

Фотоэкстракция молекулярных газов из полимерной органической пленки

С. Н. Атутов, Н. А. Данилина¹⁾, А. И. Плеханов, К. Д. Потешкина

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 24 апреля 2014 г.

Проведено исследование фотоэкстракции различных молекулярных газов из полимерной пленки полидиметилсилоксана (ПДМС). Измерено изменение плотности молекулярных газов в зависимости от длительности освещения, интенсивности и длины волны света и температуры покрытия. Установлена линейная зависимость скорости фотоэкстракции от интенсивности падающего света. Подобно фотоэффекту фотоэкстракция отсутствует в длинноволновой области спектра вплоть до 550 нм. После преодоления порога около 550 нм в коротковолновой области эффект резко возрастает. Эффект фотоэкстракции отсутствует при температурах меньше температуры стеклования ПДМС (-125°C), при которых, как известно, объемная диффузия молекулярных газов в пленке сильно подавлена. При длительном облучении пленки количество фотоэкстрагированных молекул экспоненциально падает со временем. Это падение сопровождается длинным хвостом диффузионной формы. Представленные результаты позволяют утверждать, что эффект фотоэкстракции имеет нетепловую природу и демонстрирует важную роль, которую играет в процессе отделения молекул от поверхности под действием света объемная диффузия.

DOI: 10.7868/S0370274X14110101

Хорошо известно, что атомы и молекулы могут адсорбироваться из газовой фазы на поверхности твердых тел. Явление, обратное эффекту адсорбции, проявляется как отделение адсорбированных частиц с поверхности твердого тела в газовую фазу посредством десорбции. Десорбция может осуществляться с помощью воздействия на поверхность твердых тел электронными и ионными пучками, путем нагрева поверхности, акустического воздействия на поверхность, вибрации и т.д. Кроме того, десорбция может быть осуществлена посредством облучения поверхности светом видимого или УФ-диапазона. В последнем случае это явление часто называют фотодесорбцией частиц с поверхности твердых тел. Другим эффектом является абсорбция частиц, при которой они захватываются не на поверхность, а в объем поглотителя. Ярким примером абсорбции служит поглощение отравляющих газов активированным углем. Удивителен тот факт, что до недавнего времени исследователи совершенно не обращали внимания на возможность существования экстрагирования частиц из объема поглотителя, индуцированного светом, которое можно рассматривать как явление, обратное абсорбции. Достаточно сказать, что ни в отечественной, ни в зарубежной литературе нет соответствующего термина, характеризующего данное явление.

Необходимо отметить, что имеется большое количество работ, посвященных исследованию так называемого экстрагирования органических молекул из объема поглотителя при его нагреве микроволновым излучением (см., например, [1]). Как мы покажем ниже, рассматриваемое явление фотоэкстракции атомов и молекул из объема поглотителя не связано с тривиальным нагревом среды. Оно имеет более сложную и интересную природу.

Данная работа посвящена исследованию фотоэкстракции разного рода молекул из объема органической пленки полидиметилсилоксана (ПДМС). Для проведения исследований использовалась пирексовая ячейка сферической формы, внутренняя поверхность которой была покрыта ПДМС-пленкой. Во избежание влияния химически активных газов, таких, как кислород, паров воды и прочих адсорбированных на поверхности пленки веществ мы провели пассивацию пленки посредством ее обработки парами рубидия [2]. Последние получались путем нагрева источника атомарных паров в ячейке. Данный источник содержал металлический рубидий. Пассивация проводилась в течение нескольких дней. Давление паров Rb устанавливалось на уровне 10^{-7} мбар. Концентрация паров оценивалась по температуре рубидия в источнике [3].

