

ющем месте для ряда веществ (см., например, [10]), если предположить сходный характер температурной зависимости для ϵ^E в той же области температур, поскольку в нашем случае $\epsilon^E < \epsilon^0$, а $\Delta\epsilon^E = \epsilon^E - \epsilon^0$ (ϵ^E — диэлектрическая постоянная в поле с напряженностью E). Полученные результаты находятся также в известном соответствии с данными по измерению других макроскопических параметров веществ в области фазовых переходов (в частности, тангенса угла диэлектрических потерь) [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Herweg J. Z. Phys., 3, 36, 1920.
2. Debye P. Z. Phys., 36, 193, 1935.
3. Piekara A. Compt. Rend. Ac. Sci., 204, 1106, 1937.
4. Piekara A. Proc. Roy. Soc., A 172, 360, 1939.
5. Piekara A. Acta Phys. Polon., 10, 107, 1950.
6. Piekara A., Piekara B. Compt. Rend. Ac. Sci., 202, 852, 1936.
7. Herweg J., Pöttsch W. Z. Phys., 8, 1, 1921.
8. Kautzsch F. Phys. Z., 29, 105, 1928.
9. Aussenegg F., Horwath T. Naturforsch., 22a, 142, 1967.
10. Браун В. Диэлектрики. М., ИЛ, 1961.
11. Кошкин Н. И., Шелопут Д. В. В сб.: «Применение ультразвуки к исследованию вещества», вып. 16. М., 1962, стр. 91.

Поступила в редакцию
18.2 1968 г.

Кафедра
оптики

УДК 543.42

Л. А. ИГНАТЬЕВА, Г. Д. ЧУКИН

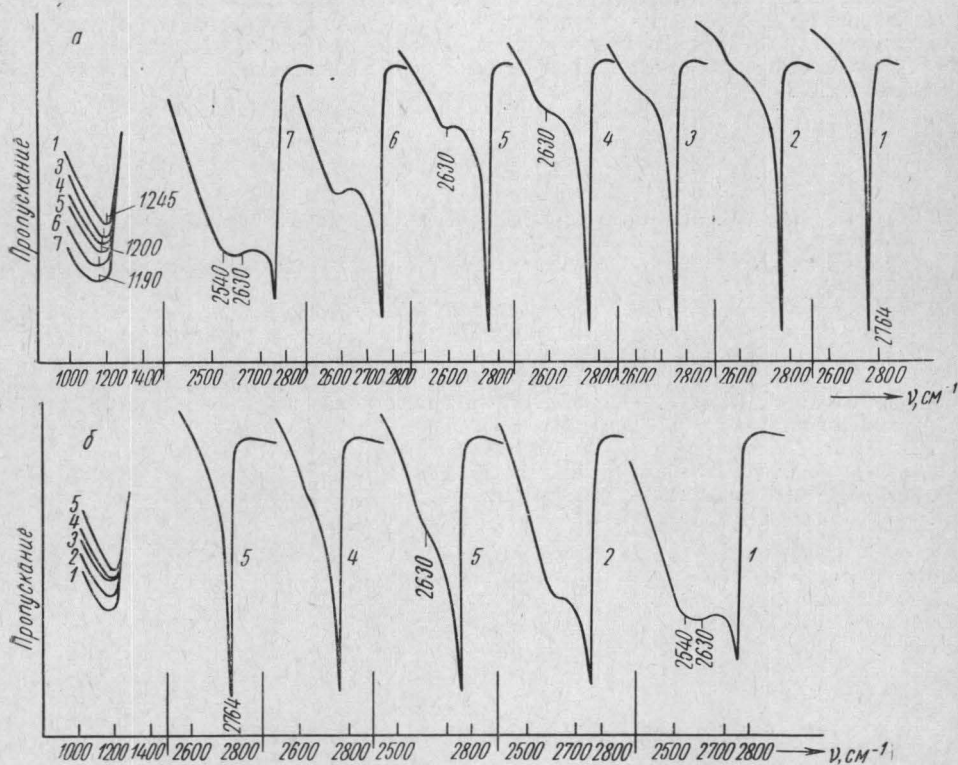
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ D₂O НА СИЛИКАГЕЛЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В работе [1] показано, что протонные центры на Al—Si-катализаторе возникают при добавлении воды к катализатору. В связи с этим интересно было проследить, как адсорбируется вода на SiO₂, являющимся составной частью Al—Si-катализатора. В работе [2] была изучена адсорбция H₂O на силикагеле и показано, что первые порции воды адсорбируются в виде молекул на центрах, отличных от OH-групп. В работе [3] показано, что вода адсорбируется на поверхности пористого стекла не на OH-группах. На возможность адсорбции воды не только на OH-группах указывается и в работе [4]. В [5, 6] утверждается, что адсорбция воды происходит только на OH-группах.

