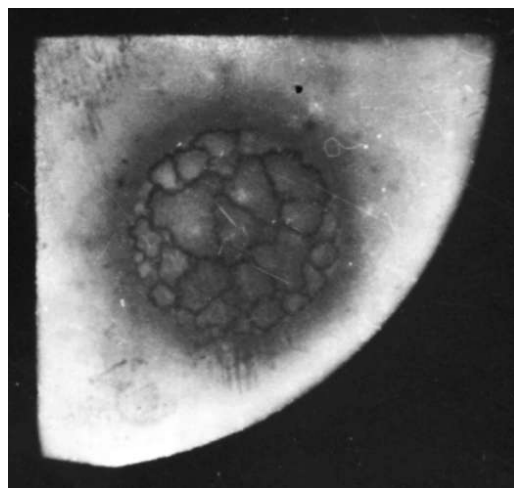


Рис. 4. Хемограма (позитив) поверхні зразка Si, частина якої була піддана дії пари води (темний кружок зі слідами структурування вологи). Решта поверхні зберегла початкову хемографічну активність.

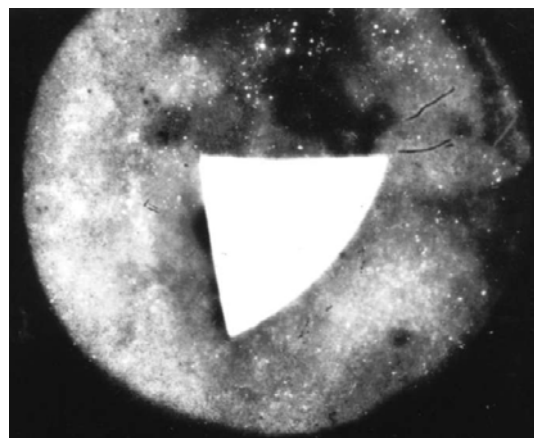


Рис. 3. Хемограма (позитив) поверхні зразка Si після бомбардування її йонами Ag з енергією близько 1 кеВ. Світлий трикутник всередині – закранована від дії розряду частина поверхні, яка зберегла початкову хемографічну активність.

водню, може бути візуалізоване з допомогою методу хемографії. Для реєстрації атомарного водню в цьому методі використовується звичайна фотоплівка. Метод надзвичайно чутливий (до $\approx 10^{-14} \text{г}$ домішки), що обумовлене можливістю накопичення продуктів розпаду AgBr в емульсії під час експозиції і посиленням оптичної густини зображення в мільйони разів при проявленні плівки. З допомогою методу вже візуалізовані реакції окислення і корозії багатьох матеріалів, причому найрізноманітніші попередні впливи на досліджувані поверхні знаходять відображення на хемограмах. Безумовно, їхнє тлумачення потребує подальших досліджень, але важливим, на нашу думку, є те, що з допомогою хемографічного ефекту можна в принципі спостерігати перебіг реакцій надмалої інтенсивності. Метод хемографії може виявитися вельми корисним для розв'язання багатьох привабливих задач в техніці, екології, медицині.

- [1] А.И. Елизаров. // Материалы Первой Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах", Воронеж, сс. 8-11 (2002).
- [2] В.В. Митрофанов, В.И. Соколов. // ФТТ, **16**(8), сс. 2435-2437 (1974).
- [3] *Экзоэлектронная эмиссия*. Сборник статей под редакцией Н.И.Кобозева. М. (1962).
- [4] И.Л. Ройх. // Доклады АН СССР, **94**, с. 1117 (1964).
- [5] Я.В. Дьяченко, В.И. Добрякова, Н.Ф. Зитта, В.В. Митрофанов, Ю.В. Федорович, В.А. Фогель, С.А. Смирнов. // ФТТ, **10**, с. 3479 (1968).
- [6] В.В. Митрофанов, С.А. Смирнов, В.А. Фогель. // ФТТ, **14**, с. 913 (1972).
- [7] А.И. Елизаров, В.В. Богобоящий. Новый метод регистрации сверхнизких концентраций некоторых веществ в газовых смесях // Доклады АН УССР. Серия: "Матем. Природозн. Техн. науки", **3**, сс. 60-62 (1991).
- [8] A.I. Elizarov, A.V. Sukachov. New Method for Visualizing Heterogeneous Reactions // *Vacuum*, **54**, pp. 233-237 (1999).
- [9] I. Estermann // *Rev. Mod. Phys.*, **18**, p. 3 (1946).
- [10] *Краткий справочник физико-химических величин*. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Химия, Л., 232 с. (1983).
- [11] А.И. Елизаров, А.В. Сукачев, В.М. Куц. Дослідження впливу тліючого розряду на ефект взаємодії напівпровідників з фотоемульсією // УФЖ, **42**, сс. 733-735 (1997).
- [12] А.И. Елизаров, В.В. Богобоящий, А.В. Сукачев, А.Ю. Гыбин. Хемографический эффект в алюминиевых сплавах // *Конденсированные среды и межфазные границы*, **1**(3,4), сс. 250-255 (1999).
- [13] О.І. Єлизаров, В.Л. Терещенко. Дослідження хемографічного ефекту в системі кристал-рідина-фотоплівка // *Проблеми створення нових машин і технологій. Наукові праці Кременчуцького державного політехнічного інституту*, сс. 183-186 (1998).
- [14] А.И. Елизаров, М.А. Елизаров. К вопросу о природе хемографического эффекта // *Проблемы создания новых машин и технологий (Научные труды КГПИ)*, **2/1999**(7), сс. 294-296 (1999).
- [15] В.В. Богобоящий, М.А. Елизаров. Десорбция атомарного водорода при окислении Si и его диффузия в водной среде // *Конденсированные среды и межфазные границы*, **6**(2), сс. 133-139 (2004).

М.О. Yelizarov

Using a Photographic Film for visualized heterogeneous reactions of infinitely small intensity

*'M. Ostrohradsky' Kremenchuk State Polytechnic University,
20 Pershotravneva str., Kremenchuk, 39614 Ukraine. tel. (05366) 3-20-76; E-mail: yel@bigmir.net*

Some of heterogeneous reactions can be visualized by using a usual film which works as a chemical process indicator rather than a photon detector. This film indicator would show which processes involve the formation of products able to react with AgBr dies like photons transforming Ag in a metallic state. Thus the chemical reaction would form its latent image in a film. Then this image can be made visual by usual development. In contrast to the molecular hydrogen, atomic hydrogen easily supersedes metal from bromides. Experiments have confirmed that the film in the complete darkness is getting black while contacting atomic hydrogen. This allows the film-based visualization of different oxidizing processes because atomic hydrogen is a volatile product of many oxidation-reduction heterogeneous reactions. This method is called a chemography. Our tests show that its sensitivity threshold is about $\approx 10^{-14}$ g of hydrogen. Two factors explain this: exposure time (accumulating registration of hydrogen) and the film development procedure amplifying the latent image in $\approx 10^6 \div 10^7$ time. Chemography visualization of atomic hydrogen desorption allows to observe a course of electrode reactions, corrosion processes and diverse technological surface phenomena in many metals and semiconductors.