

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФОТОНИКИ



**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ SF₆ В ПОРАХ ЦЕОЛИТОВ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Магистерская диссертация студента

дневного отделения

_____ Песцова Олега Сергеевича

Научный руководитель:

_____ д. ф.-м. н., проф. Цыганенко Алексей Алексеевич

Рецензент:

_____ к. ф.-м. н. Смирнов Константин Сергеевич

Санкт-Петербург

2017

Содержание

1. Введение	3
2. Литературный обзор.....	4
2.1. Динамический и статический эффекты	4
2.2. Латеральные взаимодействия высокосимметричных молекул	6
2.3. Гексафторид серы	9
2.4. Трёхфтористый азот	10
2.5. Одновременные колебательные переходы.....	11
3. Техника эксперимента	11
3.1. Низкотемпературная кювета.....	12
3.2. Приготовление образцов	13
3.3. Структуры адсорбентов.....	14
4. Экспериментальные результаты	15
4.1. Газообразный SF ₆	16
4.2. Деалюминированный фожазит (FAU)	16
4.3. MCM-41	21
4.4. SiO ₂ -аэросил	23
4.5. Силикалит	26
4.6. Адсорбция NF ₃ на ZnO	29
4.7. Совместная адсорбция SF ₆ и NF ₃	30
4.7.1 ZnO.....	31
4.7.2 HY цеолит	33
5. Обсуждение результатов.....	34
6. Выводы	37
7. Литература	38

1. Введение

Всякое колебание свободной молекулы характеризуется своей частотой, но в процессе адсорбции на поверхности, вследствие различных взаимодействий молекула может претерпевать изменения, что влияет на частоты её колебаний. Для изучения взаимодействий, происходящих во время адсорбции на различных поверхностях, превосходно подходит метод инфракрасной спектроскопии.

При исследовании процессов адсорбции на поверхности твердого тела уделяют внимание изменениям частот колебаний молекул или поверхностных функциональных групп, на которых происходит адсорбция. Обычно эти изменения связывают с адсорбционными взаимодействиями молекулы с самим твёрдым телом, но изменения также происходят из-за взаимодействия адсорбированных молекул между собой, которые принято называть латеральными, сильно зависящие от покрытия. Анализ спектральных проявлений этих взаимодействий может дать принципиально новую информацию о процессах диссипации колебательной энергии, а также свойствах поверхности, влияющих на её свойства при катализе.

При изучении латеральных взаимодействий рассматривают статический и динамический эффекты. Их влияние на колебательную систему можно наблюдать как изменения, происходящие в инфракрасных спектрах. Вследствие адсорбции каждой молекулы происходит перераспределение электронной плотности вблизи поверхности, что влияет на уже адсорбированные молекулы, этот эффект называют статическим. Резонанс колебаний одинаковых осцилляторов, называют динамическим взаимодействием. И те, и другие взаимодействия могут наблюдаться в спектрах, как видоизменение частот полос и их контуров. Для описания механизма формирования спектральных контуров полос из-за динамических взаимодействий, зачастую используют механизм резонансных диполь-дипольных (РДД) взаимодействий [1]–[5].

Целью данной работы было зарегистрировать, исследовать и интерпретировать инфракрасные спектры поглощения молекул гексафторида серы (SF_6) адсорбированных на поверхностях цеолитов (деалюминированный фожазит, силикалит-1, HY-цеолит), мезопористой структуре MCM-41 и аэросиле (SiO_2). Проследить влияние латеральных взаимодействий на формирование контуров полос адсорбированных молекул SF_6 , для поверхностей одного состава (SiO_2), но различной геометрии. Возможность латеральных взаимодействий между SF_6 и NF_3 коадсорбированными на одной поверхности (ZnO , силикалит-1, HY-цеолит, аэросил), ставилась как ещё одна задача для изучения.

2. Литературный обзор

В настоящее время большинство работ направленных на изучение процессов адсорбции молекул посвящены исследованию адсорбционных взаимодействий. Значительно меньше работ, где анализируют эффекты взаимодействия адсорбированных молекул между собой. Зачастую в качестве молекулы для изучения латеральных взаимодействий на поверхности берут молекулу оксида углерода CO [1], [6]–[14].

2.1. Динамический и статический эффекты

В 1956 году R.P.Eischens и коллеги впервые наблюдали латеральные взаимодействия между адсорбированными на поверхности платины молекулами оксида углерода CO [6]. Для выяснения природы взаимодействий проводили адсорбцию смесей разного изотопного состава. Был предложен способ разделения динамического и статического эффектов на основе данных полученных из наблюдаемых спектров: необходимо провести сравнение частоты ν_0 изолированных молекул ^{12}CO , и частоты, наблюдаемой в спектрах адсорбированных молекул при малых заполнениях поверхности с частотой ν_a примесных молекул ^{12}CO на той же поверхности насыщающем её покрытии молекулами ^{13}CO . Из-за значительного различия частот резонансное взаимодействие колебаний молекул ^{12}CO с окружающими молекулами будет мало, следовательно, сдвиг частоты будет целиком обусловлен статическим эффектом $\Delta\nu_{\text{ст}} = \nu_a - \nu_0$. В то же время сдвиг частоты, наблюдаемый с увеличением покрытия поверхности молекулами ^{12}CO , будет обусловлен суммарным эффектом, если обозначить положение полосы ^{12}CO при полном покрытии через ν_s , то $\nu_s = \nu_0 + \Delta\nu_{\text{ст}} + \Delta\nu_{\text{дин}}$. Динамический сдвиг может быть определён экспериментально как разность наблюдаемых частот молекул ^{12}CO при максимальной и минимальной концентрации изотомера ^{12}CO в условиях полного покрытия поверхности $\Delta\nu_{\text{дин}} = \nu_s - \nu_a$.

Позже те же авторы предложили модель, предполагающую, что при адсорбции молекулы CO формируют слой диполей, одинаково ориентированных вдоль поверхности [1]. Для потенциальной энергии, они учли энергию диполь-дипольного взаимодействия, и решение векового уравнения дало сдвиги частоты колебания CO в этом ансамбля. В последствии данная теория была доработана и уточнена, учитывались взаимодействия диполя с наведёнными изображениями других диполей в металле и степень покрытия поверхности [15], а также взаимодействие молекулы с собственным изображением [16].

В 1978 году было обнаружено, что влияние CO на спектр преадсорбированного молекулярного водорода H_2 на ZnO предоставляет информацию о природе и взаимном расположении поверхностных активных центров [8]. J.C.Lavalley и др. использовали данные

о взаимодействии CO с преадсорбированным CO₂ для того, чтобы разработать модель поверхности оксида цинка [10].

На разных поверхностях латеральные взаимодействия могут проявлять себя в разной степени. Так при адсорбции на платине оказалось, что изменение частоты CO обусловлено почти исключительно резонансным взаимодействием как для мелкодисперсных образцов, нанесенных на SiO₂ [6], так и для отдельных граней монокристалла [17]. При адсорбции CO на оксиде цинка, основной причиной изменения контуров и положения полос вносит в большей степени статическое взаимодействие, что справедливо для многих оксидов TiO₂, BeO, Al₂O₃ [13].

В работах [12], [13] изучалась зависимость спектров от покрытия CO поверхности ZnO. По данным полученным для изотопозамещённых молекул CO было обнаружено резонансное взаимодействие колебаний адсорбированных диполей – динамический эффект. Но эффект, связанный с ослаблением электроноакцепторной способности поверхностных ионов Zn²⁺ при занятии окружающих центров адсорбированными молекулами, вызванный статическим взаимодействием, вносил более сильные изменения в спектр.

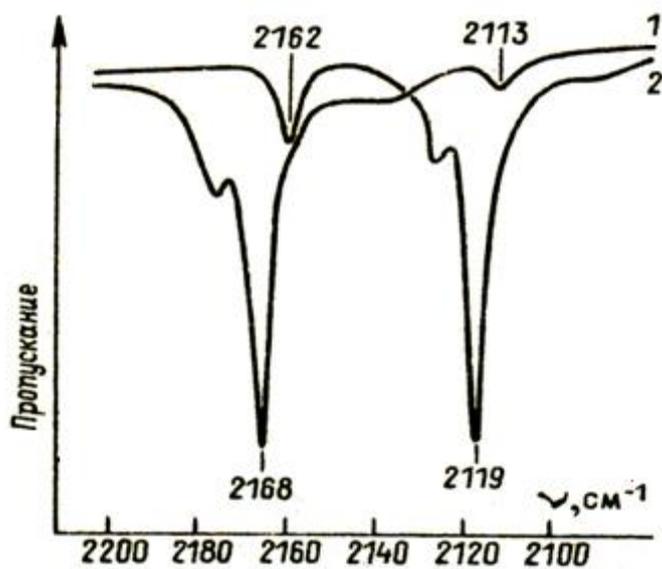


Рис.2.1. ИК-Спектры CO с 10% (1) и 85% (2) содержанием ¹³CO, адсорбированных при 77К на ZnO, при $\theta=2.0$ молек·нм⁻².

На рис.2.1. приведены ИК-спектры ¹²CO, содержащего примерно 10% ¹³CO (1), и 85% ¹³CO (2) адсорбированных на ZnO, в условиях, близких к насыщению. Для (1) спектра полоса ν_a ¹²CO, имеет частоту 2162 см⁻¹. Для (2) ν_s ¹²CO находится на 2168 см⁻¹. Сдвиг за счёт динамического взаимодействия определяется как разность этих значений $\Delta\nu_{дин} = \nu_s - \nu_a = 6$ см⁻¹. Величина статический сдвига представляется как разность между ν_0 (частота изолированных молекул ¹²CO, наблюдаемая при малых покрытиях, рис.2.2.) и ν_a (частота для молекул, окруженных ¹³CO, при насыщающем покрытии). Для рассматриваемых спектров статический сдвиг составил $\nu_a - \nu_0 = \Delta\nu_{ст} = 2192 - 2162 = 30$ см⁻¹. Общий же сдвиг, наблюдаемый при увеличении покрытия до максимального, является результатом влияния этих двух факторов $\nu_s - \nu_0 = \Delta\nu_{ст} - \Delta\nu_{дин}$

