

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Одна из тенденций развития высокотемпературной химии проявилась в расширении круга работ, посвященных исследованию газовой фазы. Если обратиться к классическому направлению физической химии, а именно к исследованию диаграмм состояния, то здесь также характерно стремление к более широкому привлечению данных о давлении пара. Как видно, происходит постепенный переход от исследования диаграмм плавкости ($P = 1$ атм) к диаграммам $P-T$ -состав, где давление меняется в широком интервале вплоть до величин порядка 10^{-12} атм. Естественно, что для такого рода исследований можно использовать любой из известных методов определения давления пара, но наиболее плодотворным является сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения.

Масс-спектральный метод определения состава и давления пара удачно сочетает широкий динамический диапазон измеряемых давлений с возможностью проведения непрерывных наблюдений при изменении температуры и состава системы. При этом важное преимущество метода заключается в том, что экспериментатор имеет возможность фиксировать не только изменение общего давления, но и проводить измерение парциальных величин.

Так как сведения о температурах фазовых переходов могут быть получены как по изменению скорости роста температуры, так и по изменению скорости роста давления, то масс-спектральный метод позволяет получать те же сведения о диаграмме состояния, что и дифференциально-термический анализ. Если соответствующим образом подобрать размеры эффузионной камеры, величину навески исследуемого вещества и ввести в масс-спектрометр дифференциальную термоду, то можно получить сочетание этих двух методов. Масс-спектрометрическое измерение парциальных давлений в ходе выполнения дифференциально-термического анализа даст возможность судить о времени установления химического равновесия в системе и количественно охарактеризовать степень отклонения от равновесия при различных скоростях нагревания и охлаждения.

Другим источником информации о диаграмме состояния служит исследование изотермических сечений и фазовых превращений при изменении состава. Масс-спектрометр представляет возможность фиксировать такие переходы по резкому изменению скорости эффузии и по соответствующему изменению величин парциальных давлений. В связи с тем, что масс-спектрометр позволяет проводить измерение парциальных давлений независимых компонентов до и после фазовых превращений, то оказывается возможным найти стехиометрический со-

став кристаллического соединения, наличие которого приводит к дан-
 ному фазовому превращению. Действительно, если при $T = \text{const}$ про-
 ведено измерение парциальных давлений обоих независимых компонен-
 тов в двух гетерогенных областях, прилегающих к соединению $A_x B_y$, то
 из условия

$$\Delta G_T^{\circ}(A_x B_y) = RT \ln a_A^x a_B^y$$

следует

$$P_A^x P_B^y = (P'_A)^x (P'_B)^y \quad \text{или} \quad \frac{x}{y} = \frac{\ln P'_B - \ln P_B}{\ln P_A - \ln P'_A}$$

Масс-спектрометрические измерения величин отношения парциаль-
 ных давлений независимых компонентов открывают широкие возмож-
 ности для исследования твердых растворов, вплоть до узких областей
 гомогенности. Именно отношение парциальных давлений претерпевает
 наиболее сильные изменения внутри области гомогенности и преци-
 зионные измерения этих отношений должны фиксировать отклонения
 от стехиометрии. Очевидно, что для таких работ должны использо-
 ваться лучшие образцы высокотемпературных приборов, которые поз-
 воляют проводить одновременные измерения давлений, отличающихся
 более чем на семь порядков.

В качестве примера рассмотрим соединение $CdSe$. Для этого сое-
 динения область гомогенности со стороны кадмия около 0,3 ат.%, со
 стороны селена менее 0,3 ат.%. При температуре $700^{\circ}K$ активность
 кадмия и селена в соединении $CdSe$ (минимум общего давления)
 составляют соответственно 10^{-6} и 10^{-7} . Таким образом, внутри области
 гомогенности менее 1% ат. отношение парциальных давлений кадмия и
 селена и соответствующее им отношение ионных токов претерпевает
 изменение на 13 порядков. Отсюда ясно, что измеряемое на масс-
 спектрометре отношение интенсивностей ионных токов (парциальных
 давлений) дает принципиальную возможность фиксировать малейшие
 отклонения от стехиометрии.

