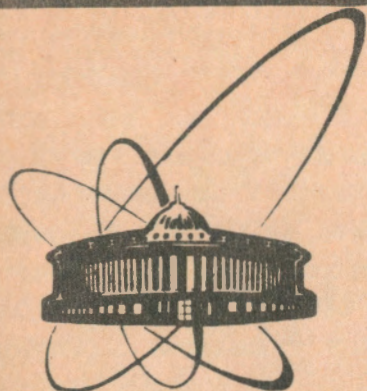


92-87



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-92-87

И. В. Маркичев*, И. Натканец, Е. Ф. Шека *

ПОСТРОЕНИЕ БАЗИСНЫХ СПЕКТРОВ
КОЛЕБАНИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ.
2. СИЛИКАГЕЛЬ

*Российский университет дружбы народов, Москва

1992

Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы.

2. Силикагель

Предложено считать силикагель трехкомпонентной системой, состоящей из кремнеземного ядра, гидроксильной оболочки и удерживаемой в порах воды. Методом неупругого рассеяния нейтронов получены наборы спектров амплитудно-взвешенной плотности колебательных состояний (АВПС) двух семейств силикагелей СГ20 и СГ100 со средним размером пор 20 и 100 А соответственно. Произведено разложение спектров АВПС на спектры составляющих эти системы компонентов. Использован метод разложения, основанный на постулате о некоррелированности базисных спектров. Разложение осуществлено построением физически значимых базисных спектров, удовлетворяющих критерию нулевого коэффициента линейной корреляции.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Markichev I.Vi, Natkaniec I., Sheka E.F.

P14-92-87

Construction of Basic Vibrational Spectra of a Multicomponent System.

2. Silica Gel

Silica gel is suggested to consider as a three-component compound consisting of a silica core, hydroxyl shell and pores confined water. Two families of silica gels with average pore sizes of 20 and 100 A are studied. The compounds spectra of the amplitude-weighted density of vibrational states (AWDS), obtained by inelastic neutron scattering at 10K, are decomposed into the three constituents' basic spectra when constructing a physically significant basis. The decomposition is performed using a method basing on the postulate of lack of linear correlation between the basic spectra. A-set of three basic spectra has been constructed for the both families. The obtained spectra meet the zero correlation coefficient criterion.

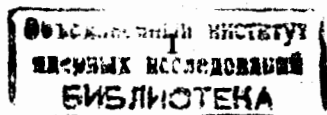
The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Введение

Силикагель является одним из широко используемых дисперсных кремнеземов. Он представляет собой пористый продукт, получаемый в результате реакции водного раствора силикатов с соляной кислотой и последующего высушивания выпавшей в осадок кремниевой кислоты [1,2]. Высушивание приводит к распаду неустойчивого соединения H_2SiO_3 на воду и SiO_2 с образованием последним сложной пространственной структуры. Вода является необходимой составной частью силикагеля, поддерживающей его структуру. При полном высушивании структура геля разрушается [1,2]. Регулирование размеров пор силикагелей производится изменением параметров технологического процесса (выбором реагентов, их концентрации, кислотности и температуры среды, режимом сушки и др.). Определяющей характеристикой силикагеля является средний размер его пор; промышленные продукты маркируются в соответствии с этой величиной.

Поверхность силикагеля, как и поверхность любого кремнеземного образования, уже в процессе своего формирования покрывается гидроксильными группами различной конфигурации для нейтрализации свободных валентностей поверхностных атомов кремния [1]. В атмосферных условиях силикагель охотно поглощает воду, являясь одним из самых распространенных сушителей. В отличие от аэросила с глобулярной структурой в пористых структурах силикагелей (и пористых стекол) вода может не только адсорбироваться, но и удерживаться в квазисвободном виде. Поэтому, характеризуя водную компоненту этого вещества, будет более точным говорить об удерживаемой воде.

Исследованию силикагелей посвящено большое число работ (см., например, монографии [1,2]). В результате этих исследований установлено, что удерживаемая в порах вода, гидроксильная оболочка силикагеля и его остов обладают свойствами индивидуальных систем, что позволяет говорить о силикагеле как о



многокомпонентной системе. Настоящая работа посвящена детальному исследованию его колебательного спектра. Исследования выполнялись по методу неупругого рассеяния нейтронов (НРН); анализировалась дважды взвешенная на квадратах амплитуд рассеяния и смещений атомов из положения равновесия плотность колебательных состояний (АВПС). Полученные спектры были разложены на спектры составляющих силикагель компонентов построением базиса спектра многокомпонентной системы с использованием критерия нулевого коэффициента корреляции (НКК). Этот метод подробно изложен в предыдущей работе [3], цитируемой ниже как работа I. Ссылки на используемые математические формулы работы I будут приводиться в двойной нумерации, например, (I.2) и т.д. Ранее этот метод был успешно применен для анализа колебательного спектра аэросила [4].

I. Описание образцов

В настоящей работе были исследованы спектры колебаний двух семейств силикагелей, происходящих из исходных промышленных образцов силикагеля марки КСМ-Г (кусковой мелкопористый гранулированный) производства Менделеевского химзавода. Эти образцы характеризуются разным размером пор, а именно 20 и 100 Å, и обозначаются ниже как СГ20 и СГ100.

Семейство каждого из названных силикагелей включало в себя три образца:

$j=1$) *воздушно-сухой* промышленный образец, хранящийся при комнатной температуре и обычной (70%) влажности; влажность образцов составляла 16 и 5% для образцов СГ20 и СГ100, соответственно;

$j=2$) *высушенный* образец, полученный из исходного сушкой на воздухе в течение 72 часов при температуре 135°C;

$j=3$) *дейтерированный* образец, полученный из исходного в результате трехкратного циклирования сушки при 135°C с последующим выдерживанием в течение суток в парах тяжелой воды при комнатной температуре.

Дополнительно был исследован спектр *быстрозамороженной воды*, ниже *б/замороженная вода*, необходимый для сравнительного анализа спектра водной компоненты.

Экспериментальные условия получения и первичной обработки спектров были подробно описаны в работе I и [4]. На рис. I и 2 приведены НРН- и АВПС- спектры семейств силикагелей СГ20 и СГ100 при 10К. Спектры этих же образцов при температурах 80 и 290К, их параметры и спектры *б/замороженной воды* приведены в [5].