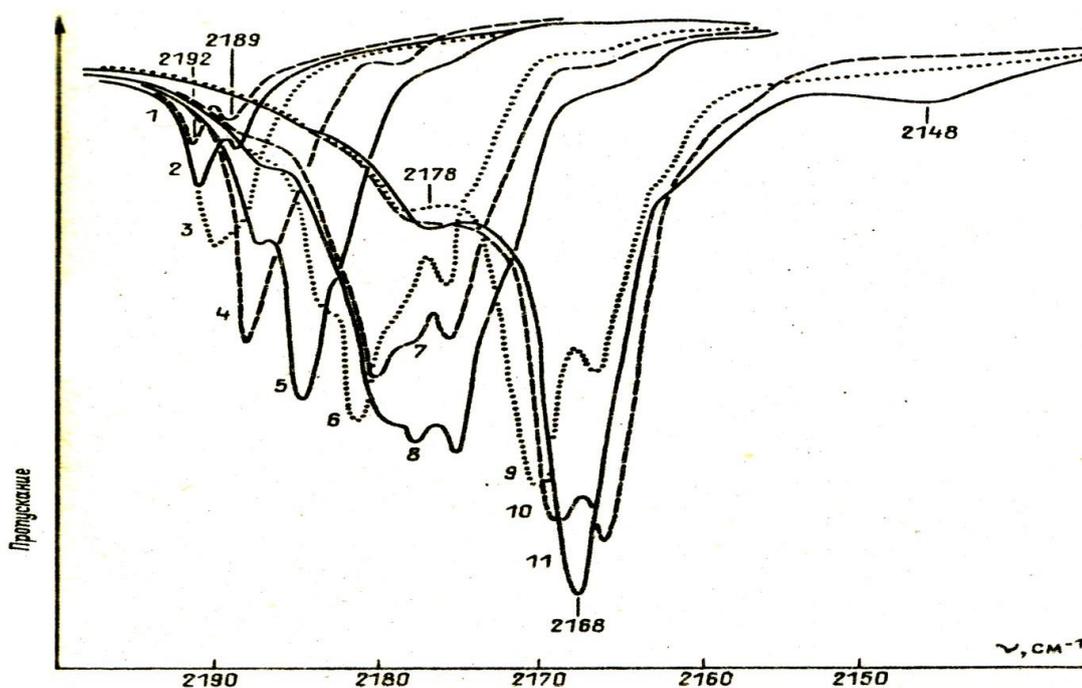


Рис.2.2. Изменение спектра ZnO при адсорбции различных доз CO адсорбированного при 77К естественного изотопного состава (для разных покрытий: 0,11(1), 0,22(2), 0,43(3), 0,54(4), 0,60(5), 0,86(6), 1,00(7), 1,36(8), 1,60 (9), 1,97(10), 1,99(11) молек·нм⁻²).

Полосы 2192 см⁻¹ и 2189 см⁻¹ появляются при первых порциях адсорбированного CO (рис.2.2). При больших покрытиях эти полосы исчезают и появляются новые при более низких частотах, это продолжается до тех пор, пока не остается одна узкая сильная полоса (11) на частоте 2168 см⁻¹, сопровождающаяся более слабой на частоте 2178 см⁻¹, дальнейшее добавление CO не изменяет положение и интенсивность полос, соответствующих координационно-связанным молекулам. Похожие изменения в спектре CO, адсорбированного на ZnO наблюдали в работе [18]. Эти изменения не объяснить последовательным занятием разных центров, следовательно, это говорит латеральных взаимодействиях [13].

2.2. Латеральные взаимодействия высокосимметричных молекул.

Теоретические модели, придуманные для объяснения латеральных взаимодействий, опираются на факт, что молекулы CO обладают собственным дипольным моментом. Но было показано, что и для молекул имеющих симметрию высокого порядка, контуры полос в спектрах поглощения для жидкого или растворённого состояний объясняются динамическими взаимодействиями [2], [5], [19]–[21]. Например в работе [21] было изучено формирование димеров и кластеров в низкотемпературных жидкостях, где среди изучаемых молекул присутствовали SF₆, CF₄, NF₃. Изменения в экспериментальных спектрах хорошо

согласовались с расчётами, использующих модель РДД взаимодействий. Помимо проявлений в области фундаментальных полос, эта модель хорошо описывала изменения в области обертонов и составных полос.

В [22] регистрировали спектры адсорбированных молекул CF_4 для различных конфигураций на поверхностях образованных углеродными нанотрубками. Теоретические расчёты, произведённые в рамках работы, для 1D, 2D и 3D структур из молекул CF_4 , дали в результате расщепление полосы колебания ν_3 на две составляющие в случае 1D и 3D структур, и дополнительное расщепление низкочастотной полосы для моно-, двух- и трёхслойной адсорбции. Но экспериментальные результаты не показали расщепления для 1D структуры, что авторы связывают со сложностью наблюдения спектра, из-за двух типов 1D адсорбции, а также с неучтёнными эффектами ориентации адсорбированных молекул CF_4 в расчёте.

Похожий эффект расщепления наблюдался в работе [23], где изучались экспериментально зарегистрированные спектральные проявления латеральных взаимодействий для полосы ν_3 адсорбированных молекул SF_6 на поверхности ZnO и силикалита-1. Для объяснения контуров производился расчёт по методам, разработанным авторами ранее в [24], для двумерного слоя и одномерных цепочек, как моделей адсорбированных молекул SF_6 на ZnO и силикалите-1 соответственно.

Как для ZnO (рис.2.3.), так и для силикалита-1 (рис.2.4.) при высоких температурах наблюдалась только одна полоса близкая по частоте к полосе SF_6 , растворенного в Ar при 93K ($939,3 \text{ см}^{-1}$) [25], либо частоте газообразного $^{32}\text{SF}_6$ (949 см^{-1}), что говорит о слабом взаимодействии с поверхностью. Предполагалось, что при понижении температуры покрытие увеличивалось, при этом наблюдалось ослабление интенсивности полосы, наблюдаемой ранее, и рост двух новых полос. Такие изменения в спектрах обоих адсорбентов объясняются влиянием резонансного динамического взаимодействия.

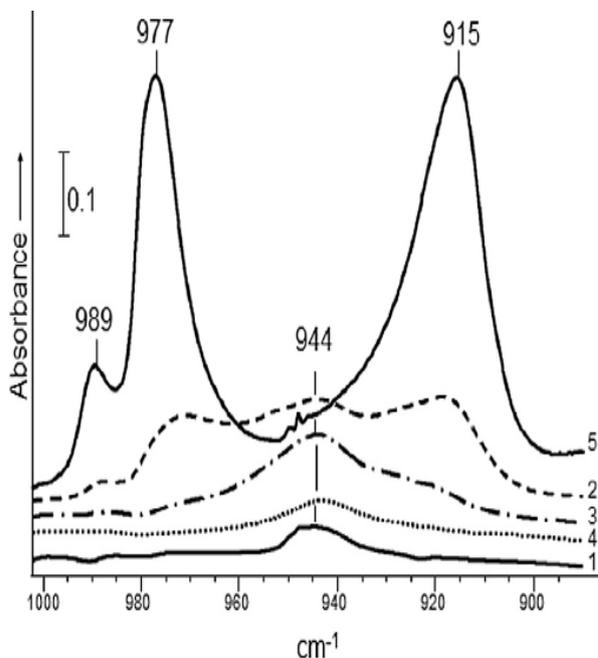


Рис.2.3. ИК спектр ZnO при адсорбции 0,2 мкмоль SF₆ при 139K (1), после охлаждения до 77K и нагревания до 117K (2), дальнейшего охлаждения до 108K(3) и 88K (4), и после добавления 0,9мкмоль SF₆ при 135K (5).

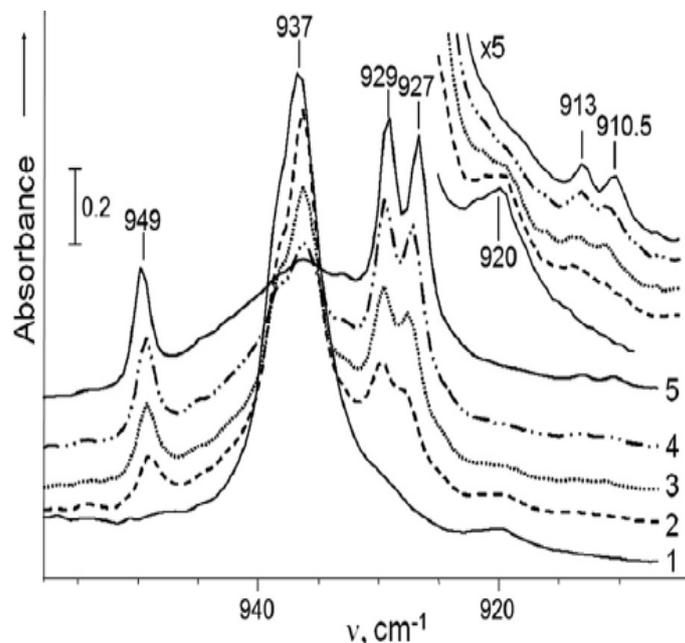


Рис.2.4. ИК спектр SF₆, адсорбированного на силикалите-1 при 190K (1), 150K (2), 100K (3), 77K (4) и 55K(5).

При температуре 190K в спектре силикалита-1 (рис.2.4.) наблюдалась слабая полоса 920 см⁻¹, относимая к для примесному ³⁴SF₆, при понижении температуры эта полоса пропадала и появлялись две низкочастотных слабых полосы. Такое изменение, ввиду совпадения изотопного сдвига относительно каждой полосы основного изотопомера, также относят к эффекту динамического взаимодействия, в предположении о формировании молекулами кластеров, в которых латеральные взаимодействия могут иметь место.

Для ZnO расщепление составило 62см⁻¹, что хорошо согласовалось с расчетами для слоя. Наблюдаемую полосу 989см⁻¹ интерпретируют как суммарное колебание ν₂ + ν₆. Прогнозируемое расщепление для одномерной цепочки должно было составить примерно 35 см⁻¹, но для силикалита-1 расщепление оказалось 20-22 см⁻¹. Несоответствие связали с неверным приближением о том, что молекулы выстраиваются в линейные цепочки с расстоянием между молекулами, определяемым ван-дер-ваальсовским радиусом. Отличное от предполагаемого расстояния между молекулами было подтверждено моделированием распределения молекул SF₆ в каналах силикалита, методом молекулярной динамики для 53% заполнения, моделирование показало, что размер промежутков оказался больше.

В этой работе было показано, что адсорбционной взаимодействием с поверхностью, для молекул SF₆ слабо, следовательно, все изменения в спектрах обусловлены влиянием РДД

взаимодействий, зависящих от взаимного расположения молекул. Но были рассмотрены только две системы, в которых наблюдались заполнения, не насыщающие поверхность.

2.3. Гексафторид серы

SF_6 бесцветный, нетоксичный инертный газ, обладающий высоким напряжением пробоя, поэтому зачастую используется как изолирующий газ в высоковольтной коммутационной аппаратуре и выключателях. Плазма $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ используется для травления кремневых солнечных панелей для уменьшения влияния эффекта химической памяти [26]. Добавление SF_6 в активную среду поперечно-возбуждаемого N_2 лазера, позволяет увеличить его мощность в два раза в ультрафиолетовой и инфракрасной области генерации [27]. Микропузырьки гексафторида серы вводят путем инъекции в вену, что улучшает видимость сосудов для ультразвука. Что помогает в исследовании сосудистой системы опухолей [28]. SF_6 чрезвычайно эффективный поглотитель инфракрасного излучения, который имеет самый высокий потенциал опасности среди парниковых газов, растущее промышленное использование данного газа (около 10000 тонн в год), с последующим выбросом в атмосферу, может создать большую угрозу в будущем. Широкий спектр применения SF_6 подтверждает важность исследования данной молекулы и её взаимодействий.