Исследования изометрических сечений диаграмм состояния, а так-
 же температурных зависимостей, как правило, дополняются исследо-
 ванием вдоль линий трехфазовых равновесий, где переменными яв-
 ляются температура, давление и состав сосуществующих фаз при не-
 изменном брутто составе системы. Совокупность полученных данных
 позволяет построить диаграмму $P-T$ -состав. Важное место при пос-
 троении диаграммы занимают особые точки, отвечающие неинвариант-
 ным равновесиям. Такие точки отсутствуют на обычных диаграммах
 температур плавления и температур кипения ($P=1$ атм) и могут быть
 обнаружены лишь при исследовании в широком интервале давлений. В
 двухкомпонентных системах неинвариантность может отвечать четырех-
 фазовым равновесиям или трехфазовым при равенстве составов двух
 фаз из трех. Последний случай может быть проиллюстрирован на при-
 мере системы $NaF - BeF_2$, где при $T = 1106^{\circ}K$ и составе 18%

мол. BeF_2 существует азеотроп в точке перегиба с горизонтальной касательной [1]. В равновесии с кристаллами NaF находится расплав и пар состава 18% мол. BeF_2 . Данный пример интересен с точки зрения, что результаты масс-спектрального исследования дали важную информацию о диаграмме состояния и позволили доказать существование азеотропа в точке перегиба.

Применение эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения для исследования диаграмм состояния ограничено интервалом давлений 10^{-3} – 10^{-12} атм. В последние годы ведутся работы по развитию масс-спектрометрии высоких температур и давлений [2]. Милн с сотр. разрабатывает аппаратуру для изучения состава насыщенного пара углерода при давлении 10 атм [2]. Создание такой аппаратуры расширит область применения высокотемпературной масс-спектрометрии и сделает доступным для исследования интервал давлений от 10^{-3} до десятков атмосфер. Исследования в этом интервале могут дать ценные сведения для описания механизма транспортных реакций и процессов роста кристаллов из газовой фазы. В теоретическом плане наибольший интерес представляет получение масс-спектра вещества, находящегося вблизи критической температуры и давления. Такие данные позволят установить структурные единицы на границе существования газовой фазы и более полно представить роль ассоциации в процессах парообразования. Первая попытка масс-спектрального исследования вещества вблизи критического состояния предпринята Баном и Кнохом [3] на экспериментальной установке, сочетающей лазер и времяпролетный масс-спектрометр. Несмотря на ряд трудностей как при постановке эксперимента, так и при интерпретации получаемых результатов, можно надеяться, что в ближайшие годы удастся провести масс-спектральное исследование некоторых соединений вплоть до критических температур и давлений.

К настоящему времени различными физико-химическими методами, и в первую очередь благодаря применению масс-спектрометрии, установлено, что в парах различных неорганических соединений существуют устойчивые при высоких температурах сложные молекулы. В большинстве случаев насыщенный пар состоит из набора молекул, где в равновесии со сложными молекулами существуют более простые, являющиеся продуктами их термической диссоциации. В результате многие типы молекул присутствуют в газовой фазе в незначительных концентрациях, что препятствует постановке структурных исследований и затрудняет получение надежных термодинамических данных. В связи с этим задача получения молекулярных пучков, обогащенных определенным сортом молекул, приобрела первостепенную важность для развития дальнейших исследований.

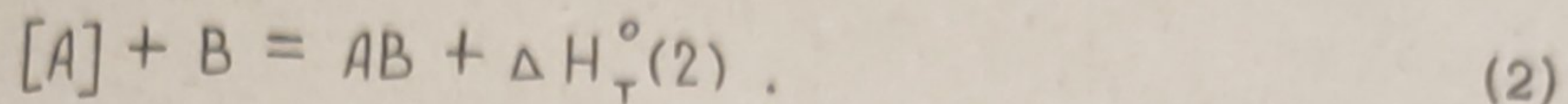
Хорошо известно, что с помощью неоднородного магнитного или электростатического поля можно разделить молекулярный пучок на составляющие, при условии, что дипольные или магнитные моменты различных молекул неодинаковы. Применение селектора скорости позволяет обогатить пучок тяжелыми или легкими молекулами. Однако при таком подходе трудно рассчитывать на создание молекулярных пучков достаточно высокой плотности. Потери чувствительности оказываются столь высокими, что рациональнее работать с неселектированными пучками высокой плотности и разрабатывать методы расшифровки экспе-