2. Характеристики базисных спектров компонентов силикагеля

На основании сказанного во Введении в состав силикагеля входят следующие три компонента: кремнеземный остов, гидроксильная оболочка и водный компонент [1]. Химические и оптические исследования свидетельствуют [1,2,6,7], что все три компонента этой системы сохраняют свою химическую индивидуальность, что позволяет предположить наличие у силикагеля трех базисных, или характеристических, колебательных спектров и рассматривать полную систему его нормальных координат состоящей из трех независимых в первом приближении подсистем. Спектры соответствующих компонентов в принятых в работе I обозначениях образуют тройку базисных спектров $\{sp_i(r)\}$, где индексы $i=1,2,3$ нумеруют спектры водного компонента, гидроксильной оболочки и кремнеземного остова (см. замечание по поводу атомной структуры этих компонентов в работе [4]).

Экспериментальные спектры АВПС каждого из семейств силикагелей образуют набор $\{ \mathcal{P}_p^{(j)}(\omega) \}$, в котором значения $j=1,2,3$ соответствуют спектрам *воздушно-сухого*, *высушенного* и *дейтерированного* образцов. В соответствии с (I.I), предполагая систему линейной, разлагаем каждый из экспериментальных спектров $\mathcal{P}_p^{(j)}$ в ряд

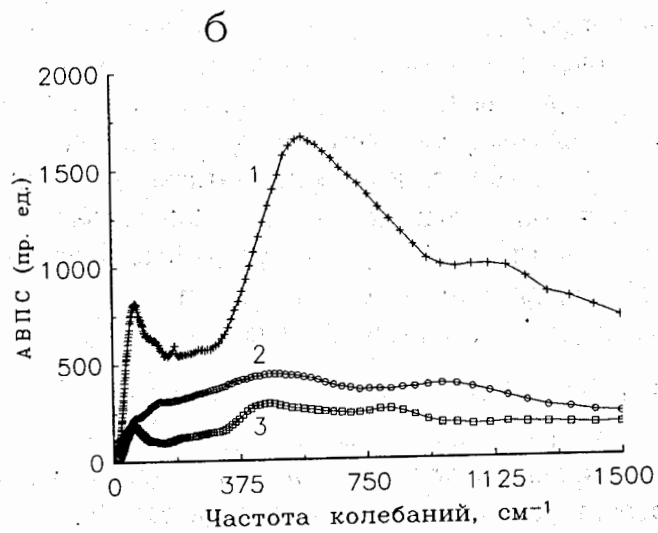
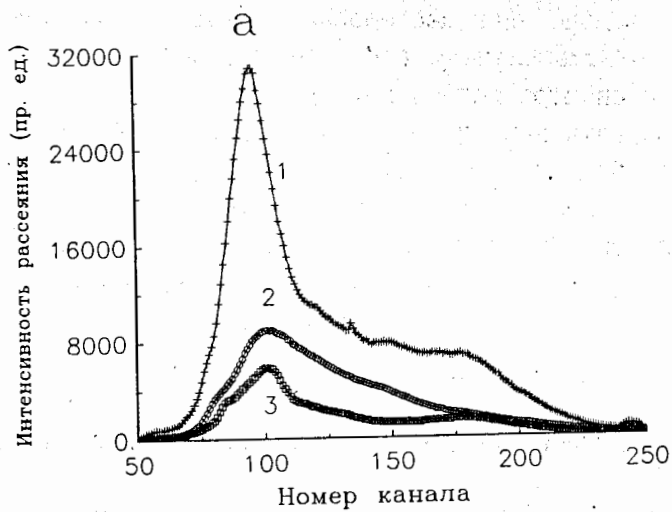


Рис.1. Колебательные спектры семейства силикагеля SG20, IOK:
 а) времяпролетные спектры НРН;
 б) нормированные на 100 г вещества и 1 час спектры АВПС:
 1-воздушно-сухой; 2-высушенный; 3-дейтерированный.

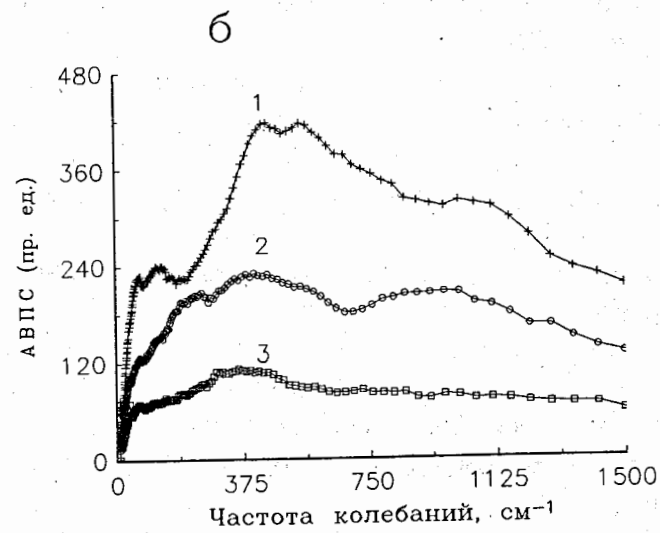
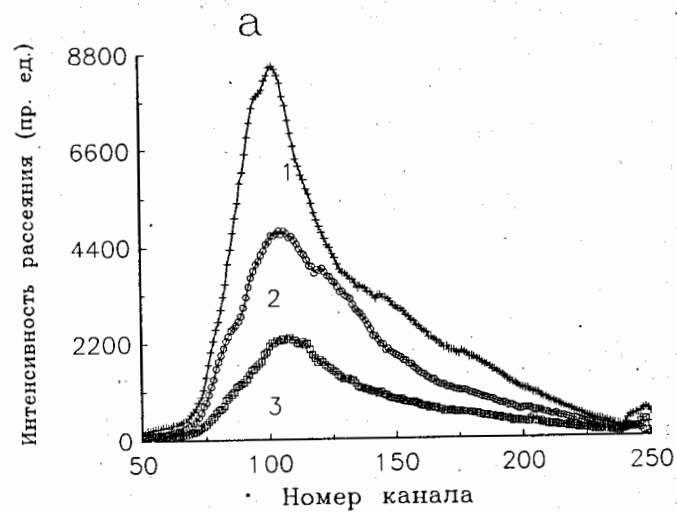


Рис.2. Колебательные спектры семейства силикагеля SG100, IOK:
 а) времяпролетные спектры НРН;
 б) нормированные на 100 г вещества и 1 час спектры АВПС:
 1-воздушно-сухой; 2-высушенный; 3-дейтерированный.

$$\varphi_p^{(j)} = \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} sp_i, \quad (I)$$

где спектры sp_i суть описанные выше базисные спектры.