В данной работе была изучена адсорбция D₂O на SiO₂ с целью проверки и подтверждения результатов работы [2], так как в области валентных колебаний O—D можно получать более четкие результаты благодаря большей прозрачности образцов и отсутствию полос паров воды атмосферы. В работе применялся силикагель с удельной поверхностью ~690 м²/г, который был приготовлен К. Г. Красильниковым из SiCl₄ и любезно нам предоставлен, за что авторы ему благодарны. При проверке этого силикагеля на примеси радиоспектроскопическими методами сигнала не обнаружено. Образцы готовились в виде таблеток размером 9×30 мм и толщиной 6—7 мг/см². Дегидратация силикагеля проводилась в вакуумной кювете с окошками из NaCl. Работа велась на спектрометре ИКС—14А с призмами NaCl и LiF. Дозировка паров производилась малыми порциями при давлениях от $p/p_s = 0,0005$. Чувствительность метода ~10¹² адсорбированных молекул на 1 см² поверхности адсорбента. В качестве адсорбата применялась тяжелая вода с 98%-ным содержанием дейтерия. Силикагель дегидратировался в вакууме в течение 6 час при 550°C. Такой образец имел пропускание в области 2800 см⁻¹ 50%. Для наблюдения деформационных колебаний D₂O (~1200 см⁻¹) в пучок сравнения вводился нейтральный фильтр. Пропускание в этой области было ~20%.

На рис. а (1) представлен спектр дейтерированного дегидратированного образца. Наблюдается узкая интенсивная полоса свободных OD-групп 2764 см⁻¹ и полоса 900—1300 см⁻¹, принадлежащая связи SiO [7]. В спектре силикагеля, адсорбировав-

шего воду при $p/p_s = 0,0005$, появляется полоса $\sim 2630 \text{ см}^{-1}$. При повышении относительного давления паров воды в кювете (0,004; 0,08; 0,1) интенсивность этой полосы возрастает. Одновременно в другой области спектра появляется полоса $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, а (2, 3, 4, 5)). Эта полоса характеризует деформацию колебания D_2O , адсорбированной на поверхности силикагеля. Одновременное появление полос в области валентных $\sim 2630 \text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ говорит о том, что тяжелая вода при малых заполнениях адсорбируется на силикагеле в виде молекул. Причем на спектрах рис. 1, а (1, 2, 3, 4, 5) видно, что при возрастании интенсивности полосы $\sim 2630 \text{ см}^{-1}$ полоса свободных OD-групп не претерпевает никаких изменений. Это еще раз подтверждает, как и в случае адсорбции обыч-



ной воды [2], что первые порции D_2O адсорбируются не на OD-группах, а на каких-то других центрах, по-видимому, координационно-ненасыщенных атомах кремния. Из работ [8, 9] известно, что атом кремния в SiO_2 может изменять координационное число от 4 до 6. После вакуумной обработки образца атомы кремния на поверхности будут частично ненасыщены. Молекула воды, имея неподеленную пару электронов атома кислорода, может образовать координационную связь с ненасыщенным атомом поверхности.

После адсорбции воды при $p/p_s = 0,2$ и $0,4$ (рис. 1, а (6, 7)) сразу уменьшается интенсивность полосы свободных гидроксидов и появляется полоса воды $\sim 2540 \text{ см}^{-1}$, связанной водородными связями с OD-группами поверхности. Следовательно, эти порции воды уже адсорбируются на OD-группах. Соответствующие изменения наблюдаем и в области деформационных колебаний D_2O . Полосы ~ 2630 и $\sim 2540 \text{ см}^{-1}$ соответствуют полосам адсорбированной H_2O ~ 3580 и $\sim 3450 \text{ см}^{-1}$ с коэффициентом 1,36.

