

## СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.333

Ю.А.Фадеев, Э.Г.Брутан, Н.И.Конышева

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ФРАКТАЛОВ АДСОРБИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Исследования последних десятилетий в области физики конденсированного состояния открыли целый мир объектов, обладающих необычной неупорядоченной структурой. Проводимые ранее исследования таких объектов предусматривали возможность выявления у них общих количественных и качественных характеристик. В настоящее время предпринимаются попытки использовать фрактальную геометрию для описания объектов с явно выраженной неупорядоченной структурой [1]. Среди большого разнообразия фрактальных объектов встречающихся в природе особое место занимают пористые системы. Вид пористых систем наблюдаемых в природе чрезвычайно разнообразен. Структуры порового пространства таких систем сложны, нерегулярны и не поддаются описанию методами евклидовой геометрии. В настоящее время при исследовании пористых материалов все больше прибегают к фрактальным представлениям, в частности, при моделировании геометрии пористых материалов; такой подход позволяет описать не только структуры изучаемых объектов, но также протекающих в них процессов [2]. В литературе обсуждаются фрактальные модели двух видов. В первой модели в качестве фрактала принимается поровое пространство, а во второй – скелет или матрица самого материала.

Как известно, к фрактальным системам относятся разнообразные по своей природе кла-

стеры [3]. Они составляют целый класс фрактальных объектов и потому получили название фрактальных кластеров. Анализ процессов возникновения кластеров в газах, жидкостях и пористых системах показывает, что условия их образования и распада существенно различаются. Взаимодействия молекул при образовании кластеров в газе осуществляется за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса. Потенциал парного взаимодействия молекул в кластере незначительный по величине составляет 10-30 кДж/моль. [4]. Сравнительно небольшая энергия взаимодействия молекул приводит к неустойчивому существованию фрактального кластера. Возникает два одновременно протекающих процесса: один направлен на формирование кластера, а другой на разрушение, причем оба процесса протекают одновременно. Процессы образования фрактальных объектов в жидкости значительно отличаются от аналогичных процессов, происходящих в газе. Это вызвано несколькими причинами. Во-первых, в жидкости процессы массопереноса менее интенсивны, чем газах. Во-вторых, межмолекулярное взаимодействие между кластерами, например, в бинарных смесях, носит принципиально иной характер, который обусловлен силами притяжения между надмолекулярными образованиями. В-третьих, при формировании кластеров необходимо учитывать, что геометрия сложных молекул в газовой фазе, в жидкости и кристаллах

может изменяться. Процессы возникновения кластеров и их взаимодействие между собой в жидкой и твердых фазах по-прежнему остаются малоизученными.

В данной работе проведены исследования методом комбинированного рассеяния света фрактальных образований, возникающих при внедрении веществ в пористые силикатные стекла.

Известно, что пористые системы могут иметь как корпуксуллярную, так и губчатую структуру. Пористые системы с корпуксуллярной структурой характеризуются тем, что в ней поры расположены в промежутках между компактно уложенными частицами, которые образуют каркас твердого тела и при этом поры не сообщаются между собой каналами. Пористые стекла с губчатым строением – это сквознопористые образования, которые являются результатом процессов происходящих при создании силикатных матриц. Процесс изготовления пористых стекол состоит из нескольких этапов [5]. На первом этапе приготавливается гомогенный расплав, состоящий из  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . В результате проведения термической обработки расплава происходит его распад на две фазы. Возникшие химические неоднородности образуют дисперсную фазу в виде включений, концентрация которых зависит от относительного состава входящих в расплав компонент. Последующее выщелачивание расплава, сопровождается переходом в рас-

