

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ Hg-K И Hg-Rb**

Калажоков З.Х.*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***z-kalazh@yandex.ru**

В работе выполнен расчет адсорбции квазимолекулярных образований (КМО) в бинарных расплавах твердых растворов. Показана адсорбционная способность КМО, установлено, что величина адсорбции и ее знак зависят от размера КМО и величины параметра F .

Ключевые слова: изотерма, работа выхода электрона, адсорбция, бинарная система, компонент, жидкое, состояние твердое, квазимолекулярное.

**APPLICATION OF THE PHOTOELECTRON EMISSION METHOD
TO STUDY THE ADSORPTION PROPERTIES OF QUASIMOLECULAR
FORMATIONS IN Hg-K AND Hg-Rb BINARY SYSTEMS**

Kalazhokov Z.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

In this work, we calculated the adsorption of quasi-molecular formations in binary melts of solid solutions. The adsorption capacity of the quasi-molecular formations was shown, and it was found that the magnitude of adsorption and its sign depend on the size of the quasi-molecular formations and the value of the parameter F .

Keywords: isotherm, electron work function, adsorption, binary system, component, liquid, solid state, quasi-molecular.

Введение

В [1, 2] приводятся результаты изучения бинарных систем Hg-K и Hg-Rb методом фотоэмиссии. Построены изотермы работы выхода электрона (РВЭ, $\varphi(x)$), на изотермах видны особенности изменений РВЭ, связанные с появлением в исходной бинарной системе А-В квазимолекулярных образований (КМО) типа A_mB_n . Другой информации, к сожалению, из кривых изотерм РВЭ $\varphi(x)$ не получено. Настоящая работа посвящена выявлению наиболее полезной информации из данных таких экспериментов.

Методика решения поставленной задачи

Для решения поставленной задачи приемлемым было бы измерение поверхностного натяжения (или построение изотермы ПН) и расчет свойств компонентов по хорошо отработанной методике [3, 4] с использованием термодинамики Гиббса [3]. К сожалению, такая методика не подходит для описания поверхностных характеристик растворов в твердом состоянии в связи с тем, что к настоящему времени нет достаточно точных способов определения ПН раствора в твердом состоянии [5]. Для выхода из создавшегося положения будем использовать результаты измерений работы выхода электрона (РВЭ, $\varphi(x)$),

в зависимости от состава или содержания второго компонента x – В или С. Тем более, что для описания изотерм РВЭ в [6] было предложено уравнение изотермы РВЭ

$$\varphi(x) = \alpha_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \varphi_A(1-x) + \varphi_B x, \quad (1)$$

где α_0 и F – постоянные параметры для рассматриваемой системы А-В, φ_A и φ_B – РВЭ чистых металлов.

Применение уравнения (1) к данной системе по методике [6] позволяет найти значения α_0 и F из данных измерений РВЭ сплавов в жидком и твердом состоянии.

Результаты обработки данных экспериментов [1, 2] по изучению РВЭ сплавов бинарных систем Hg-K и Hg-Rb представлены на рис. 1.