На рис. 1(б) приведены спектры температурной десорбции того же образца. После нагревания образца до 200°C и 30-минутной откачки полоса капиллярно-конденсированной воды $\sim 2540 \text{ см}^{-1}$ почти совсем исчезла. Полоса в области деформационных колебаний D_2O уменьшилась, а интенсивность полосы свободных OD-групп возросла. Это говорит о том, что водородные связи воды с гидроксильными разорвались, вода откачалась и гидроксильные остались свободными. Этот факт находится в согласии с работой [10], где после 200°C -ной откачки в области деформационных колебаний воды наблюдались только следы поглощения. После обработки образца при 300°C интенсивность полосы 2764 см^{-1} еще несколько возросла. Видимо, удалились последние остатки

воды, адсорбированной на OD-группах. Уменьшилась и полоса $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, б (3)). Но полоса координационно-связанной воды в спектре остается. После прогрева образца при 400°C (рис. 1, б (4)) в спектре еще видны слабые полосы ~ 2630 и $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, на образце еще присутствуют молекулы D_2O . После откочки при 500°C образец возвратился в исходное состояние. Полоса 2764 см^{-1} примерно с 300°C остается без изменений. Опыты по десорбции показали, что координационная связь молекул воды с поверхностью довольно прочная.

Оценка числа центров адсорбции, проведенная на основании ИК-спектров для нашего силикагеля, составляет несколько процентов от числа атомов Si, выходящих на поверхность. Это указывает на то, что этими центрами не могут быть примеси, как утверждается в [5].

Итак, опыты по адсорбции и десорбции D_2O на силикагеле показали, что порции воды адсорбируются в виде молекул, по-видимому, на координационно-ненасыщенных атомах кремния поверхности, образуя прочные связи. После заполнения всех координационно-ненасыщенных центров адсорбция протекает по механизму водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатъева Л. А., Чукин Г. Д. «Журн. прикладной спектроскопии», 7, 964, 1967.
2. Чукин Г. Д., Игнатъева Л. А. «Журн. прикладной спектроскопии», 8, № 5, 1968.
3. Сидоров А. Н. «Оптика и спектроскопия», 8, 806, 1960.
4. Йетс Д. Сб. «Катализ, новые физические методы исследования». М., ИЛ, 1964, стр. 253.
5. Киселев А. В. «Журн. физ. химии», 41, 2470, 1967.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. Сб. «1-я Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции», 1967, стр. 43.
7. Venesi H. A., Jones A. C. J. Phys. Chem., 63, 179, 1959.
8. Стишов С. М., Белов Н. В. ДАН СССР, 143, 951, 1962.
9. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезёмов и силикатов. М., ИЛ, 1959.
10. Киселев А. В., Лыгин В. И. «Коллоидный журнал», 21, 581, 1959.

Поступила в редакцию
4.2 1968 г.

Кафедра
оптики

УДК 538.56 : 530.145

В. И. БАЛАХШИЙ, В. Н. ПАРЫГИН

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ РЕФРАКЦИОННЫЙ ДЕФЛЕКТОР ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

Ультразвуковые рефракционные дефлекторы исследовались рядом авторов [1—4]. Однако ни в одной из этих работ не рассматривался подробно вопрос о выборе ширины светового пучка, падающего на дефлектор. Исследованию влияния апертуры пучка на разрешение дефлектора и посвящена данная работа.

Акустическая волна, распространяющаяся в оптически прозрачной среде, вследствие фотоупругого эффекта вызывает изменение показателя преломления среды. Так, стоячая акустическая волна, возбуждаемая по оси z , изменяет показатель преломления по закону

$$n = n_0 + \Delta n \cos \Omega t \sin Kz, \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления среды в отсутствие акустической волны, $K = \frac{2\pi}{\Lambda}$, Ω — частота ультразвука. Если через такую среду перпендикулярно оси z пропустить луч света, то, пройдя в среде путь l , он отклонится на угол

$$Q = l \frac{dn}{dz} = Kl \Delta n \cos \Omega t \cos Kz \quad (2)$$