

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

ИК-спектроскопия молекул ацетонитрила в пористых стеклахЮ. В. Старокуров^{1,a}, Т. В. Антропова², Е. В. Коган³, Н. Н. Усманов¹, А. М. Салецкий^{1,b}¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*² *Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН. Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2.*³ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.**E-mail: ^a yurikstar@mail.ru, ^b sam@phys.msu.ru*

Статья поступила 12.04.2010, подписана в печать 17.01.2011

Представлены результаты исследования ИК-спектров оптической плотности при условии нарушенного полного внутреннего отражения ацетонитрила в пористых стеклах с различным радиусом пор. Установлено, что на спектральные характеристики молекул ацетонитрила существенное влияние оказывает их взаимодействие с матрицей пористого стекла с малыми размерами пор (1.3–4 нм).

Ключевые слова: ИК-спектры, НПВО, пористые стекла, ацетонитрил, нанопоры.

УДК: 535.34; 353.37. PACS: 75.15.Pd.

Введение

Одной из важных задач современной молекулярной физики, оптики и спектроскопии является изучение фотофизических процессов в низкоразмерных системах, в частности энергетического обмена между молекулами [1], комплексообразование [2] и др.

Композиционные материалы на основе пористого стекла и сложных органических молекул являются низкоразмерными системами и представляют большой интерес для прикладной оптики и квантовой электроники [3, 4]. Интересны свойства пористых стекол при применении их в качестве адсорбентов, полупроницаемых мембран, защитных оболочек и слоев и для создания сверхпроводящих в высоком критическом магнитном поле материалов [5].

Недостаточная изученность процессов межмолекулярного энергетического обмена при адсорбции молекул поверхностью твердого тела препятствует более широкому использованию указанных материалов и сдерживает синтез новых материалов с заданными свойствами. Представления, привлекаемые для анализа сложных молекулярных систем, базируются на предположении их гомогенности, подразумевающей отсутствие структурных неоднородностей в окружающей сложную молекулу матрицы среде. Реальные же молекулярные системы характеризуются гетерогенностью, обусловленной пространственной неупорядоченностью молекул.

Свободный объем в пористом стекле играет большую роль в процессах трансляционной и вращательной диффузии молекул в порах. Поэтому молекулы могут быть использованы в качестве зондов для изучения морфологии поверхности пористых материалов. Поведение таких зондов может быть исследовано различными методами. Одним из перспективных является метод «колебательного» зонда, когда анализируются колебательные спектры адсорбированных молекул. В колебательных спектрах ИК-поглощения или спектров ком-

бинационного рассеяния ярко проявляются структура молекул, внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия и влияние окружения молекул.

В настоящей работе представлены результаты исследования ИК-спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) молекул в натриевоборосиликатных пористых стеклах с различными размерами пор. В качестве зондов использовался ацетонитрил.

Эксперимент

В качестве образцов использовались натриевоборосиликатные пористые стекла с различными радиусами пор, изготовленные из стекол модифицированных составов на базе марки стекла ДВ-1, содержащего SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 .

Исследование пористой структуры и удельной поверхности образцов проводилось адсорбционным методом на стандартном волюмометрическом оборудовании Sorptomatic 1990 фирмы Thermo Electron Corporation. Для всех образцов были измерены изотермы адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К в интервале относительных давлений от 10^{-4} до 1. Перед проведением измерений образцы вакуумировались до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ торр с одновременным прогревом до 130°C в течение 6–8 ч для удаления с поверхности влаги и других возможных примесей.

Величина удельной поверхности определялась методом ВЕТ (Brunauer, Emmet, Teller) по адсорбции азота в интервале $(0.05–0.4) p/p^0$ (p — равновесное давление, p^0 — давление насыщенных паров адсорбтива). По десорбционной ветви изотермы в интервале относительных давлений от 0.3 до 0.95 p/p^0 методом ВЖН (Vagrett, Joynner, Halenda) были рассчитаны распределение объема мезопор по размерам и наиболее характерные размеры пор в образцах.

Молекулы ацетонитрил наносились на поверхность образцов и регистрировался ИК-спектр НПВО при

температуре 23°C на фурье-спектрометре Varian 3100 FT-IR, использовался модуль НПВО с кристаллом КРС-5, разрешение 2000.

Для анализа влияния окружения молекул зондов использовался метод моментов [6].

Момент S_l порядка l функции распределения $\rho(\nu)$ определяется в теории вероятностей интегралом

$$S_l = \int \nu^l \rho(\nu) d\nu. \quad (1)$$

Центральный момент M_l порядка l функции распределения $\rho(\nu)$ определяется интегралом

$$M_l = \int (\nu - \bar{\nu})^l \rho(\nu) d\nu, \quad (2)$$

где $\bar{\nu} = \frac{S_1}{S_0} = \frac{\int \nu \rho(\nu) d\nu}{\int \rho(\nu) d\nu}$ — математическое ожидание случайной величины ν .