Разложение колебательных спектров (I) с учетом перенормировки на парциальные спектры *воздушно-сухого* образца (см. (I.12)) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_p^{(1)} &= sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)}, \\ \varphi_p^{(2)} &= \alpha_1 sp_1^{(1)} + \alpha_2 sp_2^{(1)} + \alpha_3 sp_3^{(1)}, \\ \varphi_p^{(3)} &= \beta_1 sp_1^{(1)} + \beta_2 sp_2^{(1)} + \beta_3 sp_3^{(1)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где спектры $sp_i^{(1)}$ представляют собой парциальные спектры i -той компоненты. Полагаем, что они удовлетворяют критериям НКК в форме (I.13). Как и в случае аэросила [4], пренебрегаем в спектре $\varphi_p^{(3)}$ вкладом от парциальных спектров колебаний дейтерированных водного компонента и гидроксильной оболочки.

Для выбора пути построения базиса в форме (I.3) необходимо определить соотношения между коэффициентами системы (2). Параметры α_3 и β_3 определяются тем естественным обстоятельством, что парциальный спектр кремнеземного остова одинаков для всех образцов, т.е.

$$sp_3^{(1)} = \alpha_3 sp_3^{(1)} = \beta_3 sp_3^{(1)}, \text{ или } \alpha_3 = 1, \beta_3 = 1. \quad (3a)$$

Известно [1,2], что при указанных выше условиях сушки из силикагеля удаляется (не полностью) вода и сохраняются в полном объеме гидроксильные группы. Это означает, что

$$\alpha_1 \ll 1, \text{ и } \alpha_2 = 1. \quad (3б)$$

В соответствии с рис.1 и 2 вклады колебаний протированных водного компонента и гидроксильной оболочки в спектр *дейтерированных* образцов должны быть много меньше таких же вкладов в спектр *воздушно-сухих* силикагелей, так что

$$\beta_1 \ll 1, \beta_2 \ll 1. \quad (3в)$$

На основе ряда работ принято считать [1,2], что при дейтерообмене замещение атомов водорода дейтерием в водном и гидрок-

сильном компонентах происходит в одинаковой пропорции, из чего следует, что

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta. \quad (3г)$$

Построим базис системы (2), используя эти условия и уравнения (I, I3), выражающие условия некоррелированности базисных спектров.

3. Построение базиса: вариант I

Следуя процедуре, описанной в работе I, построим разностный спектр

$$D\varphi_p^{(12)} = \varphi_p^{(1)} - \varphi_p^{(2)} = (1 - \alpha_1) sp_1^{(1)},$$

который в соответствии с (3б) пропорционален базисному спектру $sp_1^{(1)}$. Рассмотрим остаточный спектр

$$R\varphi_p = \varphi_p^{(1)} - a D\varphi_p^{(12)}$$

и потребуем его некоррелированности со спектром $D\varphi_p^{(12)}$ в соответствии с (I I3). Определив a_0 по (I.10), получим спектры

$$\begin{aligned} a_0 D\varphi_p^{(12)} &= sp_1^{(1)} \quad \text{и} \\ R\varphi_p(1) &= sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)}. \end{aligned}$$

Первый спектр является парциальным базисным спектром водной оболочки в *воздушно-сухом* образце, а второй представляет спектр абсолютно сухого остатка.

Построим новый остаточный спектр

$$R\varphi_p = \varphi_p^{(3)} - a D\varphi_p^{(12)}$$

и потребуем его некоррелированности со спектром $D\varphi_p^{(12)}$. В результате решения уравнения (I.10) получим спектры

$$a_0 \mathcal{D}\mathcal{P}^{(12)} = \beta_1 sp_1^{(1)} = sp_1^{(3)} \quad \text{и}$$

$$\mathcal{R}_0 \mathcal{P}^{(2)} = \beta_2 sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)} = sp_2^{(3)} + sp_3^{(3)}.$$

Первый спектр представляет базисный спектр водного компонента *дейтерированного* образца, а второй описывает спектр этого же, но абсолютно сухого образца.

Рассмотрим разностный спектр

$$\mathcal{D}\mathcal{P} = \mathcal{R}_0 \mathcal{P}^{(1)} - \mathcal{R}_0 \mathcal{P}^{(2)} = (1 - \beta_2) sp_2^{(1)},$$

построим остаточный спектр

$$\mathcal{R}\mathcal{P} = \mathcal{R}_0 \mathcal{P}^{(1)} - a \mathcal{D}\mathcal{P}$$

и потребуем выполнения условия некоррелированности

$$c(\mathcal{R}\mathcal{P}, \mathcal{D}\mathcal{P}) = 0.$$

Тогда определив a_0 в соответствии с (I.10), получим

$$a_0 \mathcal{D}\mathcal{P} = sp_2^{(1)} \quad \text{и} \quad \mathcal{R}_0 \mathcal{P} = sp_3^{(1)}.$$

Таким образом получен набор базисных парциальных спектров $\{sp_i^{(1)}(\tau)\}$ *воздушно-сухого* образца. Полученные парциальные спектры вместе с исходными спектрами АВПС $\mathcal{P}^{(1)}$ для воздушно-сухих силикагелей СГ20 и СГ100 приведены на рис.3 и 4. В обоих случаях сумма парциальных спектров полностью воспроизводит исходные спектры (кривые а).