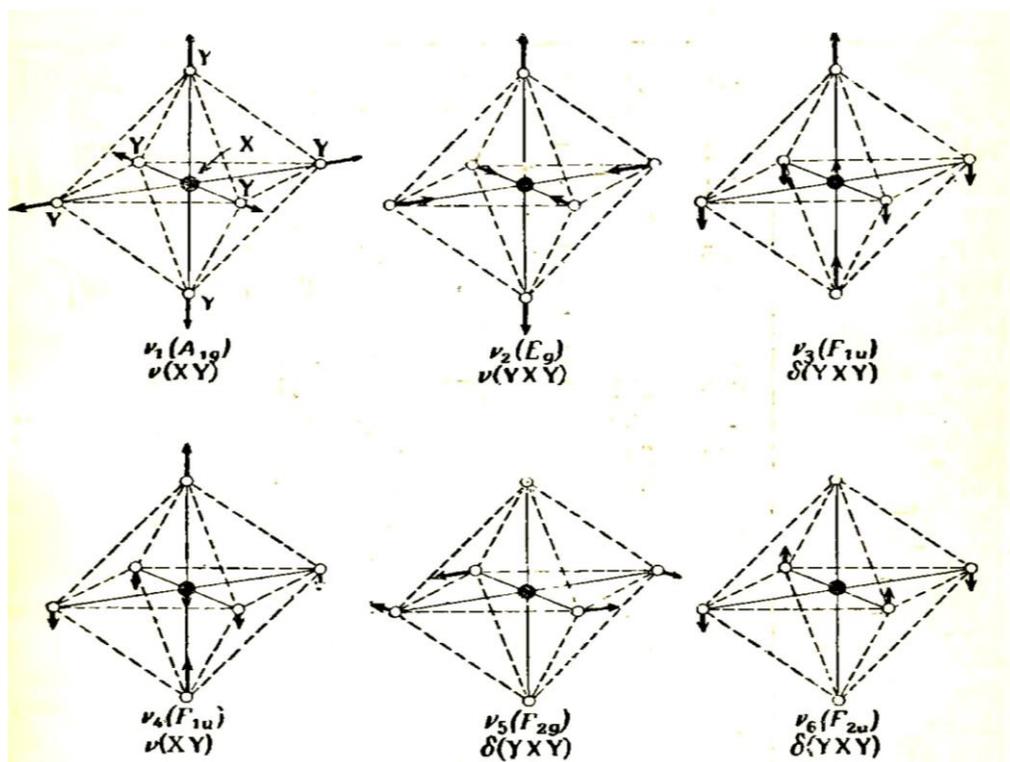


Рис.2.5 Формы нормальных колебаний для октаэдрической молекулы SF_6 [29]

Молекула SF₆ относится к точечной группе симметрии - O_h, с длиной S-F связи 1,56 Å, и с нулевым дипольным моментом. Для молекулы SF₆, только два колебания ν₃ и ν₄, изображенные на рис.2.5., активны в поглощательных ИК-спектрах, что обосновано изменением дипольного момента вдоль нормальной координаты только для данных колебаний [29]. Колебание ν₃ обладает весьма большим интегральным коэффициентом поглощения (табл.2.1.) [25], что накладывает ограничение на количество молекул, при котором в спектре ещё наблюдается не полное поглощение. В частности, это создаёт сложности для спектрального наблюдения насыщения адсорбированными молекулами образцов с большой удельной поверхностью, или сильно поглощающих адсорбентов в области ν₃ молекулы SF₆.

Табл.2.1. Активные в ИК-спектре поглощения колебания свободной молекулы SF₆ [25]

Обозначение	³² SF ₆		³⁴ SF ₆	
	Частота, см ⁻¹	Коэф. поглощения, А, км/моль	Частота, см ⁻¹	Коэф. поглощения, А, км/моль
ν ₃	948,9	1080	931,5	1020
ν ₄	615,2	68	612,1	76

2.4. Трёхфтористый азот

NF₃ бесцветный, нетоксичный газ, применяющийся для травления металлов в микроэлектронике. В плазме NF₃ производится травление кремниевых пластин для оперативной памяти DRAM и для солнечных панелей [26], [30]. NF₃ также находится на втором месте после SF₆ по потенциалу опасности среди парниковых газов, и при его современном использовании увеличивается его накопление в атмосфере.

Молекула NF₃ относится к точечной группе симметрии - C_{3v}, с длиной N-F связи 1,37 Å, углом между связями 102,5° и собственным дипольным моментом 0.234 D. Для молекулы NF₃, все 4 колебания, активны в поглощательных ИК спектрах. Частоты и интегральные коэффициенты представлены в табл.2.2.

Табл.2.2. Активные в ИК-спектре поглощения колебания свободной молекулы NF₃ [29]

Обозначение	NF ₃	
	Частота, см ⁻¹	Коэф. поглощения, А, км/моль
ν ₃	905	498
ν ₁	1032	29,6

ν_4	493	1,36
ν_2	647	1,54

2.5. Одновременные колебательные переходы

Одним из проявлений взаимодействия между разными молекулами являются одновременные колебательные переходы, которые в спектрах наблюдаются как полосы с суммарной частотой, которые возникают при одновременном возбуждении колебаний сразу двух взаимодействующих молекул одним фотоном.

Так в работе [31] наблюдались полосы поглощения соответствующие сумме частоты гидроксильных групп силикагеля с частотой адсорбированных на них молекул. Так наблюдались одновременные переходы при адсорбции CO и N₂, но адсорбция кислорода не дала схожего эффекта. Был сделан вывод о том, что CO и N₂ образуют линейные комплексы, образованные с водородной связью с гидроксильной группой, а молекулы O₂ перпендикулярные к оси OH-группы, что не позволило наблюдать одновременных переходов для адсорбированного кислорода.

Система SF₆ растворённого в NF₃ исследовалась в работе [32], где наблюдались две полосы одновременных переходов, в сравнительно узкой области наблюдаемого спектра, ограниченной окном прозрачности жидкого NF₃. Эту же пару молекул предполагалось исследовать в данной диссертационной работе, на предмет обнаружения проявлений одновременных переходов для коадсорбированных молекул.

3. Техника эксперимента

Спектры регистрировались с помощью инфракрасного спектрометра с Фурье преобразованием Nicolet 510 в диапазоне волновых чисел от 5000 см⁻¹ до 400 см⁻¹ с разрешением 1-4 см⁻¹. Для уменьшения влияния поглощения атмосферной воды и углекислого газа прибор вдоль хода луча продувался сухим азотом. Запись спектров и последующая их обработка осуществлялась с помощью программ OMNIC и MagicPlot.

Измерение давления производилось с помощью абсолютных мембранно-ёмкостных датчиков с пределами измерения до 1000 (±0,1) Торр в дозирующем объеме до кюветы и до 10 (±0,001) Торр во внутреннем объеме кюветы. Температура измерялась термопарой, помещаемой в объём кюветы для заливки жидкого азота.

Установка, позволяющая создать достаточный для требуемых измерений вакуум, состояла из последовательно соединённых форвакуумного и турбомолекулярного насосов.

3.1. Низкотемпературная кювета

Регистрация спектров проводилась с помощью кюветы (рис.3.1.), которая была разработана ранее в лаборатории, где проводились эксперименты для данной диссертационной работы, подробно устройство данной кюветы описано в [14], [33]. Внешний корпус кюветы выполнен из нержавеющей стали, в центре имеется резервуар для охлаждения жидким азотом, образец помещается во внутренний объём, который отделен от термоизолирующего объема (“рубашки”) парой внутренних окон из ZnSe, “рубашка” в свою очередь отделена от атмосферы парой окон из KBr. Образец помещается в специальный металлический держатель, который можно, используя магнит, перемещать в кварцевой трубке. Находясь в этой трубке под откачкой, образец может, с помощью печки, подвергаться тренировке при высоких температурах (500°C и выше). Добавление 0,1-1 Торр гелия во внутренний объём кюветы позволяет получить хороший термический контакт образца с охлаждёнными стенками кюветы.

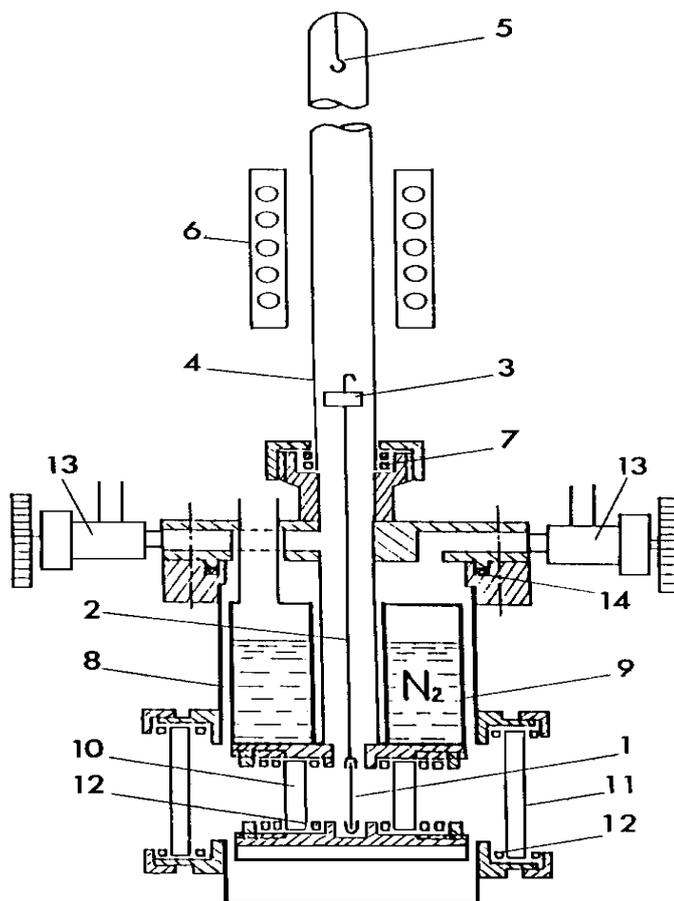


Рис.3.1. Устройство кюветы. 1 – образец, 2 – держатель образца, 3 – якорь, 4 – кварцевая трубка, 5 – крючок, 6 – печка, 7 – витоновые прокладки, 8 – внешний корпус кюветы, 9 – жидкий азот, 10 – внутренние окна (ZnSe), 11 – внешние окна (KBr), 12 – индиевые прокладки, 13 – вентиль, 14 – фторопластовая прокладка.

Охлаждение до 55К путём откачки жидкого азота форвакуумным насосом через горловину для заливки жидкого азота. Так как для откачки термопару необходимо было извлекать, то температура контролировалась путем измерения давления насыщенных паров внутри откачиваемого объёма.

