

Наблюдение димеров воды в нанопорах кремниевого аэрогеля

Л. Н. Сеница⁺, В. И. Сердюков⁺, А. Ф. Данилюк*, А. А. Луговской⁺¹⁾

⁺Институт оптики атмосферы им. Зюева СО РАН, 634055 Томск, Россия

*Институт катализа им. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 29 апреля 2015 г.

После переработки 27 мая 2015 г.

При исследовании динамики адсорбции-десорбции паров тяжелой воды в нанопорах SiO₂ аэрогеля с порами диаметром 50 нм на фурье-спектрометре высокого разрешения обнаружено поглощение димерами D₂O. Показано, что отличие спектра поглощения тяжелой воды в аэрогеле от жидкой D₂O обусловлено наличием дополнительных поглощающих структур: димеров и пристеночной воды.

DOI: 10.7868/S0370274X1513007X

Молекула воды является основной молекулой, определяющей физические и химические процессы в биообъектах. Поэтому исследование особенностей взаимодействия молекул воды в нанопорах между собой и со стенками пор является актуальной задачей.

В настоящее время проводятся массовые спектральные исследования свойств молекул H₂O, D₂O, HDO в условиях ограниченности нанопор в различных материалах (см. [1] и приведенные там ссылки). Большая часть работ касается наблюдения и интерпретации широкополосного поглощения в области основного валентного колебания молекулы воды [2]. Однако в последнее время появились исследования спектров воды в порах аэрогелей в газовой фазе [3–5], в которых наблюдались сильное уширение колебательно-вращательных линий, а также их сдвиги [6].

Обычно системы нанопоры–вода рассматриваются в условиях термодинамического равновесия. Вместе с тем в работах [7, 5] показано, что динамика самого процесса заполнения нанопор водой дает дополнительную информацию о структуре воды, накопленной в нанопорах.

Цель нашей работы – выявление основных типов структуры D₂O в нанопорах путем исследования динамики процессов адсорбции-десорбции методом регистрации спектров с высоким разрешением.

Исследовались образцы SiO₂ аэрогеля, изготовленные в Институте катализа им. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), со следующими параметрами: длина 25 мм, удельная плотность 0.035 г/см³, раз-

мер пор, определенный методом адсорбции азота при низких температурах, 50 нм.

Фурье-спектрометр, используемый в работе, не вакуумизирован. Поэтому в качестве исследуемого газа была выбрана молекула D₂O (ее спектральные линии не наблюдаются в спектре воздуха). Образец аэрогеля толщиной 25 мм помещался в вакуумную кювету длиной 25 мм так, что обеспечивалось 100-процентное заполнение кюветы нанопористым материалом по пути излучения. При напуске газа использовался буферный резервуар объемом 22 л, который обеспечивал постоянство давления паров D₂O в течение длительного времени на уровне $P = 23.4(\pm 0.1)$ мбар. Измерения давления производились с помощью датчика давления AIR-20M с погрешностью 0.1 %.

Регистрация спектра поглощения производилась на фурье-спектрометре IFS-125M с кварцевым светоделителем. Поскольку спектрометр не вакуумирован, в спектре присутствуют линии атмосферных паров H₂O, которые в области валентных колебаний приводят к 100-процентному поглощению. Поэтому регистрация проводилась в спектральном диапазоне 4000–6000 см⁻¹, в который попадают полосы поглощения $2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$. Спектры поглощения D₂O регистрировались со спектральным разрешением 0.03 см⁻¹ с накоплением интерферограмм в течение 1 ч. Температура в комнате объемом 75 м³ стабилизировалась с помощью кондиционера Midea MSE24HR с погрешностью лучше 1 К, что обеспечило хорошее качество спектров при длительном времени измерения. С начала напуска газа проводилось 11 измерений подряд в течение 11 ч.