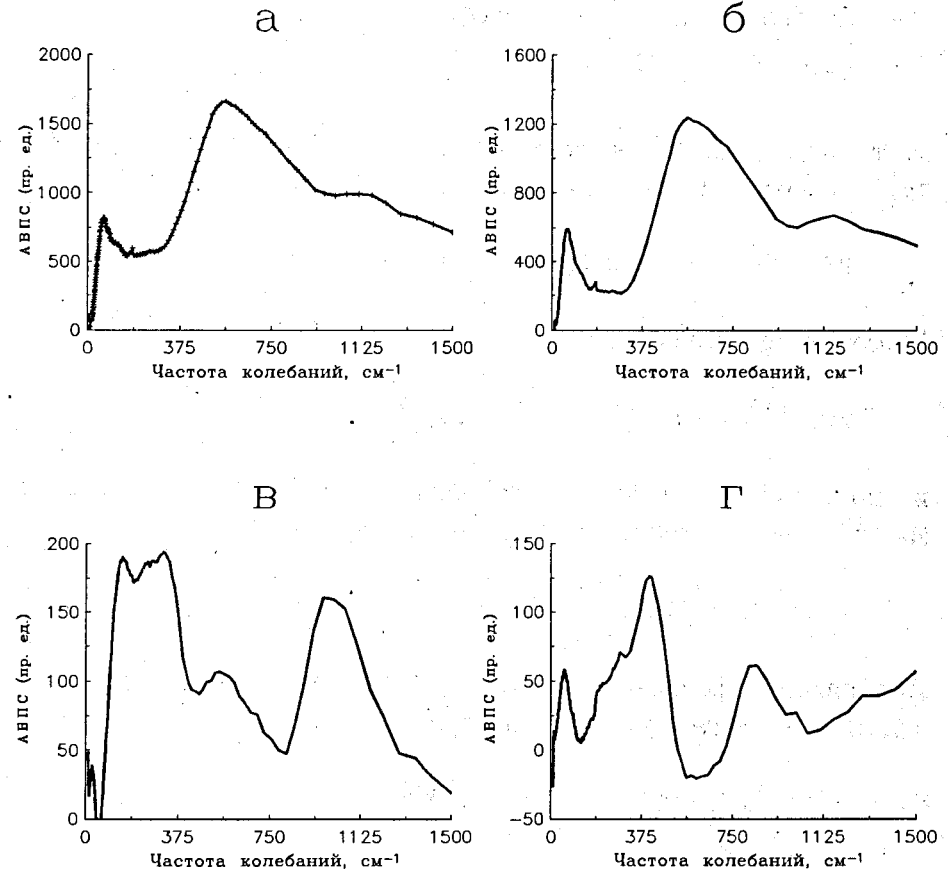


Рис.3. Спектр АВПС *воздушно-сухого* силикагеля СГ20 и парциальные спектры его компонентов, T=10K:
 а) исходный силикагель; б) водный компонент; в) гидроксильная оболочка; г) остов; вариант I.

4. Построение базиса: вариант 2

Построим разностный спектр

$$D\varphi_p^{(13)} = \varphi_p^{(1)} - \varphi_p^{(3)}.$$

Этот спектр является линейной комбинацией базисных спектров $sp_1^{(1)}$ и $sp_2^{(1)}$ и в соответствии с (2) и (3г) имеет вид

$$D\varphi_p^{(13)} = (1 - \beta)sp_1^{(1)} - (1 - \beta)sp_2^{(1)}.$$

Построим остаточный спектр

$$\mathcal{R}\varphi_p^{(113)} = \varphi_p^{(1)} - a^{(113)}D\varphi_p^{(13)}$$

и потребуем, чтобы он не был коррелирован со спектром $D\varphi_p^{(13)}$, т.е. чтобы выполнялось условие

$$c(\mathcal{R}\varphi_p^{(113)}, D\varphi_p^{(13)}) = 0.$$

Для нахождения коэффициента $a_0^{(113)}$ воспользуемся выражением (I.10). В итоге получаем спектры

$$\begin{aligned} a_0^{(113)}D\varphi_p^{(13)} &= sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)} \text{ и} \\ \mathcal{R}_0\varphi_p^{(113)} &= sp_3^{(1)}. \end{aligned}$$

Таким образом определяется парциальный базисный спектр $sp_3^{(1)}$ колебаний кремнеземного остова.

Построим остаточный спектр

$$\mathcal{R}\varphi_p = \varphi_p^{(1)} - \alpha D\varphi_p^{(12)},$$

где разностный спектр $D\varphi_p^{(12)}$ определен выше и потребуем его некоррелированности со спектром $D\varphi_p^{(12)}$ в соответствии с (I.13). Определив a_0 по (I.10), получим спектры

$$\begin{aligned} a_0 D\varphi_p^{(12)} &= sp_1^{(1)} \text{ и} \\ \mathcal{R}\varphi_{p0}(I) &= sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)}. \end{aligned}$$

