

Г.В. Скиба

## МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ПОВЕРХНЕЮ ГРАНІТУ

(Представлено доктором технічних наук, професором Бакка М.Т.)

*Зроблена спроба описати взаємодію молекул суспензії за участю поверхнево-активних речовин з твердою поверхнею з точки зору хімічного зв'язку на основі методу молекулярних орбіталей.*

Поверхню можна розглядати як особливий стан речовини зі своєю хімією. Відкриті поверхні твердих тіл змінюють структуру так, щоб поверхневі зв'язки по можливості виявились насиченими і це відбувається само по собі без будь-яких адсорбованих молекул. Аналогічний процес відбувається, але дещо інакше, в присутності молекул адсорбата. При ультразвуковій обробці граніту як домішки до суспензії абразиву використовують поверхнево-активні речовини для інтенсифікації процесу (результати опубліковані у «Віснику ЖІТІ», №7, 1998 р.). Молекулами-адсорбатами в таких суспензіях виступають ПАР (поверхнево-активні речовини). При стиканні молекул адсорбата з твердою поверхнею потрібно вирішувати дві проблеми: визначення ступеня покритості поверхні та переважних положень для адсорбції.

Експериментально встановлено, що переважним типом адсорбції є трицентрова адсорбція одночасно на трьох атомах кристалічної решітки мінералу, що входить до складу граніту (рис. 1).

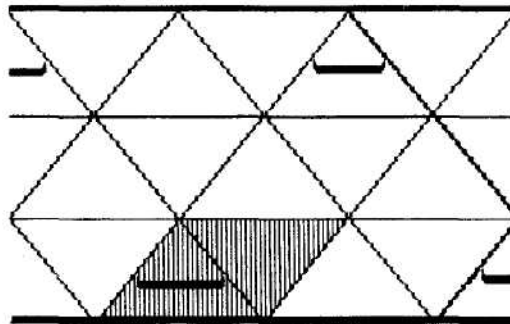


Рис. 1. Схема утворення трицентрової адсорбції (заштрихована область позначає елементарну комірку)

Проте, попередньо необхідно знати положення молекул на поверхні, а також їх орієнтацію.

Розглянемо, як відбувається взаємодія орбіталей та перенос електронів з утворенням зв'язків у системі поверхня-адсорбент. Оскільки до складу ПАР входять вищі жирні кислоти, то розглянемо взаємодію метильних  $-CH_3$  та метиленових груп  $-CH_2$  з поверхнею та функціональних груп типу  $-COOH$ ,  $-NH_2$  і т. д. При взаємодії метильної групи з поверхнею, очевидно, важливою є лише її незв'язуюча орбіталь  $n$ , яка представляє собою гібридну орбіталь, направлену в бік, протилежний атомам водню. Саме вона найбільш сильно перекривається з будь-якою орбіталлю на поверхні (рис. 2).

Оскільки до складу граніту входять польові шпати, кварц та кольорові мінерали, тому до складу їх кремнекисневих мотивів входять атоми металів - калій, натрій, магній, алюміній і т. д. і неметалів - сіліцій, кисень. В металах електрони знаходяться на дні зони, тобто на зв'язуючих орбіталах. Проте, з точки зору зонної теорії твердого тіла, в металах є середня зона - незв'язуючі орбіталі і стеля зони - розриваючі орбіталі. Крім того, атом сіліцію (Si) має вільні  $d$ -орбіталі, енергія яких близька до вільних орбіталей металу.

$n$ -орбіталь метильного радикалу має енергію нижчу енергії дна зони, тобто зв'язуючих орбіталей металу. Сама  $n$ -орбіталь - це зона, яка при малих покриттях молекулами ПАР поверхні граніту дуже вузька, тому взаємодіє із всією зв'язуючою зоною металів, за винятком деяких точок, в яких перекривання орбіталей дорівнює нулю. Взаємодія  $n$ -орбіталей метильної групи із системою зони (розриваючими орбіталами) також дорівнює нулю. Вона не може

бути сильною із орбіталями середньої зони також. Аналогічно відбувається взаємодія метильної групи із зонами кристалічних орбіталей.



Рис. 2. Схема взаємодії метильної групи з твердою поверхнею:  
а) одноцентрова позиція; б) мостикова позиція

Слід звернути увагу на пов'язані з хемосорбцією зміни в структурі електронних зон мінералів, які утворюють граніт. Частина рівнів біля дна зони, які відповідають за зв'язки метал-метал, метал-неметал, виштовхуються в область більш високих енергій, в той час як рівні біля стелі зони, які відповідають за розривлення цих зв'язків, зміщуються в область низьких енергій. Таке послаблення зв'язку відбувається у випадку одноцентрової адсорбції. Очевидно, що подібний зсув рівнів частково може бути причиною послаблення хімічного зв'язку усередині мінералу у результаті хемосорбції ПАР при ультразвуковій обробці каменю.

Найбільш послаблює зв'язки мостикова (чотирицентрова) хемосорбція. Вона приводить і до помітного послаблення зв'язків С-С в молекулах ПАР. Таким чином, зв'язування металів, кристалічних решіток з адсорбатом (ПАР) супроводжується послабленням зв'язків як в граніті, так і в адсорбованих молекулах. Вільні орбіталі молекул ПАР взаємодіють з кристалічними орбіталями, в результаті чого заповнюються орбіталі, які зв'язують молекули з поверхнею, але розривляючи по відношенню до взаємодій усередині молекули і на поверхні. Таким чином, найтвердіша поверхня має каталітичну активність. Ця активність залежить від самого матеріалу, типу поверхні, наявності домішок, від дефектів та ступеня покриття адсорбентом. Аналогічні взаємодії відбуваються і в інших випадках (адсорбція метиленових груп, взаємодія функціональних груп).

Наведені експериментальні дослідження і теоретичні узагальнення дають змогу зробити висновок, що взаємодія молекул з поверхнею відрізняється від взаємодії двох молекул, оскільки один із учасників взаємодії (поверхня) має біля рівня Фермі велику кількість енергетичних рівнів. Ця обставина забезпечує зв'язування між молекулою і поверхнею завдяки сильним чотириелектронним чи нульелектронним взаємодіям. Як побічне явище при цьому з'являються зсув енергетичних рівнів біля рівня Фермі, а також зміни в характері зв'язування на самій поверхні. Ці зміни в будові рівнів приводять до послаблення хімічних зв'язків, що і пояснює на молекулярному рівні підвищення інтенсивності обробки поверхні матеріалу (граніту) при застосуванні ПАР як домішок до суспензії. Застосовуючи цей підхід, можна побудувати діаграми взаємодії орбіталей для будь-яких реакцій молекул на поверхні, а також розглянути, як залежить електронна структура кристалу від електронної структури підрешіток.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 553 с.
2. Дерягин Б.В., Муллер В.М., Чураев Н.В. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 400 с.
3. Подураев В.М. Технология физико-химических методов обработки. – М.: Машиностроение, 1985. – 263 с.
4. Хорман Р. Строение твёрдых тел и поверхностей. – М.: Мир, 1990. – 216 с.
5. Messmer R.P. in *Semiempirical Methods in Electronic Structure Calculations; Part B. Applications*, Segal GA (ed), Plenum Press, New York, 1977.

СКИБА Галина Віталіївна – аспірант кафедри геотехнології та промислової екології Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- хімія;
- геотехнологія.