Фотоэкстракция молекул из пленки проводилась при непрерывной откачке ячейки при рабо-

¹⁾e-mail: natalia.d@russia.ru

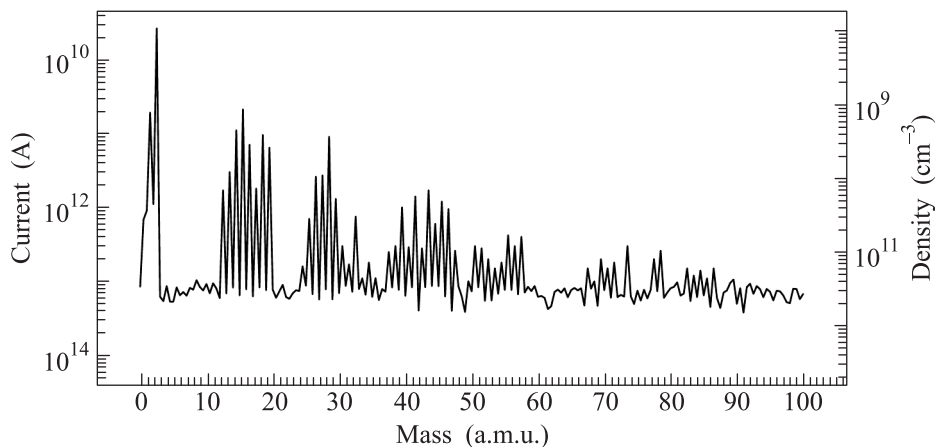
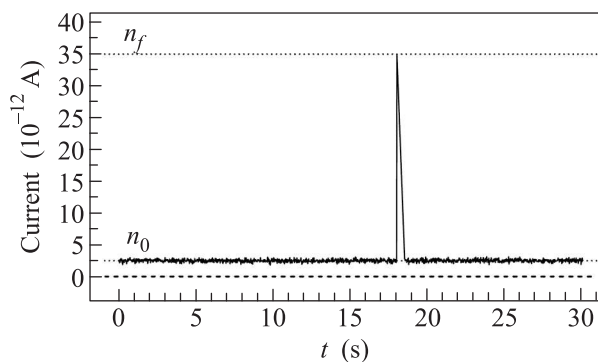


Рис. 1. Масс-спектр остаточных газов в ячейке после воздействия паров Rb

чем давлению остаточного газа 10^{-8} мбар с помощью облучения светом лампы-вспышки. Эволюция плотности фотозэкстрагированных молекул регистрировалась с применением квадрупольного масс-спектрометра (QME 220, Pfeiffer Vacuum GmbH).

На рис. 1 представлен масс-спектр остаточных газов в ячейке. Он имеет около ста пиков, представленных тремя группами в диапазонах 12–19, 29–35 и 35–45 а.м. Кроме того, существует группа массовых пиков, расположенных в диапазоне от 62 до 100 а.м. Анализ спектра показал, что наблюдаемые пики соответствуют атмосферным газам (азоту, кислороду и углекислому газу), которые были адсорбированы поверхностью. Имеется также большое количество пиков, отвечающих фрагментам молекул ПДМС. Эти фрагменты являются продуктом химического взаимодействия атомов рубидия и молекул покрытия [4–6]. По-видимому, вследствие этого пики, связанные с изотопами $^{85-87}\text{Rb}$, отсутствовали в масс-спектрах.

На рис. 2 в качестве примера показан сигнал фотозэкстракции газа этана (C_2H_6). Видно, что до

Рис. 2. Фотозэкстракция газа этана (C_2H_6)

вспышки света концентрация этана постоянна. Она соответствует парциальному давлению газа в отсутствие облучения. В момент времени $t = 18$ с, отвечающий вспышке света, концентрация этана резко возрастает. После окончания облучения она падает до первоначального значения из-за откачки этого газа турбонасосом, а также из-за реадсорбции молекул стенками ячейки. Характерное время падения концентрации после облучения составляет 0.3 с. Поскольку первоначальный и конечный уровни концентрации равны друг другу, можно сделать заключение о том, что температура до и после вспышки не меняется. Следовательно, наблюдаемая фотозэкстракция молекул не связана с прямым нагревом стенок ячейки. Как было установлено прямым экспериментом, чтобы достичь такого увеличения концентрации газа этана, необходимо нагреть стенки ячейки до температуры порядка 75°C . Мы измеряли величину эффекта по относительному увеличению концентраций γ в результате фотозэкстракции. Эта величина равна отношению пиковой концентрации n_f к первоначальной концентрации n_0 . В данном случае $\gamma = n_f/n_0 = 12$.