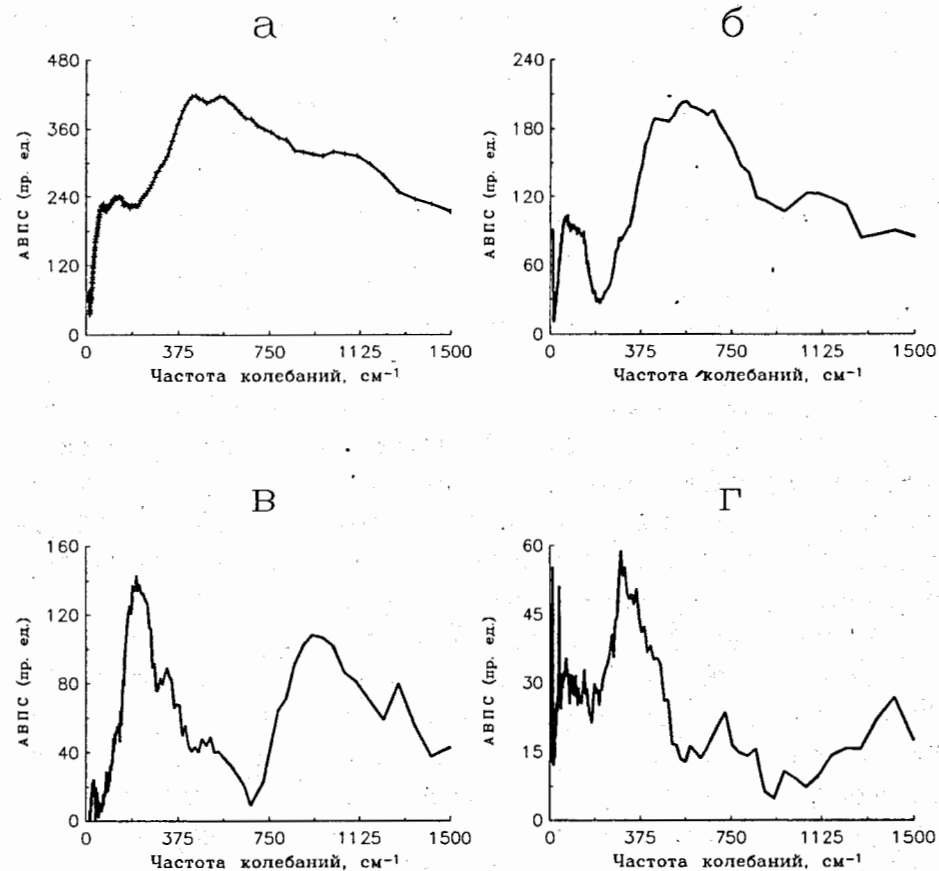


Рис.4. То же, что и на рис.3, но для силикагеля СГ100.

Первый спектр является парциальным базисным спектром водной оболочки в *воздушно-сухом* образце, а второй представляет спектр его абсолютно сухого остатка. Спектр гидроксильной оболочки определяется как разность

$$sp_2^{(1)} = R_0 \varphi p(I) - sp_3^{(1)}.$$

Таким образом вновь построен полный базис системы (2).

5. Анализ полученных результатов

Спектры кремнеземного остова. Парциальные спектры АВПС кремнеземных остовов обоих силикагелей представлены на рис.5 совместно со спектром АВПС кварцевого стекла. Как видно из рисунка, спектры обоих образцов, несомненно, имеют общий рисунок и похожи на спектр стекла. Вместе с тем они значительно различаются как по форме, так и по интенсивности.

Вычисленные спектры остова силикагеля СГ20 (рис.5,а) оказались практически тождественными в обоих вариантах. Оба спектра содержат небольшие отрицательные участки в области при 180 и 600 $см^{-1}$, составляющих 3% интегральных интенсивностей спектров остова и 0.1% исходного спектра силикагеля. Положение этих провалов позволяет предположить, что отрицательные значения спектров в них вызваны некоторой переоценкой вклада водной оболочки в спектре *воздушно-сухого* образца, в котором она доминирует (см. рис.3). Изменение парциального вклада водной компоненты лишь на 1,5%, что соответствует уменьшению его весового множителя в уравнении I системы (2) до величины 0,985 вместо 1, приводит к исчезновению отрицательных областей (см. кривую 3 на рис.5,а). При этой коррекции, как видно из рисунка, форма спектра остова полностью сохраняется. Вследствие этого можно считать, что она определена достаточно надежно. Что же касается сравнения вычисленных спектров со спектром стекла, то следует обратить внимание на значительно

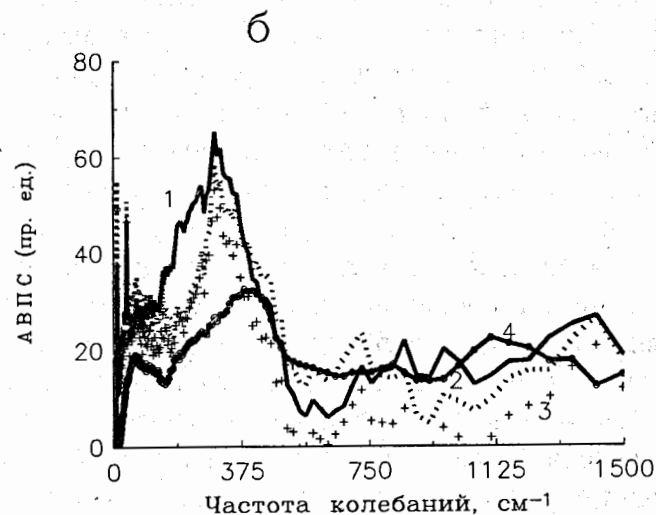
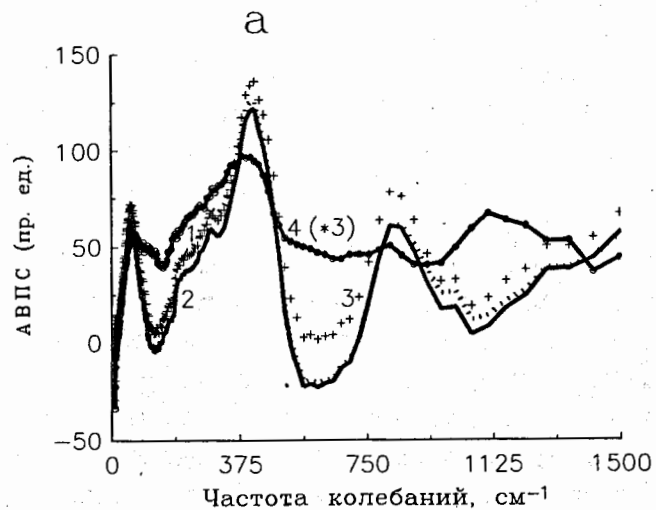


Рис.5. Парциальные спектры АВПС остова *воздушно-сухих* силикагелей, $T=100^\circ C$: а) силикагель СГ20; б) силикагель СГ100; 1-вариант 1; 2 - вариант 2; 3 - вариант 2 после коррекции (см. текст); 4. кварцевое стекло [5].

более ярко выраженную структуру вычисленных спектров и почти трехкратное превышение интенсивности.

Вычисленные спектры АВПС остова силикагеля СГ100 по вариантам I и 2 заметно разнятся между собой: так выделяется значительная особенность в спектре остова варианта 2 в области $200-300 \text{ см}^{-1}$. Эта область согласно рис.4 отвечает главной части спектра АВПС гидроксильной оболочки. Таким образом, создается впечатление, что в процессе вычислений спектра остова спектр гидроксильной оболочки как бы недовычтен.