3.2. Приготовление образцов

Образцы для исследования прессовались в таблетки(самоподдерживающиеся) площадью 1-2см² и массой 10-50мг из порошков промышленного производства. После образец помещался в держатель, и вместе с держателем подвешивался на крючке вверху кварцевой трубки кюветы. На трубку надевалась печка для температурной обработки образца, производимой под откачкой вакуумной системы. После тренировки образец опускался во внутренний объём кюветы, перпендикулярно ходу луча, где была возможность его охладить до 55К с помощью жидкого азота.

Термовакuumная тренировка позволяет очистить поверхность образца от адсорбированных органических загрязнений и воды. Цеолиты ввиду наличия большого количества воды предварительно тренировались при температуре 100°C около 1 часа, чтобы, десорбируясь, молекулы воды не нарушили структуру образца. После следовала тренировка при 450°C также не менее 1 часа. Тренировка образца ZnO происходила при температуре 450°C попеременно в кислороде (5-10 Торр) и в вакууме 2 цикла по 0,5 часа, после происходило охлаждение в кислороде (около 1 Торр), чтобы избежать восстановления оксида до металлического цинка.

Помимо метода прессования образцов в таблетки, был использован способ фиксации тонкого слоя порошка между тонкими пластинками кремния Si или пластинками флюорита CaF₂. Это позволило получить более прозрачный в исследуемой спектральной области, за счёт толщины, слой адсорбента, что позволило наблюдать большие заполнения для молекул SF₆ на поверхности силикалита-1, нежели в [23]. Но этот способ значительно замедлил диффузию молекул адсорбата к области образца находящуюся в пучке луча, что повлекло за собой неравномерное распределение молекул SF₆ в центре пучка и на его периферии. Это не позволило в достаточной степени наблюдать зависимость от покрытия в течении эксперимента, как это можно было наблюдать для образцов в виде таблеток. Но через сутки распределение молекул адсорбата становилось достаточно равномерным, что позволило получить неискаженные данные, для этого образца.

3.3. Структуры адсорбентов

1. Фожазит

В работе использовались два цеолита со структурой фожазита, которая представлена на рис.3.2. Деалюминированный фожазит ($Si/Al=100$) и Цеолит HY ($Si/Al = 2,9$). Размер окон, для больших полостей $8-9\text{\AA}$, окна меньших полостей слишком малы для проникновения в них молекул больше молекулы воды.

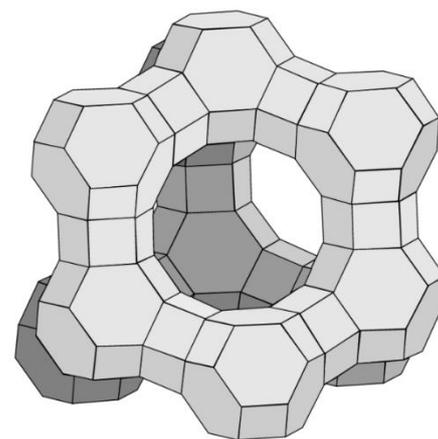


Рис.3.2. Структура фожазита

2. MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41)

Структура образована системой достаточно больших параллельных цилиндрических каналов с диаметром $20-60\text{\AA}$ (рис.3.3.). Стенки каналов состоят из чистого (без примеси Al) оксида кремния SiO_2 .

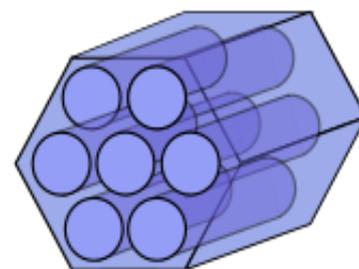


Рис.3.3. Структура MCM-41

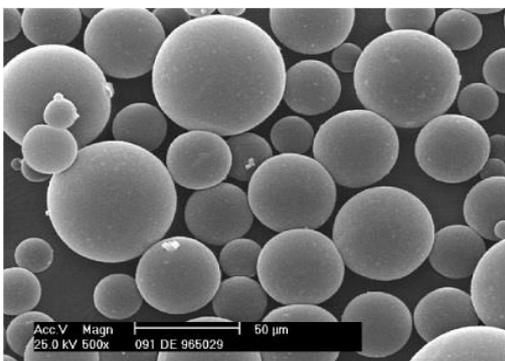


Рис.3.4. SiO_2 -аэросил

3. SiO_2 -аэросил

Представляет собой аморфные шарики оксида кремния SiO_2 (диаметром $20-50\text{мк}$), хаотично сцепленные между собой. Удельная поверхность $280\text{ м}^2/\text{г}$.

4. Силикалит -1

Силикалит имеет структуру цеолита ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – 5), но в ещё решетке отсутствует алюминий. Имеет систему, образованную прямыми и зигзагообразными каналами, которые пересекаются, с диаметрами $5-5,5\text{\AA}$

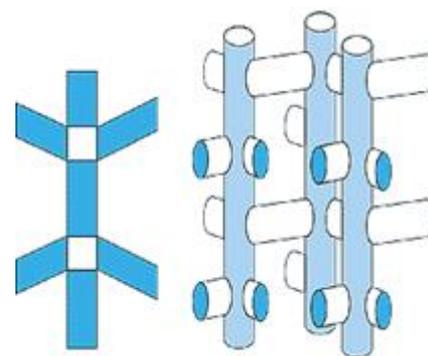


Рис.3.5. Структура силикалита

5. ZnO

Поверхность образована гранями (10T0) микросталлов оксида цинка. На рис. 3.6 приведён снимок СЭМ для порошка ZnO.

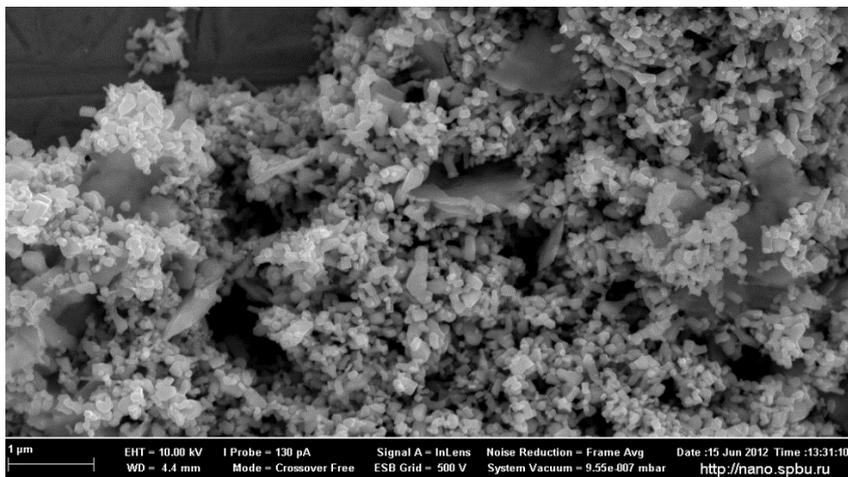


Рис.3.6. Порошок оксида цинка ZnO.

4. Экспериментальные результаты

Для проведения экспериментов использовался газ SF_6 , с естественного изотопного состава (95% - $^{32}SF_6$, 4% - $^{34}SF_6$, менее 1% остальные изотопомеры). Спектры представлены после вычитания поглощения адсорбента.

Так как молекулы SF_6 зачастую достаточно слабо связаны с поверхностью, то во время адсорбции при температурах от 200K до 150K количество молекул в адсорбированном состоянии на поверхности образца превышает количество молекул при понижении температуры. Связано это с тем, что охлаждение происходит путём испарения залитого жидкого азота в резервуар, и затем посредством теплообмена со стенками резервуара охлаждается образец. Поэтому резервуар во время охлаждения всегда несколько холоднее образца, и некоторое количество молекул десорбируясь с образца, конденсируются на поверхности холодных стенок кюветы.

4.1. Газообразный SF₆

Спектр поглощения молекул SF₆, в свободном состоянии при 233К, представлен на рис.4.1. В данном спектре наблюдаются три ветви колебательно-вращательной структуры переходов для колебания ν_3 : R-ветвь 950см⁻¹, Q-ветвь 947см⁻¹ и P-ветвь 945см⁻¹ для основного изотопомера ³²SF₆. Для ³⁴SF₆, естественное содержание которого в смеси примерно 4-5%, полосы, находящиеся ниже по частоте на 17см⁻¹ тоже можно интерпретировать как колебательно-вращательные переходы с R, Q ветвями 932см⁻¹, 930см⁻¹ и плохо разрешенной P-ветвью в районе 928см⁻¹.

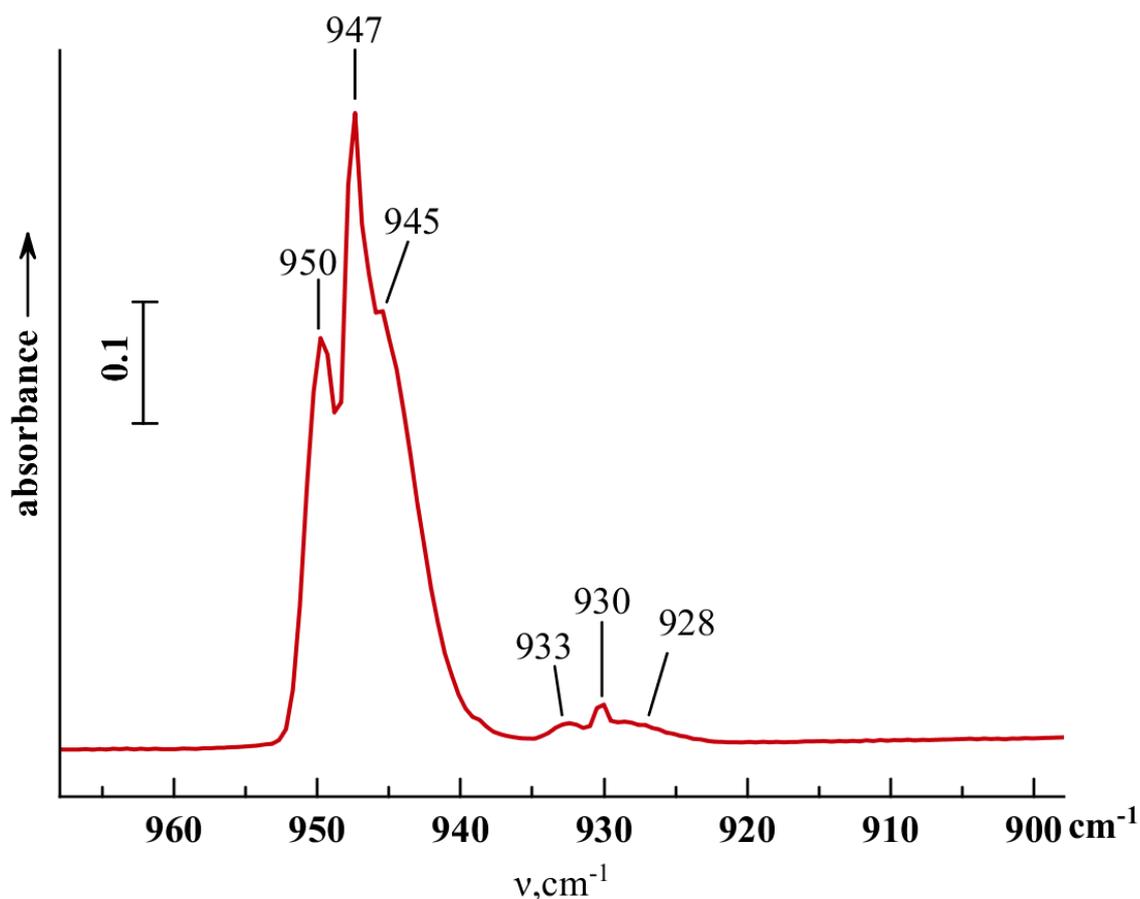


Рис.4.1. Спектр поглощения газообразного SF₆ с естественного изотопного состава в области ν_3 при температуре 233К.