риментальных данных с учетом сложного состава пара. Для большинства практических задач рассчитывать на успешное применение методов расшифровки можно лишь в том случае, если концентрация интересующих нас молекул в пучке достигла десятков процентов. Источником молекулярного пучка, как правило, является равновесный пар. Поэтому прежде всего рассмотрим задачу о максимальном содержании молекул данного сорта в равновесном паре. Речь идет лишь о максимальном содержании сложных молекул, так как путем перегрева всегда можно добиться практически полной их диссоциации. Чтобы пояснить постановку задачи, обратимся к простому примеру. На основании имеющихся литературных данных [4] можно утверждать, что молекула NaBF_4 существует в газовой фазе при высокой температуре и ее энтальпия диссоциации не менее 60 ккал/моль. В то же самое время, если предпринять прямое исследование насыщенного пара кристаллического соединения NaBF_4 , то при температурах 300—400°С газовая фаза состоит практически только из молекул BF_3 и не удастся идентифицировать молекулы NaBF_4 . Значительная разность летучестей чистых компонентов NaF и BF_3 приводит к тому, что содержание молекул NaBF_4 в насыщенном паре кристаллического соединения NaBF_4 пренебрежимо мало. Рассмотрим условия, при которых содержание молекул АВ в газовой фазе максимально при произвольном изменении P_A и P_B . Данная задача напоминает классическую задачу о смещении равновесия путем изменения общего давления и температуры с той лишь разницей, что в нашем случае имеется дополнительное условие, а именно, при заданной температуре T парциальное давление труднолетучего компонента А не может превысить давление его насыщенного пара. При условии $P_{\text{общ}} = \text{const}$ и $T = \text{const}$ из уравнения Гиббса-Дюгема и условия экстремума следует, что максимальное содержание молекул АВ в равновесном паре достигается при $P_A = P_B$, для молекул A_2B при $2P_A = P_B$ и т.д. Увеличение общего давления при постоянной температуре смещает равновесие в сторону образования молекул АВ, однако здесь существенное ограничение накладывает условие $P_A \leq P_A^0$, где P_A^0 — давление насыщенного пара компонента А при данной температуре. Если при увеличении общего давления и соблюдения условия $P_A = P_B$ парциальное давление P_A достигло величины P_A^0 , то дальнейшее увеличение общего давления в системе ($T = \text{const}$) может быть осуществлено лишь путем увеличения P_B . При этом имеется ограничение для роста процентного содержания молекул АВ в равновесном паре. Действительно,

$$\lim_{P_B \rightarrow \infty} \frac{P_{AB}}{P_A + P_B + P_{AB}} = \frac{P_{AB}}{P_B + P_{AB}} = \frac{P_A K_P}{1 + P_A K_P} \quad (1)$$

и в пределе может быть достигнуто увеличение концентрации молекул АВ вдвое относительно состояния, где $P_B = P_A^0$ при $P_{AB} \ll P_A^0$. Таким образом, для создания равновесного пара с содержанием молекул АВ, близким к максимальному ($T = \text{const}$), необходимо, чтобы

соблюдалось условие $P_B \gg P_A^0$. Влияние температуры на величину максимального содержания молекул АВ в равновесном паре определяется величиной $K_p P_A = \frac{P_{AB}}{P_B}$ (см. уравнение (1), т.е. температурной зависимостью константы равновесия реакции



Величина $\Delta H_T^0(2)$ есть разность между теплотой сублимации компонента А $\Delta H_T^0(A)$ и энтальпией диссоциации молекулы АВ $\Delta H_T^0(AB)$, т.е.

$$\Delta H_T^0(2) = \Delta H_T^0(A) - \Delta H_T^0(AB) \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что если теплота сублимации труднолетучего компонента превышает теплоту диссоциации АВ, то с ростом температуры можно достичь более высокого процентного содержания молекул АВ в равновесном паре.