Главными производителями спектра $sp_3^{(1)}$ в этом варианте являются спектры $\varphi_p^{(1)}$ и $\varphi_p^{(3)}$. В этом случае основную роль играет соотношение (3γ) , где используется предположение о пропорциональности изотопного замещения в гидроксильной оболочке и воде. Если предположить, что это предположение выполняется лишь приближенно, то можно откорректировать вычисленный спектр $sp_3^{(1)}$. Для того, чтобы сделать его совпадающим в главном пике при 300 см^{-1} со спектром варианта I, достаточно положить отношение β_1/β_2 равным 0,854 вместо I. Эта величина согласуется с 17%-ным уменьшением интенсивности в главном пике парциального спектра гидроксильной оболочки, вычисленной в варианте 2 (м. рис.6,б). Откорректированный таким образом спектр 3 на рис.5,б практически полностью совпадает по форме со спектром I. Таким образом, можно уверенно говорить о форме парциального спектра остова силикагеля СГ100. Его интенсивность определяется при этом с точностью до 2% в области сильных пиков и до 50% в области низкой интенсивности. Как и в случае спектра остова силикагеля СГ20, спектр АВПС остова СГ100 более структурирован по отношению к спектру стекла, хотя превышает его по интенсивности значительно меньше; интегральные интенсивности спектров остова СГ100 и стекла практически одинаковы.

В результате выполненной процедуры разложения исходных спектров *воздушно-сухих* образцов остаются нерешенными следующие вопросы, вытекающие из сравнения спектров, представленных на рис.5,а и б: 1) почему спектры остовов обоих силикагелей

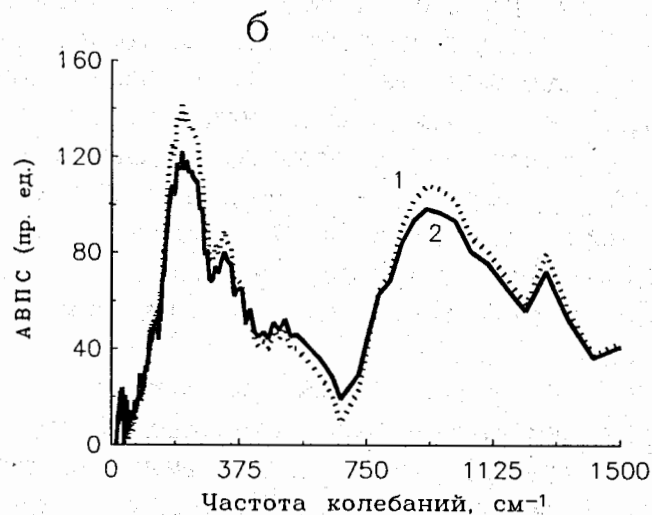
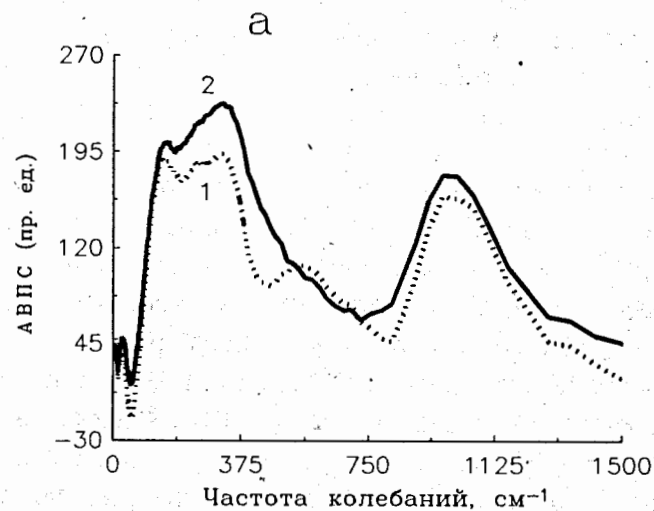


Рис.6. Парциальные спектры АВПС он-оболочек *воздушно-сухих* силикагелей, $T=100^\circ\text{C}$: а) силикагель СГ20; б) силикагель СГ100; I - вариант I; 2 - вариант 2.

отличаются от спектра стекла; 2) почему спектры остовов этих силикагелей различаются между собой; 3) почему спектр остова силикагеля СГ20 столь интенсивен; 4) означают ли полученные результаты, что спектр остова любого другого силикагеля с размером пор, отличающимся от 20 и 100Å, будет отличным от полученных. В настоящее время ответа на эти вопросы нет, но есть обоснованная надежда, что подробный анализ спектральных характеристик спектров и количественное моделирование структуры исследованных объектов позволят на них ответить.

Спектры гидроксильной оболочки. Парциальные спектры гидроксильных оболочек силикагеля СГ20, полученные описанными выше двумя способами, представлены на рис.6.а. Спектры в достаточной степени подобны, чтобы говорить о надежности полученного результата. Такое же заключение может быть сделано и для силикагеля СГ100 (см. рис.6,б). Различия по интенсивности в обеих парах спектров не превышают 20%. Как уже говорилось выше, это различие может быть связано с отклонением отношения коэффициентов β_1/β_2 от единицы. Как мы видели выше, учет этого отклонения позволяет внести поправку в спектр остова силикагеля СГ100. В случае же силикагеля СГ20 20%-ное уменьшение интенсивности гидроксильной оболочки не оказало заметного влияния на спектр остова, так как в этом случае доминирующая роль водного компонента оказалась определяющей (ср. рис. 3 и 4).

Обращает на себя внимание заметное различие спектров гидроксильных оболочек этих двух образцов, что, по-видимому, связано с отличием спектров остовов и тем самым косвенно его подтверждает. Согласно модельным представлениям о структуре силикагеля [8], внутренняя поверхность поры покрыта гидроксильными центрами разного типа, при этом относительное распределение числа этих центров зависит от размера поры и структуры силикоксановой подложки в области каждого центра. Последняя, в свою очередь, связана со структурой остова.