В таблице представлены результаты фотозэкстракции двадцати двух различных фрагментов и газов. Таблица содержит их массы, химические формулы и относительные увеличения концентрации γ . Видно, что относительное увеличение концентрации γ варьируется от газа к газу. Данный параметр колеблется от 1.2 (N_2) до 35 (CO_2) и 37 (C_3H_7). Это позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемые молекулярные фрагменты пленки ПДМС были независимо экстрагированы из ее объема, а не возникли в результате диссоциации больших молекул ПДМС на горячем филаменте масс-спектрометра. Кроме то-

Массы, химические формулы экстрагированных фрагментов молекул и относительное увеличение их плотности (x – не идентифицированные молекулярные ионы)

Масса	Фрагмент	γ	Масса	Фрагмент	γ
2	C	2.8	38	C ₃ H ₂	6.6
13	CH	1.7	39	C ₃ H ₃	2.3
14	N	1.2	40	C ₃ H ₄	5.8
15	CH ₃	3.8	41	C ₃ H ₅	10
16	O	2.5	42	C ₃ H ₆	9.5
25	x	1.8	43	C ₃ H ₇	37
26	C ₂ H ₂	5.1	44	CO ₂	35
27	C ₂ H ₃	6.8	45	SiOH	7.1
28	CO	9	50	x	5.3
29	C ₂ H ₅	9.3	52	x	1.9
30	C ₂ H ₆	12	55	C ₄ H ₇	2

го, осталось неидентифицированными несколько элементов с массовыми пиками 25, 50 и 52 а.м.

Зависимость эффекта фотоэкстракции от интенсивности вспышки света представлена на рис. 3. Здесь в качестве примера выбран газ ацетилен

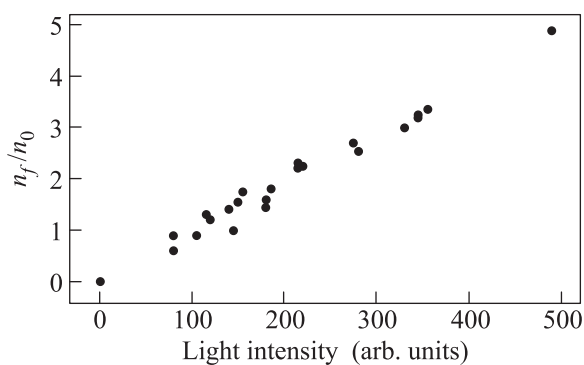


Рис. 3. Относительное изменение плотности газа ацетилена (C₂H₂) в зависимости от интенсивности света

(C₂H₂). Хорошо видно, что отношение $\gamma = n_f/n_0$ линейно растет с интенсивностью падающего света. Этот факт еще раз говорит о нетепловой природе эффекта фотоэкстракции молекул из органической пленки, поскольку в случае нагрева его величина должна экспоненциально зависеть от интенсивности света. Кроме того, путем прямого измерения температуры стенок ячейки до и после вспышки света было установлено, что она не менялась. Это позволило нам исключить влияние нагрева поверхности на величину эффекта.

Экспериментально обнаружено, что отношение $\gamma = n_f/n_0$ зависит от длины волны используемого света. Для случая газа пропена (C₃H₆) это показано на рис. 4. Эти данные получены при максимальной

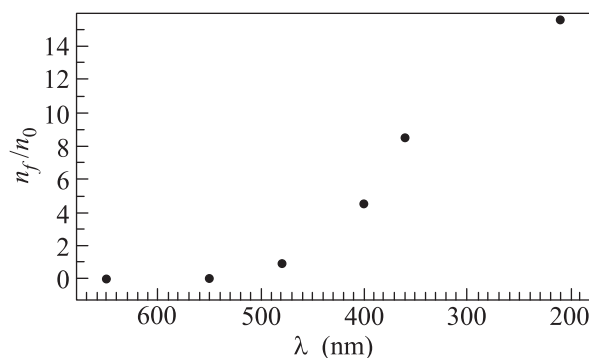


Рис. 4. Относительное изменение плотности газа пропена (C₃H₆) в зависимости от длины волны света