4.2. Деалюминированный фожазит (FAU)

В ходе эксперимента по адсорбции на поверхности цеолита типа фожазит наблюдались температурные зависимости спектра для различных напускаемых доз газообразного SF₆ в объём с адсорбентом, для того чтобы наблюдать различные заполнения поверхности.

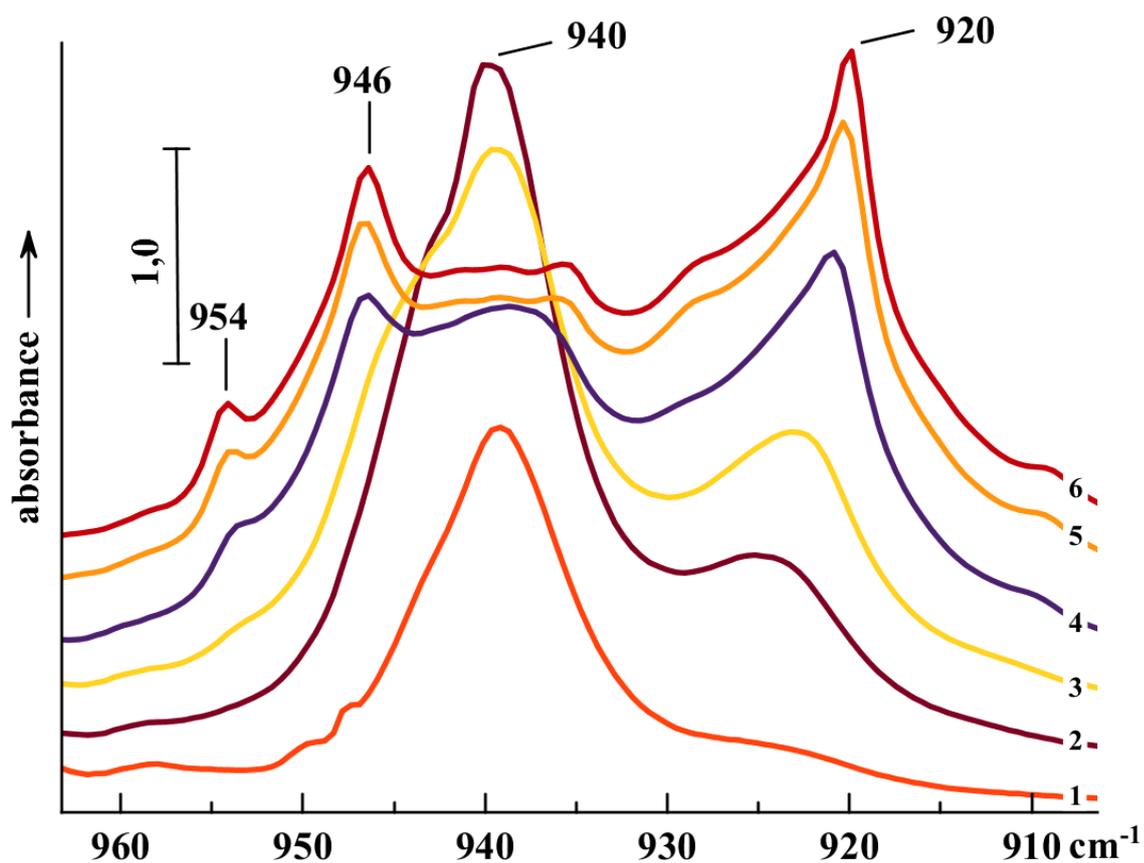


Рис.4.2. Серия спектров адсорбированного SF₆ на поверхности флоразита после напуска первой дозы газа при 205K(1), 175K(2), 155K(3), 125K(4), 77K(5), 55K(6)

При напуске первой дозы газообразного SF₆ в спектре (рис.4.2.), при температуре 205K (1) наблюдается интенсивная полоса 940 см⁻¹ с низкочастотным плечом, и слабая полоса 946см⁻¹. Понижение температуры до 175K (2) ведёт к увеличению интенсивности полосы 940см⁻¹ и росту низкочастотного плеча. При понижении температуры до 55K (6) наблюдаются изменения спектра, заключающиеся в уменьшении интенсивности центральной полосы и росте двух других полос 946 см⁻¹ и 920 см⁻¹. Также наблюдается рост слабой высокочастотной полосы 954 см⁻¹.

При высоких температурах полоса 946см⁻¹ в спектре соответствует газовой фазе SF₆, так как давление насыщающих паров при данной температуре больше 1 Торр, и при понижении до 175 (2) она пропадает.

Полосу 940 см⁻¹ можно отнести к изолированным молекулам на поверхности, которые не взаимодействуют друг с другом. Отличие этой частоты от частоты молекулы в газовой фазе можно приписать сдвигу за счёт адсорбционного взаимодействия. Увеличение интенсивности полосы для спектра (2) говорит о увеличении количества адсорбированных

молекул. Рост низкочастотного плеча также объясняется увеличением заполнения, при котором молекулы занимают места, при которых они начинают взаимодействовать с уже адсорбированными молекулами. Например, при адсорбции первых молекул в каждой полости фожазита находится по одной молекуле, и в ближайшие полости остаются незанятыми, далее начинают заполняться и соседние полости, что способствует латеральным взаимодействиям. Дальнейшая динамика изменения контура полосы наблюдается по мере понижения температуры. При температурах ниже 150К процесс дополнительной адсорбции прекращается, что подтверждает совпадение интегральных интенсивностей для полос до расщепления и после. Следовательно, изменения в спектре объясняются за счёт перестройки структуры адсорбированного слоя молекул, молекулы заполняют каждую ячейку, и мы наблюдаем проявление взаимодействия, расположенных октаэдрически молекул. Либо в каждой ячейке находится несколько молекул, что также может повлиять на взаимодействия, которые усиливаются за счёт более плотного заполнения полостей адсорбента. Полоса 954 см^{-1} возможно высокочастотная компонента расщепления при другой форме адсорбции, например, на внешней поверхности цеолита, низкочастотная полоса накладывается на полосу в области 920 см^{-1} , которая является компонентой расщепления более интенсивной полосы колебания молекул, находящихся внутри полости.

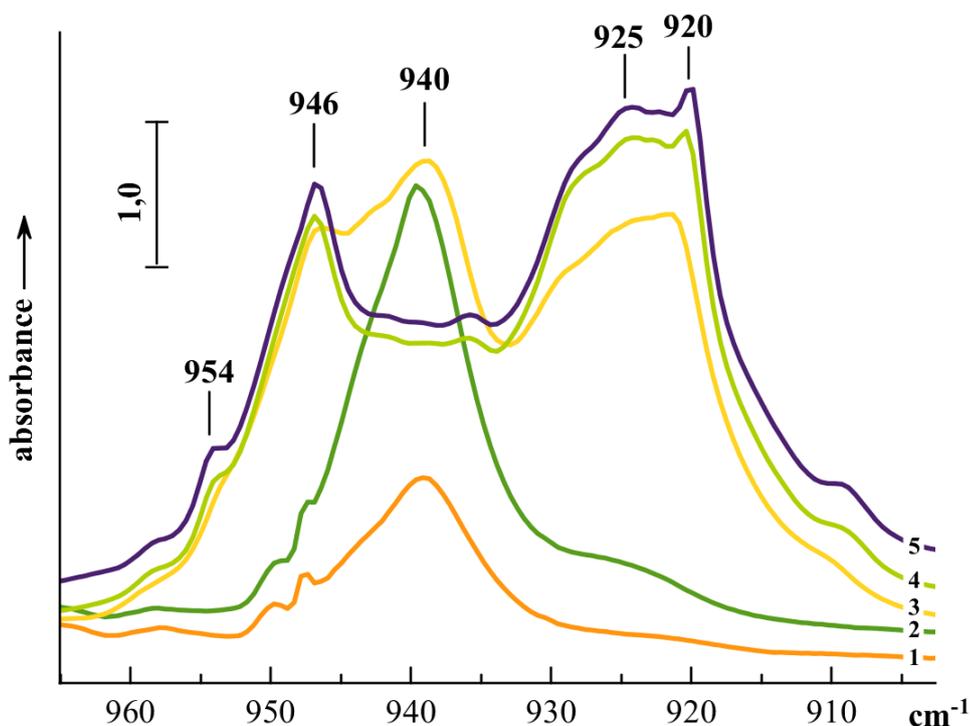


Рис.4.3. Серия спектров адсорбированного SF_6 на поверхности фожазита после напуска двойной дозы газа при 223K(1), 193K(2), 132K(3), 77K(4), 55K(5)

При большем количестве молекул в адсорбированном состоянии (рис.4.3.), после напуска второй такой же дозы SF_6 , видна схожая картина изменения спектра. Помимо увеличения общей интегральной интенсивности, наблюдается полоса 925cm^{-1} , которая скорее всего присутствовала и в прошлой серии, представленной на рис.4.2., но не была разрешена, также в спектре наблюдается полоса 954cm^{-1} .

Интерпретация изменения контура интенсивной полосы 940cm^{-1} остаётся схожей: увеличение интенсивности для (2) происходит в результате продолжения адсорбции, при дальнейшем понижении температуры полоса расщепляется, но теперь к низкочастотной компоненте можно отнести полосу 925cm^{-1} . Полосы 954cm^{-1} и 920cm^{-1} возможно относятся к резонансу между молекулами, находящимися на внешней поверхности цеолита, где резонанс проявляется острее, за счёт более плотного заполнения, как например на поверхности ZnO [23].