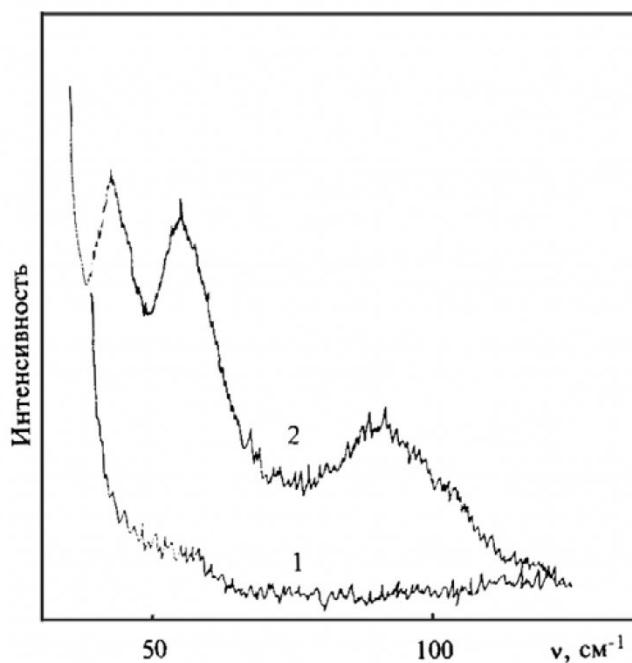
твр основной доли  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и в результате возникает пористая среда. В настоящей работе были использованы образцы пористого стекла, которые были любезно предоставлены проф. А.В.Сечкаревым и проф. И.К.Мешковским (Санкт-Петербургский институт точной механики и оптики (технический университет)).

В работах [6,7] на основании проведенных исследований методом КР (комбинационного рассеяния) неорганических и органических веществ внедренных в пористые силикатные матрицы с различным диаметром пор были выявлены общие закономерности. В частности, было обнаружено, что происходит деградация спектров решеточных колебаний веществ по сравнению со спектром поликристаллов, причем усиление деградации нарастает с уменьшением диаметра пор силикатной матрицы. Многочисленные спектроскопические исследования фазовых переходов кристалл-жидкость показали, что исчезновение спектров малых частот наблюдается при нагревании вещества и его подходе к точке плавления [7]. В этой работе автором указывалось, что основными причинами, вызывающими уширение линий, смещение их к возбуждающей линии, слияние полос и т.д. является нарастание дефектности кристаллов и разрушение упорядоченной структуры твердого тела. В работе [6] изучались колебательные спектры пористых матриц, заполненных такими веществами, молекулы которых не способны образовывать вращательные изомеры как, например, нафталин. Нафталин вводился в пористую силикатную матрицу двумя способами из расплава под вакуумом и из раствора. Спектр малых частот КР нафталина внедренного в матрицу независимо от способа заполнения ее заполнения практически не имел различий. Метод заполнения матрицы, вероятно, не влиял на заполнение

пор. Особый интерес вызывает влияние силового поля внутренней поверхности пор матрицы на поворотную изомерию или конформацию молекул вещества. Такое влияние будет тем сильнее оказываться, чем меньше величина энергетического барьера конформационного перехода. Конформационно неустойчивые системы сильно подвержены влиянию внешних полей. Классическими примерами тому являются ароматические углеводороды, циклопарафины, полифенилы. Типичными представителями этого класса веществ являются циклогексан и дифенил. В циклогексане энергетический барьер конформационного перехода "кресло-ванна" составляет  $\sim 25$  кДж/моль. Из-за достаточно небольшого энергетического барьера в высокотемпературной кристаллической фазе доминирует, как и в жидкости, молекулярная конфигурация "кресло". Молекулярное поле в таком кристалле качественно мало отличается от поля в жидкости. Статистическая неупорядоченность молекул в кристалле в

этом случае проявляется в спектре малых частот, который представляет собой сплошной фон, похожий на крыло линии Рэлея. При переходе во вторую низкотемпературную модификацию (переход протекает при температуре 186 К) спектр малых частот претерпевает существенные изменения – в нем проявляются шесть линий с частотами 18, 22, 29, 39, 45  $\text{см}^{-1}$  [8]. Это говорит о том, что в кристалле конфигурации молекул изменяются, они принимает преимущественно форму "ванны". Наряду с изменениями в области малых частот наблюдаются изменения в КР спектре области внутримолекулярных колебаний.

Таким образом, конформационные превращения проявляются в колебательных спектрах как на внутримолекулярных частотах, так и в области межмолекулярных колебаний. В отличие от циклогексана, где на конформацию молекул оказывает влияние межмолекулярное поле кристаллической решетки, в настоящей работе проведены исследования по влиянию поля



Спектр комбинационного рассеяния дифенила внедренного в пористую силикатную матрицу - 1 и в поликристаллическом состоянии – 2.