плотности энергии вспышки порядка 0.1 Дж/см². Интересно отметить, что эффект фотоэкстракции отсутствует в длинноволновой области спектра вплоть до 550 нм. После преодоления порога около 550 нм он резко возрастает в коротковолновой области от 550 до 200 нм. Наличие порога в совокупности с линейной зависимостью эффекта от мощности излучения дает основания утверждать о существовании некоторой аналогии наблюдаемого эффекта фотоэкстракции молекулярных газов с фотоэффектом.

На рис. 5 представлен результат эксперимента по изучению фотоэкстракции молекулярных газов при

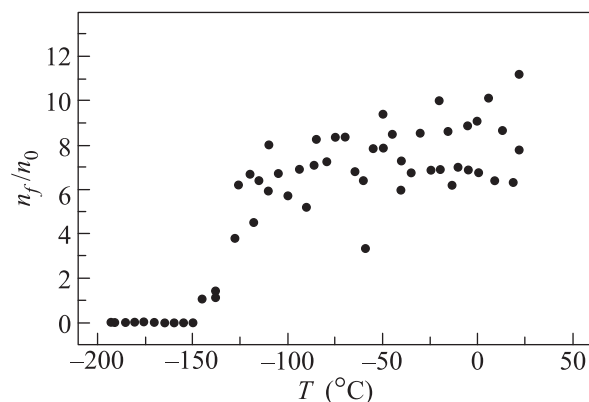


Рис. 5. Относительное изменение плотности газа этана (C₂H₆) в зависимости от температуры

низких температурах (газ этан C₂H₆). В данном случае ячейка охлаждалась жидким азотом до температуры -196 °C. После этого в течение естественного нагрева ячейки окружающим воздухом, когда ее температура изменялась от -196 °C до комнатной (25 °C), производилось измерение параметра γ . Рис. 5 получен при максимальной интенсивности им-

пульсного света (0.1 Дж/см^2). Хорошо видно, что эффект отсутствует до минимальной температуры -150°C . Затем он линейно возрастает и выходит на насыщение. Полученный график хорошо описывается формулой Аррениуса: $\gamma = \gamma_0 \exp(-T_a/T)$, где T_a – температура активации фотозэкстракции, а γ_0 является константой при $T = \infty$. Аппроксимация графика формулой Аррениуса дала значение $T_a = -135^\circ\text{C}$.

Такое поведение параметра γ в зависимости от температуры может быть объяснено следующим образом. При облучении органической пленки светом приповерхностные молекулы могут быть десорбированы от пленки в газовую фазу. В результате плотность таких молекул в приповерхностном слое падает до нуля. Это приводит к интенсивной диффузии молекул из объема пленки к поверхности, где они, в свою очередь, могут быть десорбированы. Молекулярная диффузия незначительна при малой температуре и достаточно велика при большой. Температура активации диффузии определяется температурой стеклования. Мы измерили температуру стеклования используемого ПДМС методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 200 F3 Maia, Netzch). Она составила величину -125°C , что близко к температуре $T_a = -135^\circ\text{C}$. Этот факт свидетельствует о важности объемной диффузии в процессе экстрагирования молекул.

Эффект объемной диффузии в процессе экстрагирования молекул наблюдался при фотозэкстракции молекулярных газов при длительном облучении ячейки (см. рис. 6). При проведении этих измерений ячейка находилась в режиме постоянной откачки в течение 25 дней. После этого ее поверхность облучалась светом галогенной лампы. Проводилось измерение плотности различных газов, для которых эффект фотозэкстракции наиболее выражен. На рис. 6 момент времени $t_0 = 25$ дн соответствует началу эксперимента. Наблюдаемый резкий спад десорбированных молекул связан с уменьшением количества молекул в приповерхностном слое в результате облучения. Хорошо видно, что этот спад сопровождается плавным уменьшением эффекта. Последний, по нашему мнению, связан с медленной диффузией молекул из объема пленки к ее поверхности.