В случае нормированной функции распределения $\rho(\nu)$ нулевой момент $S_0 = 1$, математическое ожидание $\bar{\nu} = S_1$. Центральный момент M_2 есть дисперсия. Среднеквадратичное отклонение $\sigma = \sqrt{M_2}$ характеризует ширину спектральной линии. Центральный момент M_4 позволяет вычислить коэффициент эксцесса $\gamma_2 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3$, который характеризует остроту пика распределения случайной величины. Эксцесс γ_2 характеризует относительную острровершинность или пологость по сравнению с нормальным распределением. Коэффициент эксцесса γ_2 положителен, если пик распределения около математического ожидания острый, и отрицателен, если пик пологий.

В нашем случае для дискретного распределения оптической плотности $D(\nu)$ по частоте моменты вычислялись суммированием по контуру спектральной полосы:

$$S_0 = \sum_{\nu} D(\nu), \quad S_l = \sum_{\nu} \nu^l D(\nu), \quad M_l = \sum_{\nu} (\nu - \bar{\nu})^l D(\nu) \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

Нами были исследованы ИК-спектры НПВО для ацетонитрила в пористых стеклах с различным радиусом пор. На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности $D(\nu) = \lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}$ (где $I_0(\nu)$ — интенсивность входящего пучка, $I(\nu)$ — интенсивность прошедшего пучка) для жидкого ацетонитрила. Из рис. 1 видно, что в области 2700–3100 см^{-1} наблюдаются две линии 2945 и 3000 см^{-1} , которые относятся к фундаментальным колебаниям молекулы ацетонитрила, $\nu_1(A)$ и $\nu_5(E)$ соответственно.

На рис. 2 представлены спектры поглощения ацетонитрила в этой области спектра в порах стекла различного размера. Из рис. 2 видно, что в зависимости от размера пор наблюдаются существенные изменения в ИК-спектрах ацетонитрила. Для анализа влияния размеров пор на ИК-спектры ацетонитрила нами были определены две характеристики — дисперсия σ и эксцесс γ_2 — этих спектральных линий для различных радиусов пор. На рис. 3 представлены зависимости этих двух характеристик. Из рисунка видно, что наблюдается незначительное изменение этих характеристик обеих линий в ИК-спектрах НПВО ацетонитрила для стекол

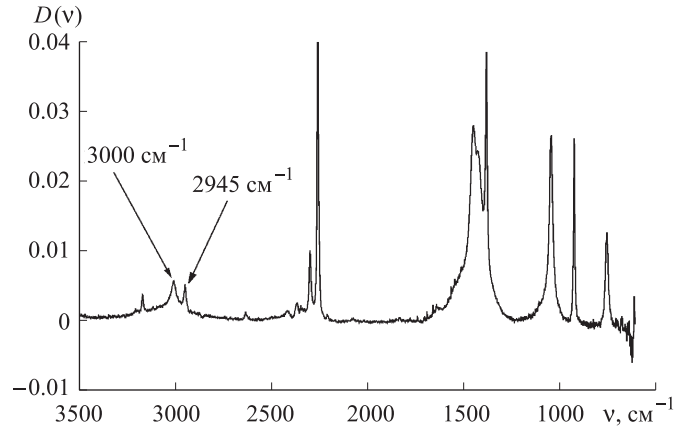


Рис. 1. ИК-спектр НПВО оптической плотности жидкого ацетонитрила

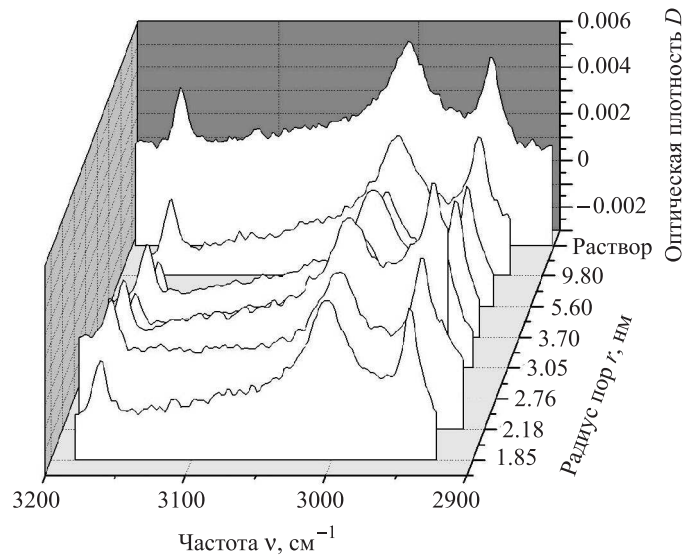


Рис. 2. ИК-спектр НПВО оптической плотности ацетонитрила в стекле с различными размерами пор