внутренней поверхности пористой матрицы на внутреннее вращение молекул. С этой целью был сделан выбор исследуемого вещества, в частности, дифенила. В дифениле плоскости фенильных групп повернуты друг относительно друга вокруг связи С – С на углы 42, 32 и  $\approx 10^0$  в зависимости от состояния вещества (газ, жидкость, кристалл). В высокотемпературной кристаллической фазе (40–343,3 К) молекула дифенила плоская [9].

Колебательные спектры веществ, внедренных в пористые системы, претерпевают значительные изменения. В работе [6] было показано, что изменяются практически все колебательные спектроскопические характеристики молекул адсорбатов. Примечательно, что характер межмолекулярного взаимодей-

ствия оказывает влияние на форму колебания молекул.

Исследование конформационного разупорядочения молекул дифенила методом комбинационного рассеяния света ранее было выполнено в работе [10]. Согласно теоретико-групповому анализу в низкочастотном спектре СКР кристалла дифенила должны быть активны шесть либрационных колебаний ( $3A_g + 3B_g$ ). Авторами [10] наблюдались все шесть линий СКР монокристаллического дифенила с частотами 43, 65, 70, 100, 105, 118 см<sup>-1</sup>.

Как показали полученные в настоящей работе результаты, низкочастотный спектр дифенила в поликристаллическом состоянии при комнатной температуре беднее. Отчетливо наблюдаются лишь три линии с частотами 42, 52, и 88 см<sup>-1</sup>. Ли-

нии с частотами 42, 52 см<sup>-1</sup> испытывают аномально температурную зависимость и соответствуют двум наиболее низкочастотным либрационным колебаниям молекул с наименьшим и средним моментами инерции [10]. Аномальное поведение этих линий объясняется потерей инверсии молекулой дифенила. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре дифенила, внедренного в пористую силикатную матрицу (рис.), также указывают на аналогичные процессы, происходящие с молекулой в пористой среде.

Таким образом, спектроскопические результаты исследований говорят о том, что на конформационные превращения молекул в кластерах оказывает влияние поле матрицы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кухта В.Р., Лопатин В.В., Носков М.Д. Применение фрактальной модели к описанию развития разряда в конденсированных диэлектриках. //Журнал технической физики, 1995, Т.65, № 2. С. 63-75.
2. Мосолов А.Б., Динариев О.Ю. Фракталы, скейлы и геометрия пористых материалов // Журнал технической физики, 1988, Т.58, №2. С. 233-238.
3. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров.– М.: Наука, 1991 – 134с.
4. Фадеев Ю.А., Сечкарев А.В. Исследование самоассоциаций карбоновых кислот в низкотемпературной аргоновой матрице методом ИК спектроскопии.//Оптический журнал, 2000, Т.67. №1, С.29-34.
5. Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы. -Санкт-Петербург : ИТМО, 1998–332 с.
6. Сечкарев А.В., Бегер В.Н. , Фадеев Ю.А. Уширение полос межмолекулярного спектра комбинационного рассеяния фрактальных кластеров поликристаллов в пористом стекле// Журн.физ. химии, 1992, Т.66. № 2 . С. 356-358.
7. Сечкарев А.В., Фадеев Ю.А., Епишева П.Г. Спектроскопическое изучение фрактальных структур, образованных импульсным воздействием на вещество// Вест. КузГТУ.– 2000, № 5. С.33-36.
8. Брутан Э.Г., Сечкарев А.В. Спектр малых частот некоторых низкоплавящихся органических кристаллов со статистически неупорядоченной структурой// Изв. вузов. Физика.–1967.№2. – С.48-50.
9. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса.- М.: Мир,1977. С.301.
10. Мухтаров А.И., Сидоров Н.В., Красюков Ю.Н. Конформационное разупорядочение молекул в кристалле дифенила вблизи точки плавления//Журн. прикл. спектроскопии. – 1987. Т.47. №5. – С.820-825.

Авторы статьи:

Фадеев  
Юрий Александрович  
– докт. физико-матем. наук,  
проф каф. физики

Брутан  
Эдуард Георгиевич  
– канд. физико-матем. наук,  
доц. каф. физики

Конышева  
Надежда Ивановна  
– ассист. кафедры физики