Спектр пропускания D₂O в аэрогеле диоксида кремния в диапазоне 4000–6000 см⁻¹ представлен на

¹⁾e-mail: laa@iao.ru

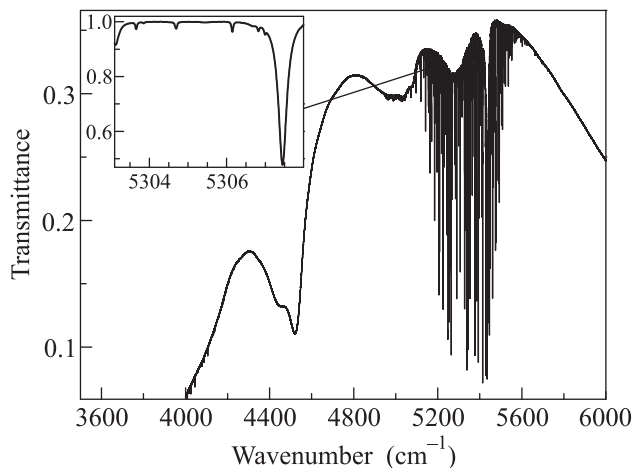


Рис. 1. Спектр пропускания D_2O в кремниевом аэрогеле в области $4000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$

рис. 1. Он состоит из широкополосного поглощения, а также широких линий H_2O (шириной порядка 0.1 см^{-1}) воздуха, находящегося внутри спектрометра, и узких линий D_2O в порах. Наличие линейчатой структуры спектра D_2O говорит о присутствии мономера в объеме пор. При сравнении двух последовательных моментов напуска по изменению интенсивности линий можно судить об изменении количества молекул мономера D_2O , находящихся в порах аэрогеля в момент регистрации спектра.

В процессе напуска паров D_2O количество мономера в порах растет (в 2 раза в течение 4 ч после начала напуска) и стремится к насыщению (рис. 2). Это связано с постепенным проникновением паров

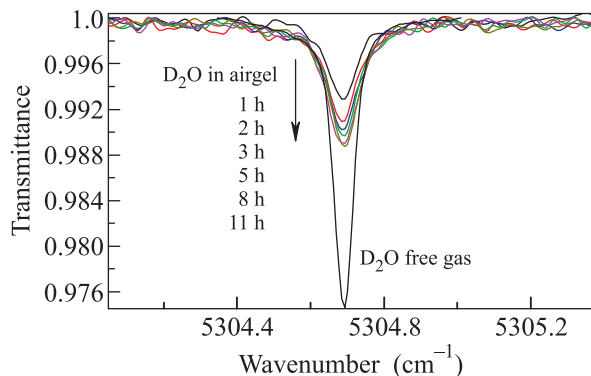


Рис. 2. Изменение линии поглощения D_2O в кремниевом аэрогеле в процессе напуска паров D_2O

D_2O во внутренние слои пор. Содержание молекул мономера при завершении напуска паров D_2O в кювете с аэрогелем оказалось в 2–3 раза меньше по сравнению с количеством молекул в той же кювете без аэрогеля, в то время как объем пор занял более 95% от объема кюветы по апертуре пучка. Линии

D_2O в аэрогеле диоксида кремния уширены и сдвинуты относительно линий свободной молекулы.

Для анализа широкополосной составляющей поглощения были исследованы спектры поглощения жидкой тяжелой воды и льда. На рис. 3 представле-

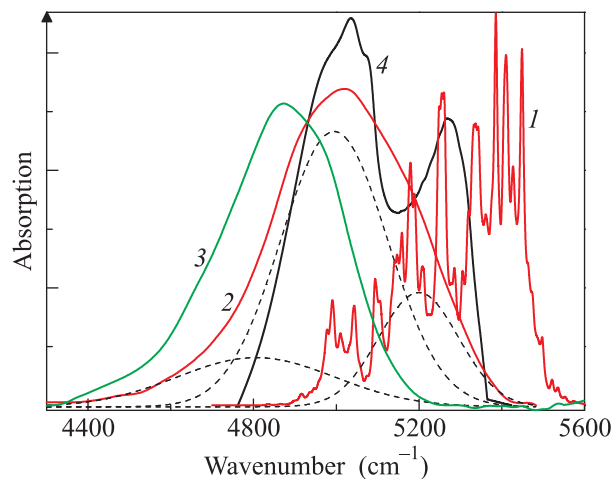


Рис. 3. Спектры поглощения: мономер D_2O (1), жидкая D_2O (2), лед D_2O (3), D_2O в нанопорах аэрогеля (4). Штриховыми линиями обозначено разбиение спектра (2) на составляющие моды

ны спектры поглощения мономера D_2O (1), жидкой D_2O (2), льда D_2O (3) и D_2O в порах (4). Различие между кривыми 2) и 3) показывает, что при уменьшении температуры полоса поглощения смещается в область низких частот. Это объясняется усилением роли тетраэдрически связанных молекул. При этом исчезает высокочастотное крыло, обусловленное поглощением слабосвязанными молекулами D_2O . Таким образом, изменение спектров поглощения D_2O в диапазоне температур 240–330 К проходит аналогично H_2O [8, 9]. Штриховой линией на рис. 3 приведен пример разбиения контура 2 на поглощение молекулами D_2O различной степени связанности [8].