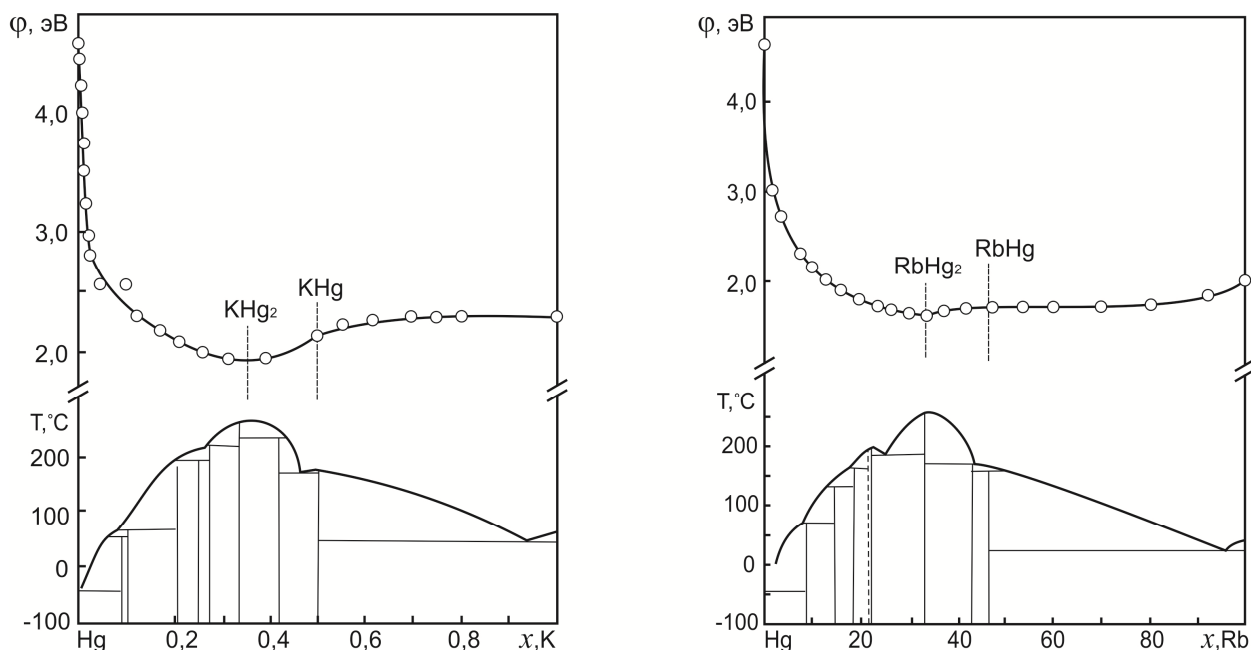


Рис. 1. Экспериментальные изотермы работы выхода электрона ($\varphi(x)$) бинарных систем Hg-K и Hg-Rb и их диаграммы плавкости

Аналитическое описание изотерм РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb.

Экспериментальные изотермы РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb приведены в [1, 2] при температуре 25°C в твердом состоянии (рис. 1).

Как видно из рис. 1 (а и б), в системе Hg-K, в результате взаимодействия компонентов (Hg и K) образуются устойчивые химические соединения Hg_2K и HgK . Наличие этих соединений позволяет нам разделить ее на составляющие вторичные системы: Hg- Hg_2K ; Hg_2K - HgK и HgK -K. Анализ изотермы $\varphi(x)$ бинарной системы Hg-K и сравнение наблюдаемых на изотерме РВЭ особенностей с диаграммой плавкости показывает, что эти особенности (минимум на $\varphi(x)$) в области 0.33 атомных единиц вызваны появлением в системе устойчивых КМО, как Hg_2K и HgK . Поэтому данную систему будем считать состоящей из вторичных систем: Hg- Hg_2K ; Hg_2K - HgK и HgK -K. То же самое происходит и в системе Hg-Rb.

Аналитическое описание экспериментальных изотерм РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb

Для аналитического описания экспериментальных изотерм РВЭ бинарных систем Hg-K и Hg-Rb нами использовано уравнение (1).

Значения РВЭ химсоединений брали из [1, 2]. Данные параметров α_{0i} и F_i были найдены по методике [7].

Результаты обработки экспериментальных изотерм РВЭ систем Hg-K и Hg-Rb приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных изотерм РВЭ системы Hg-K и Hg-Rb при 25°C

Система	φ_A	φ_B	α_0	F	Система	φ_A	φ_B	α_0	F
Hg – Hg ₂ K	4,6	1,96	-2,63	20	Hg – Hg ₂ Rb	4,6	1,6	-2,7	19,5
Hg ₂ K – HgK	1,96	2,14	0,56	0,63	Hg ₂ Rb – HgRb	1,6	1,7	0,4	3,5
HgK – K	2,14	2,23	0,36	12	HgRb – Rb	1,7	2,0	0,83	0,5

Расчет адсорбции КМО

Необходимые данные для расчетов адсорбции КМО приведены в табл. 2.

Таблица 2

Молярная площадь и плотность сплавов [8, 9]

Система	Hg	Hg ₂ K	KHg	K	Hg ₂ Rb	HgRb	Rb
$\rho_i, \text{кг/м}^3$	1360	7900	5470	856	8560	6000	1560
$\omega_{mi} \cdot 10^{-4}$	23,56	12,3	10,5	10,95	13,2	11,8	18,2

Адсорбций добавляемых чистых компонентов Hg, K и Rb, также КМО определяли по формулам

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{x^\sigma - x}{\omega_m(x)}, \tag{2}$$

$$\omega_m(x) = \omega_{mA}(1-x) + \omega_{mB}x, \tag{3}$$

где ω_{mA} и ω_{mB} – мольные площади пограничных фаз.

Мольную площадь i-ой фазы определяли по формуле

$$\omega_m = N_A^{1/3} \cdot \left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3} \tag{4}$$

в приближении жесткого раствора [3].

Результаты расчетов адсорбции КМО в системах Hg-K и Hg-Rb

Полученные результаты представлены на рис. 2.