Таким образом, мы наблюдали изменение плотности молекул газа, обусловленное фотозэкстракцией в газовой ячейке, в зависимости от времени облучения, его интенсивности, длины волны и температуры покрытия. Выход экстрагированных молекул быстро падает с понижением температуры, поскольку диффузия в полимере в стеклообразном состоя-

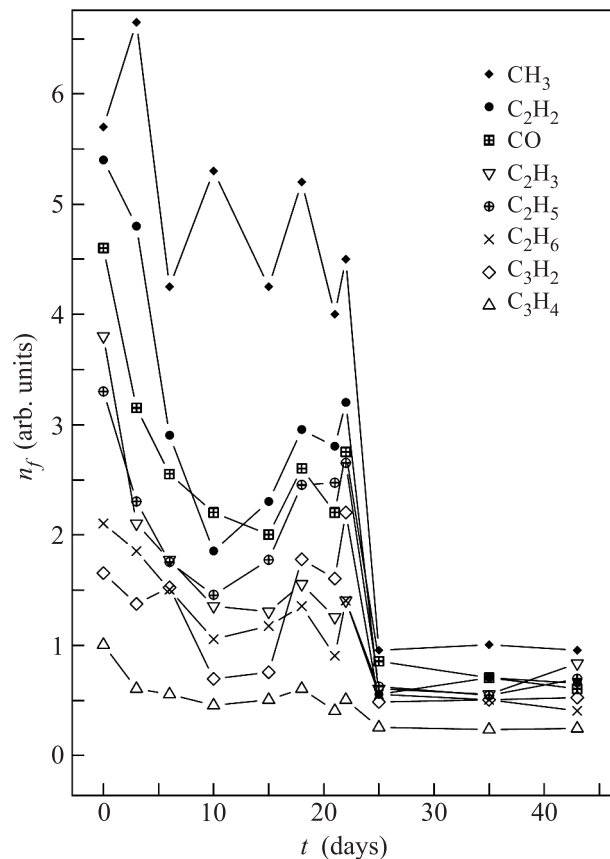


Рис. 6. Плотность молекулярных газов как функция времени

нии уменьшается. Мы измерили температуру активации фотозэкстракции молекул и обнаружили, что для используемого ПДМС она совпадает с его температурой стеклования. Оказалось, что при непрерывном освещении ячейки галогенной лампой фотозэкстракция молекул на выходе демонстрирует быстрый спад, за которым следует длинный хвост, обусловленный диффузией молекул в объеме пленки. Представленные результаты являются ярким свидетельством того, что объемная диффузия играет важную роль в наблюдаемом процессе фотозэкстракции молекул. Открывается интересная возможность использования эффекта фотозэкстракции в качестве метода изучения динамики переходов в стекле в переохлажденных жидкостях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 14-02-31099 мол_a).

1. R. Luque, J. Campelo, and J. Clark, *Handbook of Biofuels Production: Process and Technologies*, Woodhead Publishing Limited (2011).

2. A. N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Amsterdam (1963).
3. S. N. Atutov, R. Calabrese, A. Facchin, G. Stancari, and L. Tomassetti, *Eur. Phys. J. D* **53**, 89 (2009).
4. J. C. Camparo, R. P. Frueholz, and B. Jadaszliwer, *J. Appl. Phys.* **62**, 676 (1987).
5. M. Stephens, R. Rhodes, and C. Wieman, *J. Appl. Phys.* **76**, 3479 (1994).
6. Y. W. Yi, H. G. Robinson, S. Knappe, J. E. MacLennan, C. D. Jones, C. Zhu, N. A. Clark, and J. Kitching, *J. Appl. Phys.* **104**, 023534 (2008).