Структура D_2O в нанопорах аэрогеля (4) отличная от структуры жидкой D_2O (2). По частотной шкале поглощение воды в нанопорах находится между поглощением жидкой воды и мономера. Контур 4 имеет два крупных пика поглощения, а низкочастотная составляющая спектра жидкой D_2O в нем отсутствует.

Рассмотрим более подробно динамику спектра поглощения. В процессе напуска паров D_2O поглощение в диапазоне $4800\text{--}5400\text{ см}^{-1}$ увеличивается, а в диапазоне $4400\text{--}4600\text{ см}^{-1}$ аналогичным образом уменьшается (рис. 4). Далее изменение величины поглощения в этих диапазонах (рис. 5) для удобства сравнения будет рассматриваться по модулю. Из-

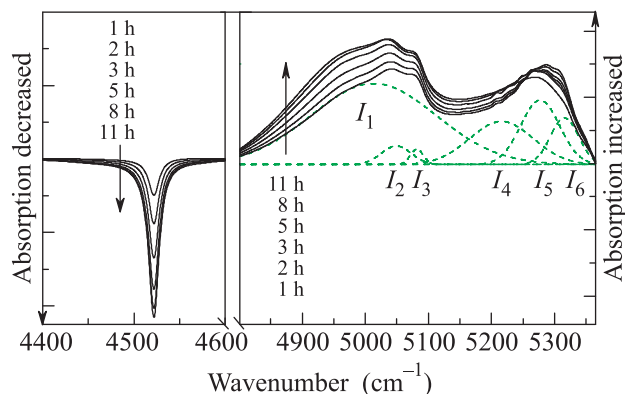


Рис. 4. Динамика полос поглощения аэрогеля (слева) и D_2O (справа) в процессе напуска паров D_2O в аэрогель

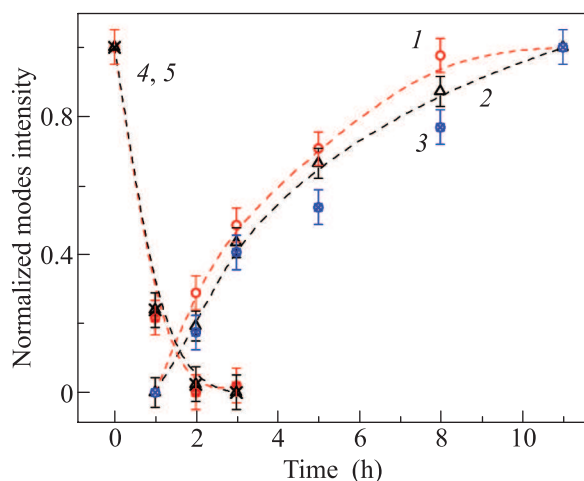


Рис. 5. Изменение I_i при напуске: 1 – I_1 ; 2 – I_A ; 3 – концентрация мономера D_2O . Изменение интенсивности мод при откачке: 4 – I_1 ; 5 – I_A

вестно, что поглощение в области $4400\text{--}4600\text{ см}^{-1}$ обусловлено материалом SiO_2 аэрогелей (см., например, [10]). Полоса $4800\text{--}5400\text{ см}^{-1}$ представляет собой широкополосное поглощение тяжелой водой и имеет составную структуру с двумя ярко выраженными максимумами, 5050 и 5280 см^{-1} . Видно, что низкочастотная составляющая (5050 см^{-1}) увеличивается значительно сильнее, что приводит к сглаживанию провала в области $5100\text{--}5200\text{ см}^{-1}$. Это указывает на разную природу поглощения в полосах 5050 и 5280 см^{-1} .