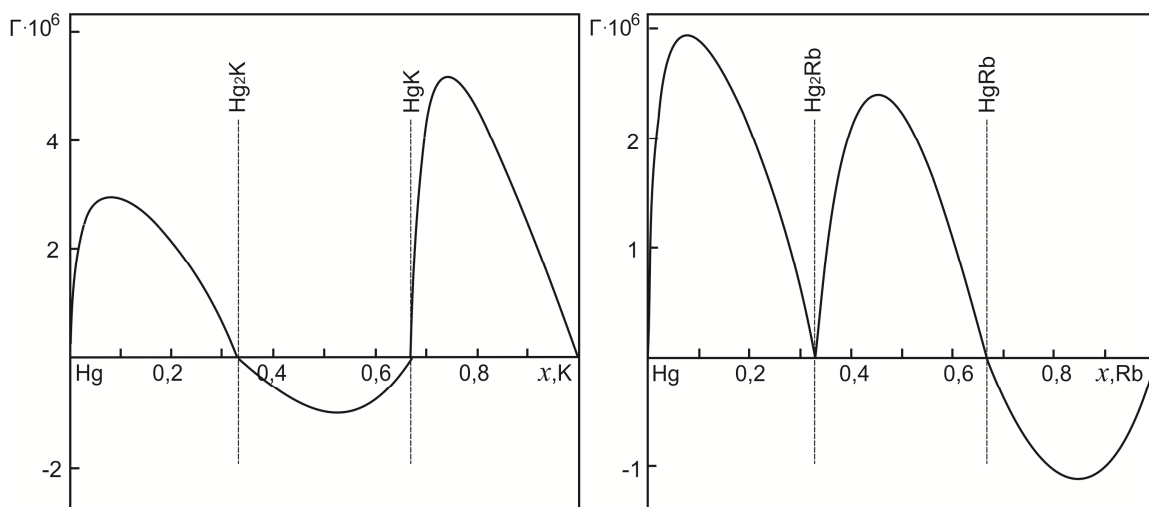


Рис. 2. Результаты расчетов адсорбций компонентов бинарных систем Hg, K и Rb, а также КМО Hg₂K, HgK, Hg₂Rb, HgRb T≈300 К

Описание полученных результатов

Из анализа полученных нами результатов видно, что молекулы Hg₂K и Hg₂Rb ведут себя как самостоятельные компоненты и ПА вещества – адсорбируются на поверхности ртути, причем в одинаковых количествах. Молекулы HgK и HgRb ведут себя по-разному – первые уходят в объем, а вторые выходят на поверхность расплавленных химсоединений Hg₂K и Hg₂Rb. Причем величина адсорбции HgK по абсолютной величине значительно меньше, чем адсорбция HgRb, которая адсорбируется положительно на поверхности сплава Hg₂Rb. В случае адсорбции калия на поверхности сплава HgK и Rb на поверхности HgRb – все наоборот: калий выходит на поверхность сплава HgK тогда, как рубидий уходит в объем раствора HgRb.

Выводы

1. Знак адсорбции добавляемого компонента зависит от величины параметра F: при F>1 адсорбция положительная, а при F<1 адсорбция отрицательная. Так, адсорбционную активность проявляют во вторичных системах КМО: Hg₂K, K, Hg₂Rb и HgRb, тогда, как неактивными являются Hg₂K и Rb.
2. Величина адсорбции определяется значением параметра F: при больших F адсорбция добавляемого компонента высокая, а при F, близком к единице, адсорбция добавляемого компонента низкая;
3. Разработанная методика изучения адсорбционных процессов компонентов бинарных растворов с использованием данных работы выхода электронов может быть эффективно применена для изучения адсорбций компонентов растворов в твердом состоянии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Внутреннего гранта КБГУ.

The study was conducted with the financial support of an Internal grant from KBSU.

Библиография

1. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, ТФЦ. 1991. № 3/4. 180 с.
2. Pohl R., Pringsheim P. Photoemission from binary melts Hg-Rb, Cs, K// Verh. dt. Phys Ges. 1913. P. 431.
3. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы: пер. с англ. М.-Л.: 1950. 492 с.
4. Попель С.И., Кожурков В.Н., Жуков А.А. Поверхностные свойства расплавов Fe-Al-Ag // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 69–73.
5. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. 2018. № 8. С. 5–12.
6. Зихова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов // Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Серия естественные науки. г. Ростов-на-Дону. 2010. № 6. С. 47–48.
7. Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностных натяжений бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 21. С. 104–107.
8. Kozin L.F., Hansen S.C. Mercury Handbook: Chemistry, Applications and Environmental Impact // Royal Society of Chemistry. 1st edition. 2013. 324 p.
9. Nalimova V.A., Udod I.A., Semenko K.N., Avdeev V.V. Volume properties and compressibility of the graphite-potassium-mercury compounds // High Pressure Research. 1992. V. 8. N4. P. 557–565.