В случае силикагелей пока не представляется возможным получение спектра АВПС гидроксильной оболочки непосредственно

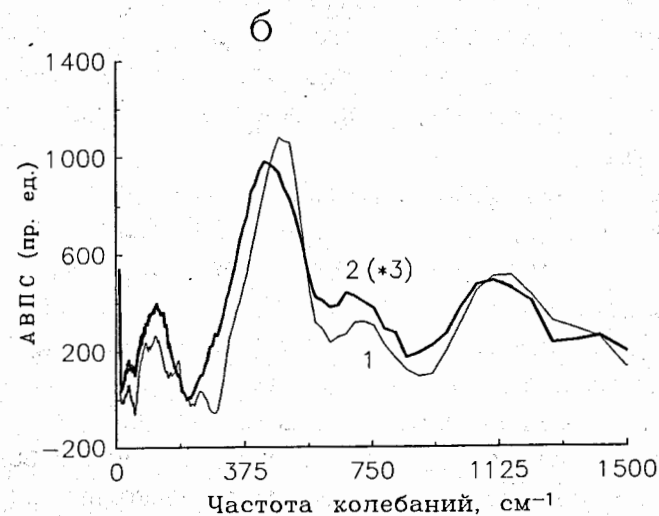
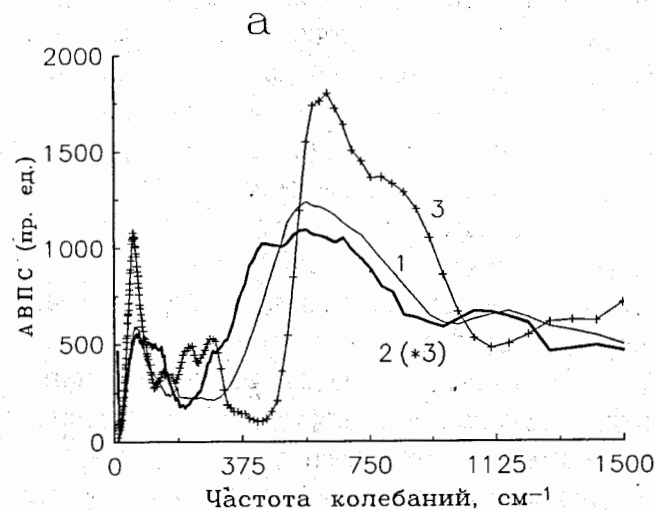


Рис.7. Парциальные спектры АВПС водных компонентов воздушно-сухих силикагелей, T=100K:
а) водные компоненты; б) адсорбированная вода;
1-силикагель СГ20; 2-силикагель СГ100; 3-б/замороженная вода.

из экспериментальных спектров АВПС, как это было в случае аэросила [4]. Тому есть две причины. Во-первых, нельзя высушить образец до такой степени, когда коэффициент α_1 во втором уравнении системы (2) может считаться равным нулю. В процессе сушки намного раньше достижения этого уровня начинается процесс деструкции остова силикагеля [1,2]. Условия сушки, указанные выше, выбирались именно таким образом, чтобы не допустить деструкцию образца. Вторая причина заключается в том, что мы не располагаем экспериментально независимым спектром остова, таким, каким был спектр *стекла* А380 для семейства аэросилов [4]. Поскольку, как видно из рис.5, имеются серьезные основания полагать, что структура кремнеземного остова силикагеля значительно отличается от структуры кварцевого стекла, использование спектра стекла при анализе спектров силикагелей будет достаточно грубым приближением. В настоящее время завершаются квантово-химические расчеты, которые позволят, мы надеемся, описать наблюдаемое различие спектров АВПС гидроксильных оболочек двух образцов и вызывающие его причины более подробно.

Спектры водной компоненты. Парциальные спектры АВПС водных компонентов силикагелей СГ20 и СГ100 совместно со спектром *б/замороженной воды* приведены на рис.7,а. Спектры получены как разность спектров $\mathcal{F}_p^{(1)}$ и $\mathcal{F}_p^{(2)}$. Их интенсивность соответствует (см. (2)) вкладу в спектры *воздушно-сухих* образцов с весовым множителем, равным единице.

Обращает на себя внимание хорошо заметное различие спектров водных компонентов обоих образцов. На первый взгляд этот результат уже не кажется удивительным, поскольку выше различие спектров АВПС для этих образцов наблюдалось и для других парциальных спектров. Возникает поэтому искушение вставить это различие в общую цепочку вытекающих друг из друга различий: остов \rightarrow гидроксильная оболочка \rightarrow вода. Однако нельзя при этом оставить без внимания большую схожесть спектра водной оболочки силикагеля СГ20 со спектром *б/замороженной воды* (см. рис.7.а). Столь очевидное сходство, которое

наблюдалось и другими авторами [9,10], может свидетельствовать о том, что в порах силикагеля есть как бы две воды: одна вода адсорбирована на внутренней поверхности пор, вторая вода "налита" в поры (или капиллярные каналы), т.е. квазисвободна. Поискам воды последнего типа посвящено достаточно много работ (см., например [10-12] и ссылки в них). Так, в работе [11] утверждается, что в результате нейтроноструктурного анализа авторам удалось установить наличие гексагонального льда в кремнеземном пористом стекле.

Если принять эту точку зрения, то следует рассматривать парциальные спектры 1 и 2 на рис.7,а как составные, состоящие из спектров адсорбированной и квазисвободной воды. Тогда наблюдаемое различие спектров воды в силикагелях СГ20 и СГ100 получает качественное объяснение. В мелкопористом силикагеле СГ20 воды больше, около 16 весовых % (известно, что чем меньше пора, тем больше воды удерживается в ней вследствие усиления сил поверхностного натяжения [1,2]), и основную часть ее составляет квазисвободная вода. Именно поэтому спектр АВПС водной компоненты СГ20 в этом случае столь похож на спектр *б/замороженной воды*. В силикагеле СГ100 из-за большего размера пор воды удерживается меньше (около 5 весовых %), и поэтому в ее спектре АВПС проступает практически полностью замаскированный в первом случае спектр адсорбированной воды. Основываясь на этом качественном анализе, постараемся найти спектры обоих типов воды отдельно.

Будем считать, что квазисвободная вода и адсорбированная вода пространственно разделены. Под адсорбированной водой, как и в случае аэросила, подразумеваются сложные структурные образования, включающие молекулы воды, взаимодействующие с центрами адсорбции. Предполагаем, что системы внутренних координат адсорбированной и квазисвободной воды независимы, так что их колебательные спектры не должны быть скоррелированы, если не принимать во внимание ложную корреляцию, вызванную случайным совпадением частот колебательных мод. В работе I было показано, что в случае, когда число колебательных мод

велико, корреляция, вызванная случайным совпадением, мала.