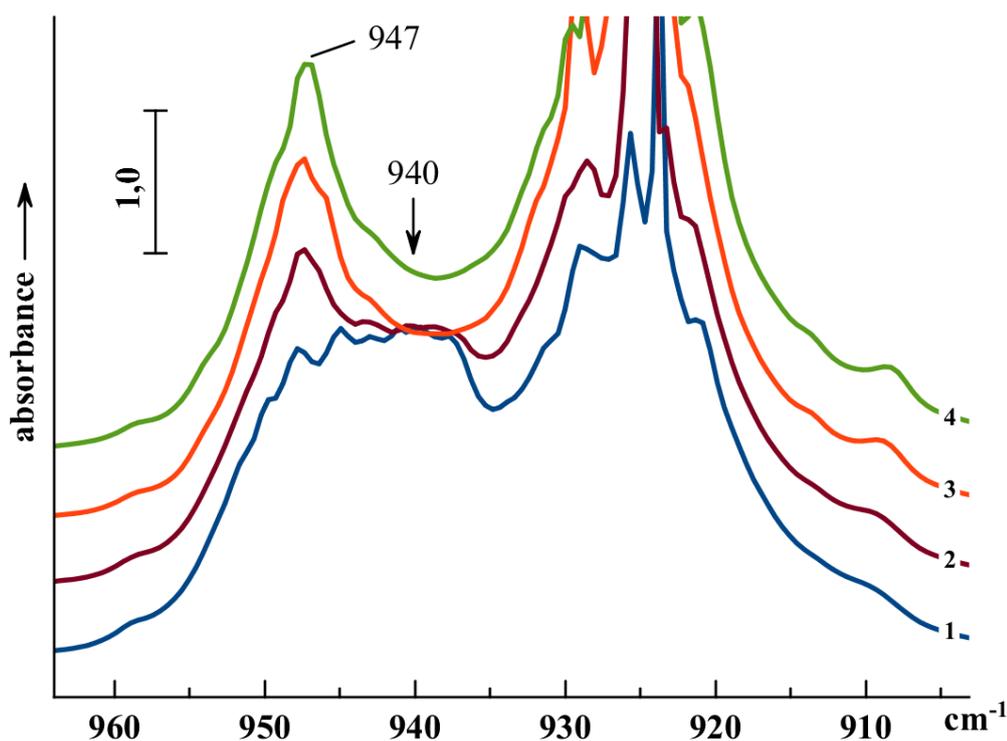


Рис.4.4. Серия спектров адсорбированного SF_6 на поверхности фожазита после напуска большой дозы газа при $133\text{K}(1)$, $123\text{K}(2)$, $113\text{K}(3)$, $77\text{K}(4)$,

При напуске большой дозы газа в кювету (рис.4.4.), поглощение адсорбированных молекул достигло поглощения 3. Но при температуре 133K (1) поглощение уменьшилось, и появилась возможность наблюдать спектры. Контур полос в спектре стал слабо информативен, в связи с работой прибора на пределе границ измерения, полоса 947cm^{-1} , с

интенсивностью равной 3 соответствовала 0.001 части прошедшего излучения. Поэтому область $920-930\text{ см}^{-1}$ следует рассматривать как одну полосу. Тем не менее можно сделать некоторые наблюдения: при 133К (1) наблюдалось поглощение в области 940 см^{-1} , которое после понижения температуры пропало. Также можно при 77К (4) наблюдать две полосы 947 см^{-1} и интенсивную полосу с центром тяжести примерно на частоте 925 см^{-1} .

Для больших покрытий поверхности (рис.4.4.) центральная полоса в области 940 см^{-1} исчезала полностью, чего не наблюдалось при меньших покрытиях. Это может означать, что изолированных молекул больше не наблюдается, и для каждой молекулы существует окружение из таких же молекул в соседних полостях. Расщепление полосы 940 см^{-1} на две компоненты свидетельствует о проявлении динамических взаимодействий для фожазита.

Адсорбция изотомера $^{34}\text{SF}_6$ на поверхности фожазита (FAU)

На том же образце исследовалась адсорбция $^{34}\text{SF}_6$, полученные спектры представлены на рис.4.5 и рис.4.6.

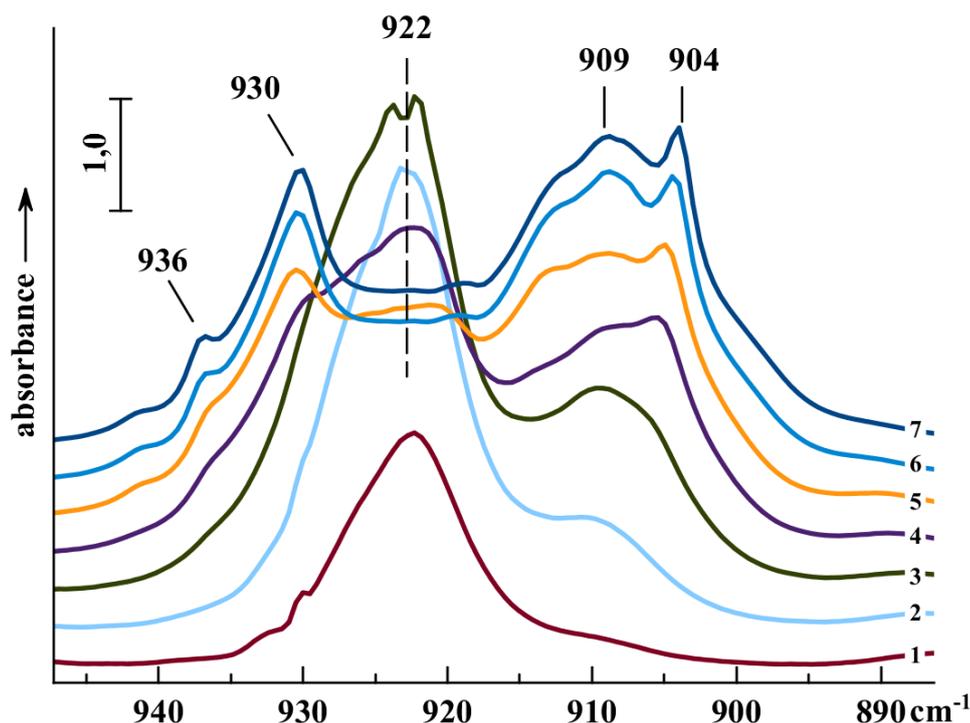


Рис.4.5. Серия спектров адсорбированного $^{34}\text{SF}_6$ на поверхности фожазита после напуска малой дозы газа при 210K(1), 190K(2), 168K(3), 144K(4), 125K(5), 77K(6), 55K(7).

Для адсорбированного изотомера $^{34}\text{SF}_6$ на рис.4.5 мы наблюдаем схожую картину изменения полос поглощения. Полосы в спектре с точностью до изотопного сдвига равного $16\text{-}18\text{cm}^{-1}$, повторяют положение частот для адсорбированного $^{32}\text{SF}_6$.

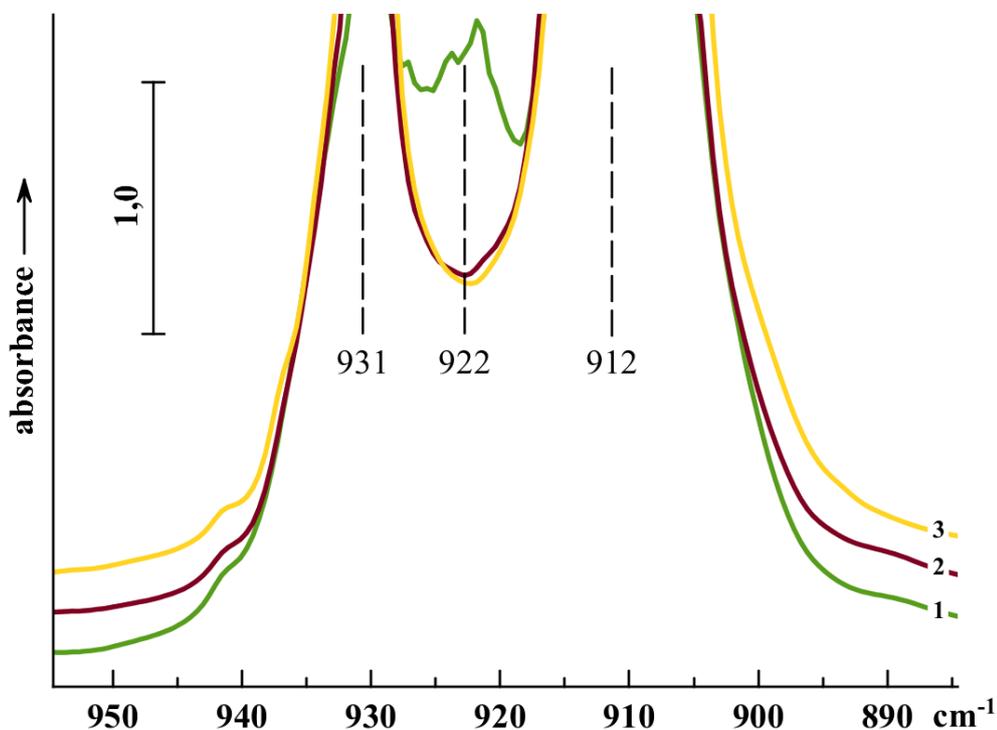


Рис.4.6. Серия спектров адсорбированного $^{34}\text{SF}_6$ на поверхности фожазита после напуска большой дозы газа 141K(1), 121K(2), 77K(3)

При больших покрытиях на рис.4.6 видно, что интенсивность полосы уходит за предельное значение измерения, но характер изменения спектра при изменении температуры виден. Мы можем наблюдать провал в области 922cm^{-1} , что говорит об уменьшении интенсивности полосы изолированных молекул. Большая интенсивность в области 931cm^{-1} и 912cm^{-1} позволяет судить о расщеплении полосы в результате динамических взаимодействий.

4.3. МСМ-41

Образец МСМ-41 был спрессован в достаточно толстую таблетку, в следствии чего довольно сильно поглощал в исследуемой области. Для образца были сняты серии спектров, при трёх разных дозах газа в кювете.