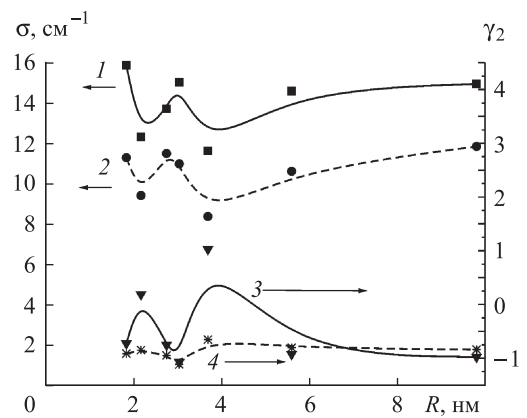


Рис. 3. Зависимости σ (1, 2) и γ_2 (3, 4) для линий 3000 см^{-1} (1, 3) и 2945 см^{-1} (2, 4) ацетонитрила от радиуса пор

с радиусом пор, больших 5 нм. Для стекол с меньшими радиусами пор наблюдается существенное изменение характеристик спектров. Для σ наблюдается немонотонная зависимость от размеров пор с минимумом при радиусах пор 2.18 и 3.7 нм.

Изменение эксцесса линии 2945 см^{-1} (рис. 2, кривая 4) находится в диапазоне от -0.7 до -0.9 . При этом наибольшее изменение γ_2 наблюдается для образцов с размером пор 1.8–4 нм. Для значения радиуса пор 3.05 нм наблюдается минимум. Для линии 3000 см^{-1} (рис. 2, кривая 3) диапазон изменения эксцесса γ_2 существенно отличается. Для образцов с радиусами пор 1.85, 2.76, 3.05, 5.6 и 9.8 нм он лежит в диапазоне от -0.7 до -1.1 ; для образцов с радиусами пор 2.18 и 3.7 нм оказывается равен 0.19 и 1.03 соответственно. Наблюдается сужение спектральной линии, указывающее на увеличение времени релаксации молекул зонда, адсорбированных в порах.

Заключение

Таким образом, представленные результаты исследования ИК-спектров ацетонитрила в пористых стеклах указывают на существенное влияние стенок пор на

характеристики спектров. Показано, что дисперсия σ и эксцесс γ_2 спектральных линий 2945 и 3000 см^{-1} , которые относятся к фундаментальным колебаниям молекулы ацетонитрила $\nu_1(A)$ и $\nu_5(E)$, сильно изменяются при радиусах пор 1.3–4 нм. При этом наблюдается незначительное изменение параметров σ и γ_2 в ИК-спектрах НПВО ацетонитрила для стекол с радиусом пор больше 5 нм.

Список литературы

1. Андропова Т.И., Гордеева Ю.А., Рыжиков Б.Д., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектр. 2005. **72**. С. 446.
2. Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектр. 2006. **73**. С. 824.
3. Земский В.Т., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. СПб., 2005.
4. Альшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К. // Журн. прикл. спектр. 1982. **36**. С. 592.
5. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л., 1991.
6. Лозовая Т.В., Рулева Н.Н., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектр. 2002. **69**, С. 69.

IR spectroscopy of acetonitrile molecules in porous glasses

Yu. V. Starokurov^{1,a}, T. V. Antropova², E. V. Kogan³, N. N. Usmanov¹, A. M. Saletsky^{1,b}

¹Department of General Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg 199034, Russia.

³Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^ayurikstar@mail.ru, ^bsam@phys.msu.ru.

Results of research of IR absorption spectra of acetonitrile in porous glasses with various radius are presented. Essential influence of acetonitrile molecules interactions with porous glass matrix with the small sizes (1.3–4 nm) on spectral characteristics is established.

Keywords: IR spectra, porous glasses, acetonitrile, nanoporous.

PACS: 75.15.Pd.

Received 04 December 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Сведения об авторах

1. Старокуров Юрий Владимирович — ассистент; тел.: (495) 939-11-19, e-mail: yurikstar@mail.ru.
2. Антропова Татьяна Викторовна — докт. хим. наук, доцент, зав. лабораторией; тел.: (921) 378-93-52, e-mail: antropova@isc.nw.
3. Коган Екатерина Валентиновна — канд. хим. наук, науч. сотр.; тел.: (495) 939-21-38, e-mail: kogan@highp.chem.msu.ru.
4. Усманов Назым Нурлисламович — канд. физ.-мат наук, ст. науч. сотр; тел.: (495) 939-14-89, e-mail: usmanov@hysics.msu.ru.
5. Салецкий Александр Михайлович — докт. физ.-мат. наук, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-36-32, e-mail: sam@phys.msu.ru.