По аналогии с (2) запишем систему уравнений

$$\begin{aligned} \varphi_p^{(1)}(\omega) &= sp_1(\omega) + sp_2(\omega), \\ \varphi_p^{(2)}(\omega) &= \alpha_1 sp_1(\omega) + \alpha_2 sp_2(\omega), \\ \varphi_p^{(3)}(\omega) &= \beta sp_1(\omega), \end{aligned} \quad (4)$$

где индекс j нумерует исходные спектры:

$j=1$) парциальный спектр АВПС водной оболочки $sp_1^{(1)}$ силикагеля СГ20 (см.рис.7,а);

$j=2$) парциальный спектр АВПС водной оболочки $sp_1^{(1)}$ силикагеля СГ100 (см.рис.7,а);

$j=3$) спектр АВПС *б/замороженной воды*.

sp_1 и sp_2 обозначают парциальные спектры квазисвободной и адсорбированной воды, которые полагаются одинаковыми в обоих силикагелях. На основании работ [10,11], утверждающих, что структура свободного льда и льда в порах практически сохраняется, полагаем, что спектр колебаний свободной воды $\varphi_p^{(3)}$ и есть базисный спектр sp_1 . В условиях сравнительно невысокой влажности исследованных *воздушно-сухих* образцов поры заполняются водой неполностью. Вследствие этого вода в порах свободно расширяется и не подвержена действию избыточного давления. По этой причине влияние давления на спектр замороженной воды [13] можно не учитывать.

Построим два остаточных спектра:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}\varphi_p(1) &= \varphi_p^{(1)} - a_1 \varphi_p^{(3)} \text{ и} \\ \mathcal{R}\varphi_p(2) &= \varphi_p^{(2)} - a_2 \varphi_p^{(3)} \end{aligned}$$

и потребуем выполнения критерия НКК в виде (I.13)

$$c(\mathcal{R}\varphi_p(1), \varphi_p^{(3)}) = 0 \text{ и } c(\mathcal{R}\varphi_p(2), \varphi_p^{(3)}) = 0.$$

Решая эти уравнения, определим в соответствии с (I.10) a_{10} и a_{20} и получим спектры $a_{10}\varphi_p^{(3)} = sp_2(1)$ и $a_{20}\varphi_p^{(3)} = sp_2(2)$.

Эти спектры приведены на рис.7,б. Вычисленные спектры оказались практически тождественными, что подтверждает как надежность используемой процедуры, так и справедливость сделанных выше предположений. В таблице приведено процентное содержание свободной ($\eta_{св}$) и адсорбированной ($\eta_{ад}$) воды в исследованных образцах силикагелей, соответствующее значениям коэффициентов a_0 в уравнениях критерия НКК (I.13).

Таблица

Процентное содержание в силикагелях квазисвободной и адсорбированной воды

| | $\eta_{св}$ | $\eta_{ад}$ |
|------------------|-------------|-------------|
| Силикагель СГ20 | 10.0 | 1.6 |
| Силикагель СГ100 | 1.3 | 0.56 |

Однако сам факт одинаковости спектров АВПС адсорбированной воды в обоих силикагелях кажется удивительным на фоне большого различия двух других их базисных спектров. По видимому, в основе этого факта лежит конкуренция двух процессов: образования "капли" квазисвободной воды и адсорбции. Очевидно, что среди набора центров, формирующих гидроксильную оболочку и обеспечивающих адсорбцию воды, лишь один центр может оказаться конкурентноспособным (иначе вода не собиралась бы в капли). Естественно, что этот центр имеется у разных силикагелей, что и обуславливает одинаковость спектров АВПС адсорбированной на нем воды. Предлагаемое объяснение, конечно, является гипотетическим, однако мы полагаем, что современная вычислительная химия сможет обосновать эту гипотезу количественно.

Заключение

Среди всех известных кремнеземов силикагель является наиболее сложным объектом, несмотря на свою простую химическую формулу [1,2]. Это связано с исключительной изменчивостью свойств этого материала, которая является, пожалуй, единственным постоянным качеством силикагеля. Не являются исключением из общего правила и приведенные выше результаты. Тем не менее, их анализ показывает, что количественное рассмотрение проблемы может позволить ответить на основные вопросы: в какой степени присущая силикагелям изменчивость связана с лабильностью структурно-динамических свойств и является ли спектр колебаний адсорбированной воды отличительной характеристикой силикагеля. Ответы на эти вопросы позволят найти пути управления модификацией этого важного технологического продукта.

Благодарность

Авторы выражают глубокую благодарность А.Ю.Музычке за помощь при проведении экспериментов.

Литература

1. Неймарк И.Е., Шенфайн Р.Ю. *Силикагель: получение, свойства и применение*. Киев: Наукова думка, 1973.
2. Айлер Р. *Химия кремнезема*, части I и 2, М.: Мир, 1982.
3. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф., ОИЯИ, Р14-92-85, Дубна, 1992.
4. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф., ОИЯИ, Р14-92-86, Дубна, 1992.
5. Sheka E. et al., *Journ.Electr.Spectr.Rel.Phen.*, 1991, 54/55, p.855-876.

6. Киселев А.В., Лыгин В.И., *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*, М.: Наука, 1972, 460с.
7. Лыгин В.И., *Журн. физ. химии*, 1990, 63, с.289-305.
8. Sheka E.F., *Physica B*, 1992, 174, p.227-232.
9. Hall P.G., Pidduck A., Wright C.J., *J.Colloid Interface Sci.*, 1981, 79, p.339-349.
10. Li J.-C. et al., in *Annual Report of Rutherford Applton Laboratory, RAL-89-050, A145*.
11. Dunn M., Dore J., Chieux P., *J.Cryst.Growth*, 1988, 92, p.233-238.
12. Li J.-C. et al., *Inst.Phys.Conf.Ser.*, 1989, No. 101, p.109-118.
13. Barkalov O.I. et al. *Annual Report 1990/1991, Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna, 1992, p.212*.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 марта 1992 года.