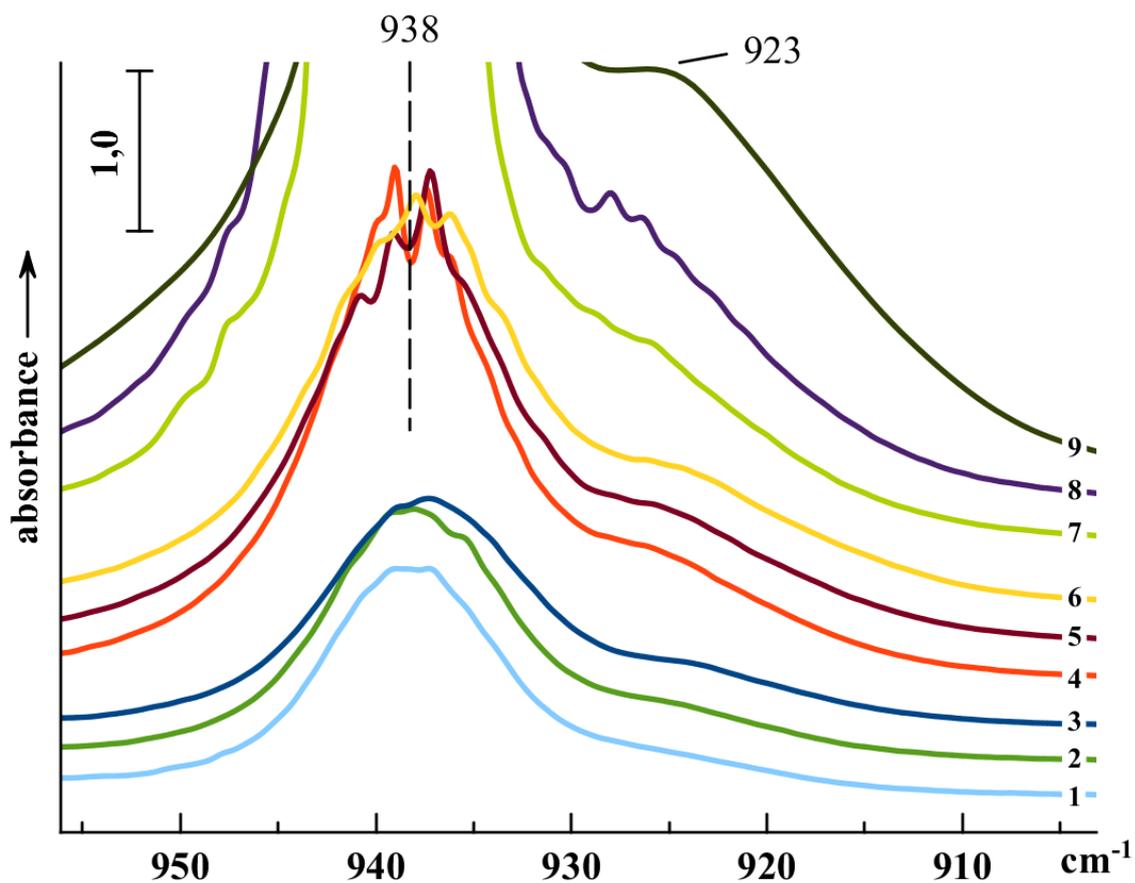


Рис.4.6. Серии спектров адсорбированного SF_6 на поверхности MCM-41 после напуска первой дозы газа 173K(1), 130K(2), 77K(3); после второй дозы 153K(4), 119K(5); 77K(6); после третьей дозы 171K(7), 153K(8), 77K(9)

Во всех трёх сериях спектров, представленных на рис.4.6., наблюдается полоса на частоте 938cm^{-1} с низкочастотным плечом в области 923cm^{-1} . Единственно что происходило при увеличении количества газа в кювете — это рост интенсивности наблюдаемой полосы. Понижение температуры также давало незначительное увеличение интенсивности.

Смещённая частота 938cm^{-1} относительно частоты колебания для газовой фазы на 9cm^{-1} вниз, свидетельствует о взаимодействии адсорбированных молекул с поверхностью. Наблюдаемое плечо по положению и интенсивности можно отнести к полосе поглощения изоотомера $^{34}SF_6$ содержащегося в газовой смеси. Отсутствие проявления динамических взаимодействий в виде расщепления полосы, можно объяснить большим размером каналов образца, в которых молекулы могут распределиться достаточно разрежено и не вступать в взаимодействие друг с другом. Как было отмечено образец получился достаточно непрозрачным в исследуемой области, что мешало наблюдать большие заполнения поверхности.

4.4. SiO₂-аэросил

На рис.4.7. представлена серия спектров поглощения молекул SF₆ адсорбированных на поверхности SiO₂, в зависимости от температуры.

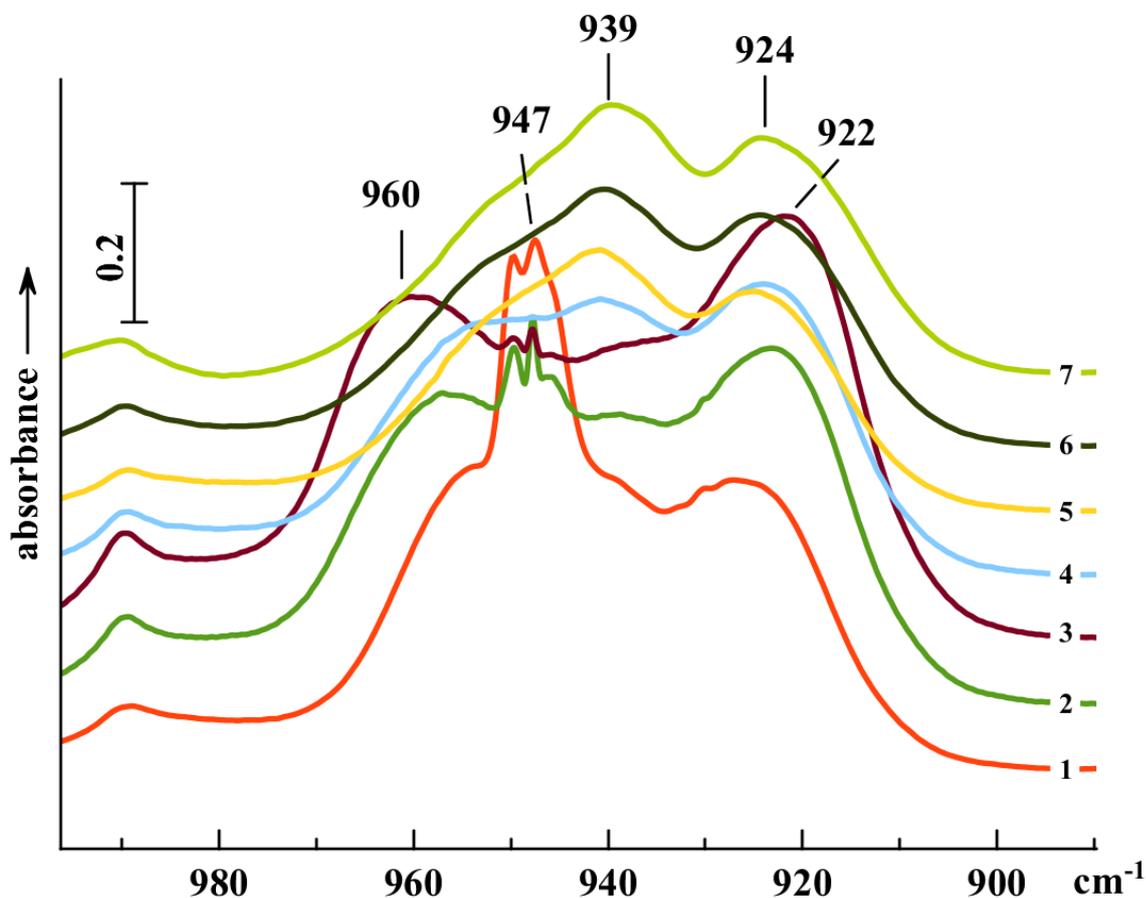


Рис.4.7. Серия спектров адсорбированного SF₆ на поверхности аэросила после напуска некоторой дозы газа 160К(1), 147К(2), 138К(3) 129К(4), 117К(5), 77К(6), 55К(7).

При температуре 160К (1) мы наблюдаем слабую полосу 955см⁻¹, которая растёт и сдвигается до частоты 960см⁻¹ при понижении температуры до 138К (3), при дальнейшем понижении температуры пропадает, но появляется полоса 939см⁻¹. Похожие изменения при тех же температурах одновременно происходят с низкочастотной полосой 924см⁻¹ частота которой понижается до 922см⁻¹, но данная полоса не пропадает при понижении температуры вплоть до 55К (7).

Пики 950см⁻¹ и 947см⁻¹ соответствуют колебанию ν_3 в газовой фазе ³²SF₆ что можно видеть на рис.4.1. Полосы, которую возможно было бы отнести к колебаниям изолированных молекул, наблюдать не удаётся, возможно она накладывается на частоту молекулы в газовой фазе, либо наблюдаемое расщепление при 160К (1) на полосы 955см⁻¹ и 924см⁻¹, говорит, что

на поверхности уже не осталось невзаимодействующих молекул. Полоса 990cm^{-1} относится к суммарному колебанию $\nu_2 + \nu_6$ [25].

Интегральная интенсивность в наблюдаемой области уменьшается при переходе от (3) к (4), в полтора раза, что говорит о уменьшении покрытия в следствии десорбции молекул, при данном понижении температуры. Уменьшение расщепления до 939cm^{-1} и 924cm^{-1} можно связать именно с уменьшением количества молекул, следовательно, уменьшением количества молекул в окружении любой адсорбированной.

Для того чтобы предотвратить десорбцию с образца во время понижения температуры, был использован способ быстрого отогрева стенок кюветы, в это время образец оставался холоднее стенок и большее количество молекул адсорбировалось на образе, что контролировалось спектрально. Пока образец не успел нагреться его быстро охлаждали до температуры жидкого азота, что позволило получить интегральную интенсивность для адсорбированных молекул в 2 раза больше, при 77K , чем в эксперименте, спектры которого представлены на рис.4.7.

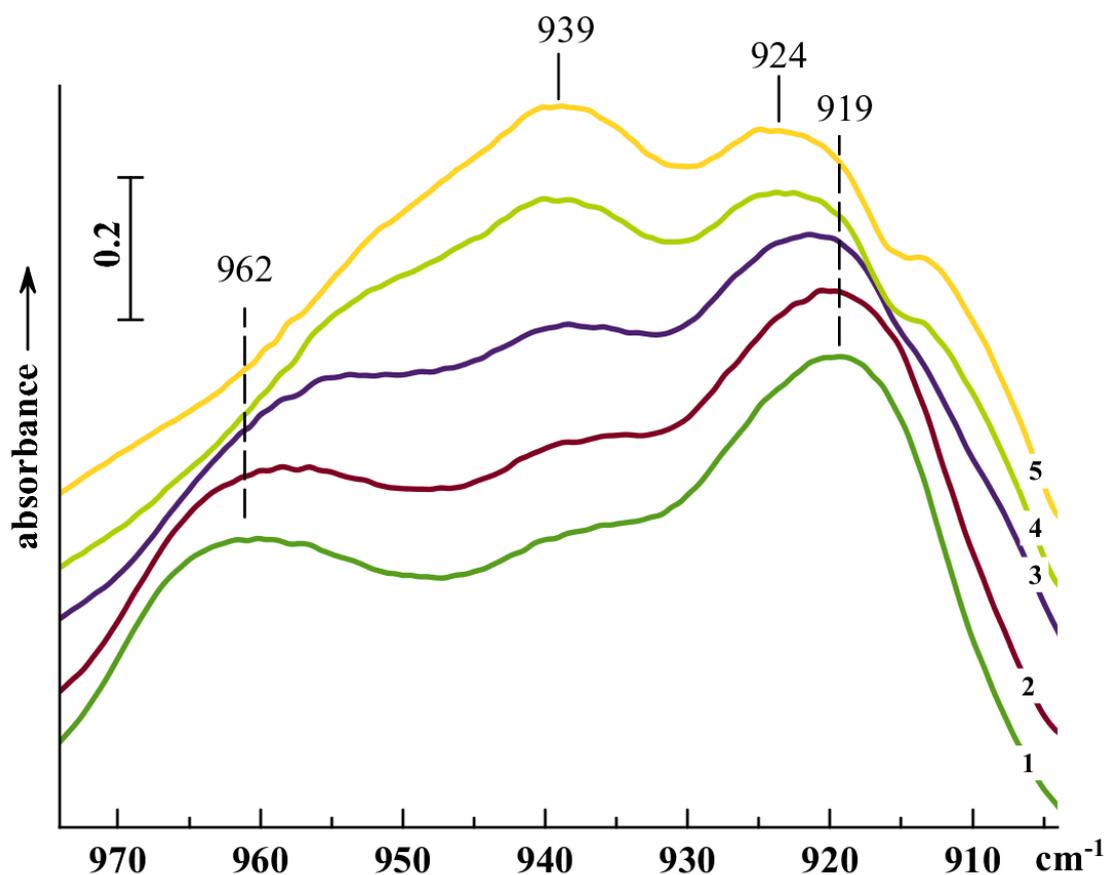


Рис.4.8. Серия спектров адсорбированного SF_6 на поверхности аэросила после напуска некоторой дозы газа 77K (1), 70K (2), 65K (3), 60K (4), 55K (5)