Разложение по методике, использовавшейся в работах [1, 8], показывает, что контур полосы поглощения D_2O подгоняется шестью гауссианами с центрами 5003 см^{-1} (I_1), 5049 см^{-1} (I_2), 5082 см^{-1} (I_3), 5216 см^{-1} (I_4), 5277 см^{-1} (I_5) и 5317 см^{-1} (I_6) с погрешностью менее 1%. Для достижения такой точности спектры рассчитывались из интерферограмм с разрешением 10 см^{-1} , т.к. при наличии в конту-

ре полосы линейчатой структуры ошибка подгонки значительно увеличивается. В процессе напуска центры подгоночных контуров остаются постоянными. Изменяется только соотношение их интенсивностей. Контур полосы поглощения SiO_2 $4400\text{--}4600\text{ см}^{-1}$ не имеет составной структуры и с погрешностью 0.5% подгоняется одним контуром Гаусса с центром 4522 см^{-1} (I_A).

Адсорбат. Изменение интенсивности мод I_1 , I_A , а также интенсивности поглощения линии мономера D_2O в процессе напуска приведено на рис. 5. Увеличение интенсивности низкочастотной составляющей I_1 (кривая 1) при напуске происходит по такому же закону, что и увеличение моды I_A . (кривая 2). Оно пропорционально концентрации молекул мономера (кривая 3). При малых заполнениях поверхности вещества количество A адсорбированных молекул пропорционально концентрации C адсорбента и изотерма адсорбции описывается линейным уравнением Генри [11]:

$$A = K_H C,$$

где K_H – коэффициент Генри. Учитывая линейный рост I_1 с концентрацией молекул мономера в объеме пор (рис. 6), составляющую I_1 можно отнести

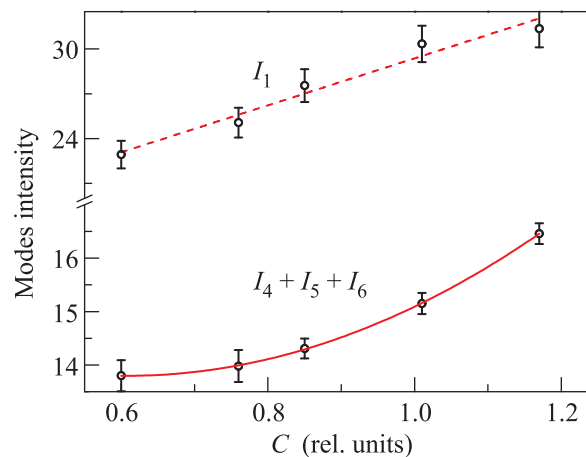


Рис. 6. Зависимость I_1 и $(I_4 + I_5 + I_6)$ от концентрации мономера в нанопорах

к поглощению адсорбированной (или пристеночной) водой. Процесс адсорбции молекул сопровождается образованием связей с атомами поверхности. При образовании новых связей часть существующих на поверхности связей разрушается, что и проявляется (см., например, [12]) в виде уменьшения поглощения I_A .

Для подтверждения указанной закономерности был исследован обратный процесс – вакуумная откачка образца, насыщенного парами D_2O . Изменение поглощения на модах I_1 и I_A в этом случае происхо-

дило в противоположном направлении с одинаковой скоростью (рис. 5, кривые 4 и 5).

Димеры. Изменение интенсивности составляющих I_4 , I_5 , I_6 в области 5100–5250 см⁻¹ как в процессе напуска, так и при вакуумизации слабо отличаются друг от друга. Поэтому в работе анализировалась их сумма $I_B = I_4 + I_5 + I_6$. Интенсивность I_B через 2, 3, 5, 8 и 11 ч после начала напуска D₂O в нанопоры представлена на рис. 6. Здесь по оси абсцисс отложено количество мономера в порах в соответствующие моменты напуска. Погрешность по этой оси составляет не более 0.013 в единицах оси. Экстраполяция полученной зависимости представлена сплошной кривой. Она отвечает квадратичной функции $A + B_1x + B_2x^2$, где $A = 16.9(2)$, $B_1 = 10.2(4)$, $B_2 = 8.4(2)$ (в скобках приведены погрешности в последнем знаке, соответствующие одному стандартному отклонению).

Полоса I_B находится под высокочастотным крылом поглощения жидкой воды, которое соответствует поглощению слабосвязанными молекулами D₂O.