Рассмотренный пример показывает, что в многокомпонентных системах обогащение молекулярного пучка сложными ассоциатами может быть достигнуто путем создания источника, содержащего равновесный пар с максимальным содержанием молекул, представляющих интерес для исследования. Практический подход заключается в том, что путем независимого нагрева компонентов и подачи пара в смеситель создается давление, отвечающее наибольшему процентному содержанию исследуемых молекул при заданной температуре. Простейшим смесителем может служить двойная эффузионная камера, где в нижней камере при температуре T_1 находится компонент В, а в верхней камере при более высокой температуре T_2 находится труднолетучий компонент А [5]. Очевидно, что экспериментальный метод накладывает ограничение на величину общего давления (например, $P \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. в эффузионном методе Кнудсена) и наибольшее процентное содержание молекул АВ в равновесном паре может быть достигнуто при равных парциальных давлениях молекул А и В и при максимальном значении общего давления, которое может быть достигнуто в данном методе исследования.

Другая возможность обогащения молекулярного пучка сложными молекулами связана с применением в качестве источника молекулярного пучка неравновесного пара, точнее говоря, пара, находящегося в равновесии с метастабильной конденсированной фазой. Таким образом, задача сводится к созданию метастабильной фазы с более высоким значением энергии Гиббса, равновесный пар над которой обогащен сложными ассоциатами. В этих условиях пар является насыщенным по отношению к метастабильной фазе и пересыщенным по отношению к равновесной. Очевидно, что попытка может оказаться успешной лишь в том случае, если имеется или создан достаточно высокий активационный барьер для перехода из метастабильной фазы в равновесную. Важен также вопрос о том, какова величина критического пере-

сыщения, при котором начнется образование равновесных фаз путем конденсации из газовой фазы. При исследовании диаграмм состояния двухкомпонентных фторидных систем дифференциально-термическим анализом и при масс-спектрометрических исследованиях в нашей лаборатории в ряде случаев отмечалось, что при нагревании системы до температуры выше эвтектической не происходило плавления и образования равновесных фаз. Обычно это наблюдалось при температурах и составах, где в равновесиях должны находиться расплав и кристаллы В. Причем В — компонент с высокой температурой плавления. Так как в исходной смеси А-В имеются кристаллы В, то естественно предположить, что имеется активационный барьер для образования второй равновесной фазы — расплава. Нами была предпринята попытка использовать это явление для получения пара, обогащенного сложными молекулами.

Пусть в двухкомпонентной системе АВ при составах 100—50% В мол. В газовой фазе наряду с молекулами В в небольшом количестве присутствуют молекулы АВ. Ограничимся рассмотрением подсистемы В—АВ и соответственно введем мольные доли N_B и N_{AB} для характеристики состава расплава. Пусть при температуре Т и составе N_B^I в равновесии находятся кристаллы В и расплав состава N_B .

Выберем за стандартное состояние кристаллы В и расплав состава $N_{AB} = 1$. Будем измерять активность по отношению к выбранным стандартным состояниям P_B^0 и P_{AB}^0 , где P_B^0 парциальное давление молекул В в насыщенном паре чистого кристаллического компонента В, P_{AB}^0 — парциальное давление молекул АВ над расплавом АВ ($N_{AB} = 1$).

Энергия Гиббса образования расплава, равновесного с кристаллами В, запишется в виде

$$\Delta G_T^0 = N_B K T \ln G_B + N_{AB} K T \ln G_{AB} = N_{AB} K T \ln G_{AB}, \quad (4)$$

так как $G_B = 1$. Пусть при нагревании исходной смеси состава $N_B'' < N_B$ до температуры Т не произошло образования второй равновесной фазы—расплава состава N_B'' и система имеет некоторое значение ΔG_T^0 (неравн.) $>$ ΔG_T^0 (равн.) или

$$N_B'' K T \ln Q_B + N_{AB}' K T \ln Q_{AB} > N_{AB}' K T \ln Q_{AB}. \quad (5)$$

Так как при этом $Q_B < 1$ и, следовательно, $N_B K T \ln Q_B \leq 0$, то из соотношения (5) следует, что активность или парциальное давление молекул АВ для неравновесного состояния должно быть выше, чем для равновесного. Данный вывод очевиден, так как одной из двух равновесных фаз являются кристаллы В. Неравновесная нерасплавленная смесь кристаллов В и А может иметь более высокое зна-

чение ΔG_T° только за счет увеличения активности второго компонента, в данном случае молекул АВ. С другой стороны, соотношение (5) показывает, что даже при незначительной разности энергий Гиббса для неравновесного и равновесного состояний может быть достигнуто существенное увеличение P_{AB} , при условии, что соответственно понижено P_B . В практической работе понижение парциального давления P_B может быть достигнуто за счет преимущественной сублимации компонента В и соответственно изменения состава в процессе изотермической сублимации неравновесной системы. Очевидно, что при достижении некоторого критического значения начнется процесс образования равновесных фаз и соответственно снижение парциальных давлений молекул АВ. Для экспериментальной проверки была выбрана система $LiF-HfF_4$. Исследование проводилось на приборе МС-3 И.Д. Сорокиным. В работе был использован масс-спектральный метод изотермического испарения [6]. Никелевая эффузионная камера имела отношение площади поперечного сечения к площади эффузии около 800. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при составе 60% мол. HfF_4 содержание молекул $LiHfF_5$ в равновесном паре около 0,1%, а в неравновесном около 10%.

В настоящее время трудно ответить на вопрос о том, насколько полезны могут оказаться метастабильные фазы для получения пара, обогащенного сложными молекулами, хотя первые результаты можно

Табл. 1. Парциальные давления HfF_4 и $LiHfF_5$ в системе $LiF-HfF_4$ в равновесных и неравновесных условиях при $T = 873^\circ K$. Температура плавления HfF_4 составляет $1298^\circ K$, эвтектическая температура - $793^\circ K$

Состав	Равновесные фазы	Равновесные парциальные давления		Неравновесные парциальные давления	
		$10^2 \cdot P_{HfF_4}$	$10^5 \cdot P_{LiHfF_5}$	$10^2 \cdot P_{HfF_4}$	$10^5 \cdot P_{LiHfF_5}$
66	HfF_4 + расплав	3.0	4.2	3,0	4,7
64	HfF_5 + расплав	3.0	4.2	1.6	9.4
62	HfF_4 + расплав	3.0	4.2	0.92	16.
60	+ расплав	3.0	4.2	0.31	30
55	расплав	2.9	4.2	-	-
50	расплав	1.9	4.3	-	-
46	расплав	0.8	4.2	-	-

считать обнадеживающими. Прежде всего необходимо выяснить область существования метастабильных фаз и определить критические значения температур и концентраций. Путь для создания устойчивых метастабильных фаз может быть найден только в том случае, если известен механизм перехода метастабильной фазы в равновесную. Дальнейшие исследования механизма фазовых превращений и определение критических параметров помогут правильно оценить перспективы применения метастабильных фаз для создания пара, заданного состава. В подготовке и обсуждении данной работы принимали непосредственное участие В.И. Белоусов, Ю.М. Коренем, И.Д. Сорокин, М.В. Коробов. Автор выражает им свою искреннюю благодарность.

Литература

1. В.Б. Шольц, Л.Н. Сидоров. ЖФХ, 45, 2477, 2743, 3015, 3019(1971) 46, 27 (1972).
2. K.A.Gingerich, J.Crystal.Growth, 9, 31 (1971).
3. V.S.Van, B.E.Knox, J.Chem.Phys., 51, 524 (1969).
4. В.Б. Шольц, Л.Н. Сидоров. Вест. МГУ, Химия, №4, 371 (1972).
5. V.Piacente, K.A.Gingerich, High Temp.Sci, 4, 312 (1972).
- 6 L.N.Sidorov, V.B.Sholt's, Jnt. J.Mass.Spectrom. Ion Phys., 8, 437 (1972)