Уменьшение длины свободного пробега, изменение средней скорости движения молекул (за счет неупругих столкновений [13]), имеющие место в порах, способствуют эффективному образованию димеров. Аналогичная ситуация возникает в низкотемпературных матрицах Ar и Ne, в которых подробно исследованы димеры H₂¹⁶O, включая высокие обертоны и составные частоты [14, 15].

Согласно теории столкновительного формирования димеров [16] при постоянной температуре между концентрациями мономера (n_m) и димера (n_d) в замкнутой системе справедливо соотношение

$$\frac{n_d}{n_m^2} = K,$$

где K – константа термодинамического равновесия, т.е. при постоянной температуре изменение концентрации димеров в системе пропорционально квадрату изменения концентрации мономеров. Квадратичная зависимость поглощения I_B от концентрации молекул мономера в объеме пор позволяет предположить, что поглощение на участке 5100–5250 см⁻¹ относится к малым кластерам, в первую очередь к димерам D₂O. Отрицательный сдвиг частот валентных колебаний димера D₂O относительно антисимметричного валентного колебания мономера составляет 20–150 см⁻¹ [17]. Это соответствует наблюдаемому поглощению тяжелой воды в нанопорах. Наличие димеров в порах обуславливает уменьшение количества мономеров, что и наблюдается в колебательно-вращательном спектре поглощения.

В заключение отметим следующие факты: а) поглощение квадратично зависит от концентрации молекул мономера, б) имеет место недостаток поглощения мономера, в) величина сдвига максимума полосы поглощения от частоты поглощения мономера показывает, что наблюдаемое поглощение обусловлено димерами D₂O. Таким образом, исследование динамики адсорбции-десорбции паров тяжелой воды в нанопорах SiO₂ аэрогеля позволило объяснить природу отличия широкополосного поглощения тяжелой воды в аэрогеле от жидкой D₂O наличием дополнительных поглощающих структур – димеров и пристеночной воды. Присутствие димеров в газовой составляющей воды в порах открывает новые возможности объяснения процессов взаимодействия молекул воды в порах, в частности процессов уширения линий мономера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 13-03-98023-р-сибирь-а и # 14-02-31085-мол-а).

1. M. Erko, G. H. Findenegg, N. Cade, A. G. Michette, and O. Paris, *Phys. Rev. B* **84**, 104205 (2011).
2. J. Crupi, F. Longo, D. Majolino, and V. Venuti, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **141**, 61 (2007).
3. A. M. Solodov, T. M. Petrova, Yu. N. Ponomarev, A. A. Solodov, and V. I. Starikov, *Atmospheric and Oceanic Optics* **27**, 372 (2014).
4. J. Vander Auwera, N. H. Ngo, H. El Hamzaoui, B. Capoen, M. Bouazaoui, P. Ausset, C. Boulet, and J.-M. Hartmann, *Phys. Rev. A* **88**, 042506 (2013).
5. T. Svensson, M. Lewander, and S. Svanberg, *Opt. Express* **18**, 16460 (2010).
6. L. Sinitisa, N. Lavrentieva, and A. Lugovskoi, *Mol. Phys.* **112**, 2468 (2014).
7. L. N. Sinitisa and A. A. Lugovskoy, *J. Chem. Phys.* **133**, 204506 (2010).
8. L. N. Sinitisa, A. A. Lugovskoy, A. B. Sukhov, and Yu. A. Poplavskii, *Rus. Phys. J.* **57**, 1172 (2015).
9. G. E. Walfaren, *J. Chem. Phys.* **47**, 114 (1967).
10. Yu. N. Ponomarev, T. M. Petrova, A. A. Solodov, and A. M. Solodov, *JETP Lett.* **99**, 619 (2014).
11. O. V. Krylov, *Heterogeneous Catalysis: Textbook*, PTC Akademkniga, M. (2004), 679 p.
12. G. R. Rao, *Bull. Mater. Sci.* **27**, 497 (2004).
13. B. B. Kadomtsev, *Phys. Usp.* **37**, 425 (1994).
14. J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **266**, 109 (2001).
15. J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **273**, 217 (2001).
16. M. Yu. Tretyakov, M. A. Koshelev, E. A. Serov, V. V. Parshin, T. A. Odintsova, and G. M. Bubnov, *Phys. Usp.* **57**, 1083 (2014).
17. N. Goldman, R. S. Fellers, C. Leforestier, and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **105**, 515 (2001).