Для описанного выше метода адсорбции большого количества молекул, расщепление составило 43см^{-1} , что наблюдается на рис.4.8. Но при понижении температуры от 77К до 55К, происходили не совсем понятные изменения, выраженные в изменении величины расщепления, но данные изменения нельзя объяснить изменением количества адсорбированных молекул как это было сделано выше для рис.4.7, потому что интегральная интенсивность не изменяется.

Изменения, происходящие в области силинольных групп (рис.4.9.), позволяют объяснить изменения происходящие в области колебания ν_3 .

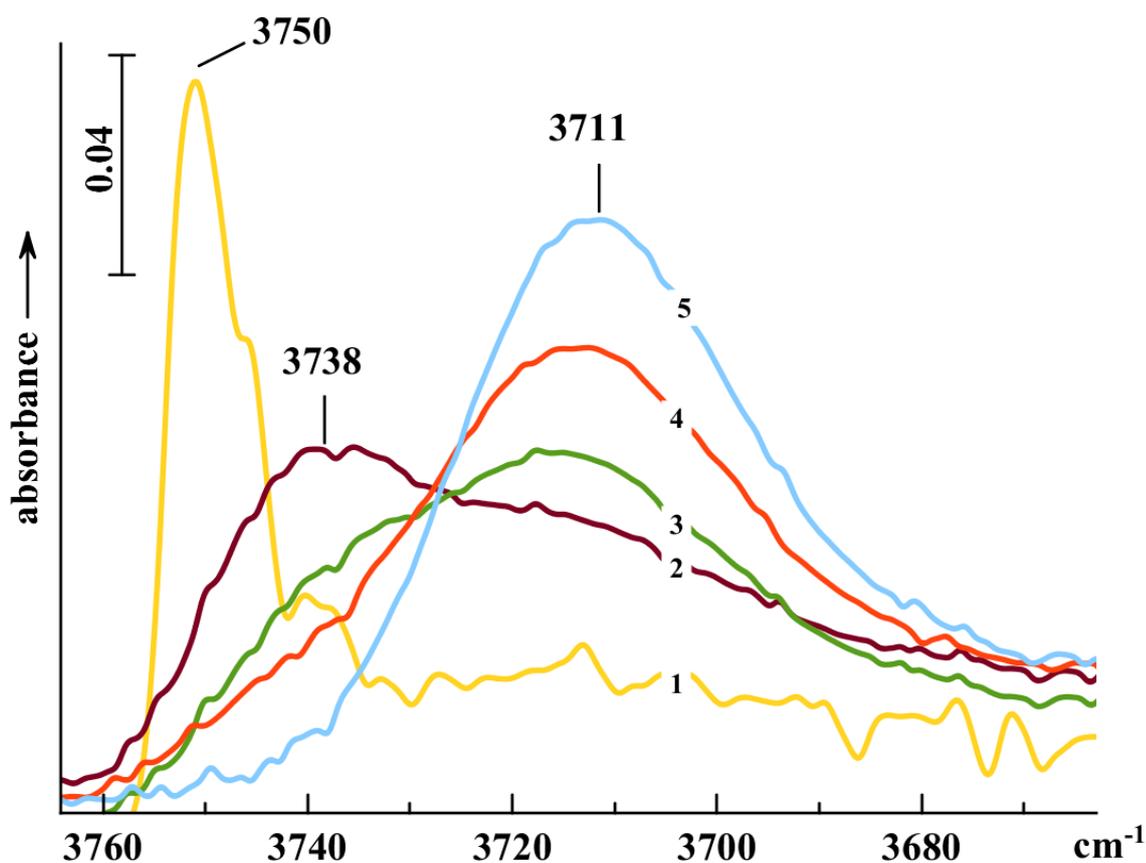


Рис.4.9. Спектр поглощения аэросила в области поглощения силинольных групп до (1) и после адсорбции SF_6 77К(2), 70К(3), 60К(4), 55К(5)

Для всех выше описанных адсорбентов адсорбция меняла частоту поглощения силинольных групп не значительно (на $10\text{-}12\text{см}^{-1}$), но адсорбция на аэросиле при температурах ниже 77К, сдвиг частоты оказался 39см^{-1} . Данное возмущение можно объяснить адсорбцией непосредственно на силинольных группах, данного адсорбента, что не наблюдалось ни для одного другого образца. Следовательно, геометрия адсорбированного слоя изменяется, что служит объяснением уменьшения расщепления в области полосы ν_3 при

понижении температуры от 77К до 55К. Для спектров, представленных на рис.4.7. в области силанольных групп сдвиг на 40см^{-1} произошёл также только при переходе к температурам от жидкого до твердого азота.

4.5. Силикалит

Порошок силикалита был помещен между пластинками CaF_2 как методом, который был описан ранее, это позволило наблюдать большие заполнения.

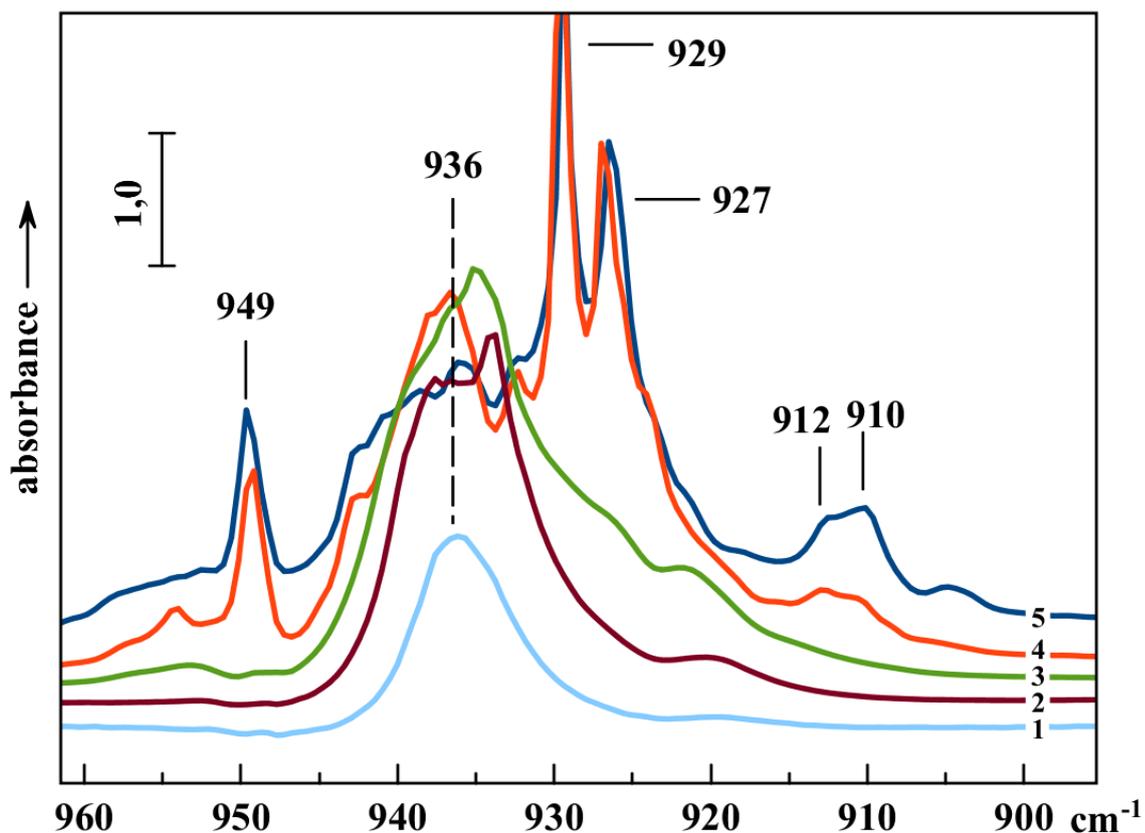


Рис.4.10. Серия спектров адсорбированного SF_6 на поверхности силикалита после напуска некоторой дозы газа 300K(1), 260K(2), 180K(3), 77K(4), 55K(5)

Для спектров адсорбированного SF_6 на рис 4.10. наблюдались одна полоса 936 см^{-1} для высоких температур. При понижении температуры происходило перетекание интенсивности из этой полосы в компоненты расщепления 949 см^{-1} , 929 см^{-1} и 927 см^{-1} . Также наблюдался рост полос на частоте 912 см^{-1} и 910 см^{-1} . Несмотря на то что полосы 929 см^{-1} и 927 см^{-1} имели интенсивность поглощения, близкую к пределу возможного измерения, контура полос воспроизводились при каждой записи спектра.

Полосу на частоте 936 см^{-1} можно отнести к поглощению изолированных молекул внутри данного адсорбента. Схожую динамику изменения спектра наблюдали в [23] и был сделан вывод, что молекулы при понижении температуры собираются в кластеры, и при достаточно близком расположении РДД взаимодействие проявляет себя в спектре именно как расщепление полосы изолированных молекул на 3 полосы. Полосы 912 см^{-1} и 910 см^{-1} отнесли к результату взаимодействия изотопных молекул $^{34}\text{SF}_6$, а именно к низкочастотной компоненте расщепления, соответствующей полосам 929 см^{-1} и 927 см^{-1} в спектре основного изотомера.

Подобное расщепление для полосы ν_3 было рассчитано для зигзагообразных цепочек CF_4 в работе [22]. Молекула CF_4 также является достаточно высокосимметричной молекулой, что могло бы говорить о похожем характере расщепления SF_6 при адсорбции в порах силикалита. Отсюда можно заключить, что проявления взаимодействий, наблюдаемые в спектре адсорбированного SF_6 связаны с адсорбцией в зигзагообразных каналах.

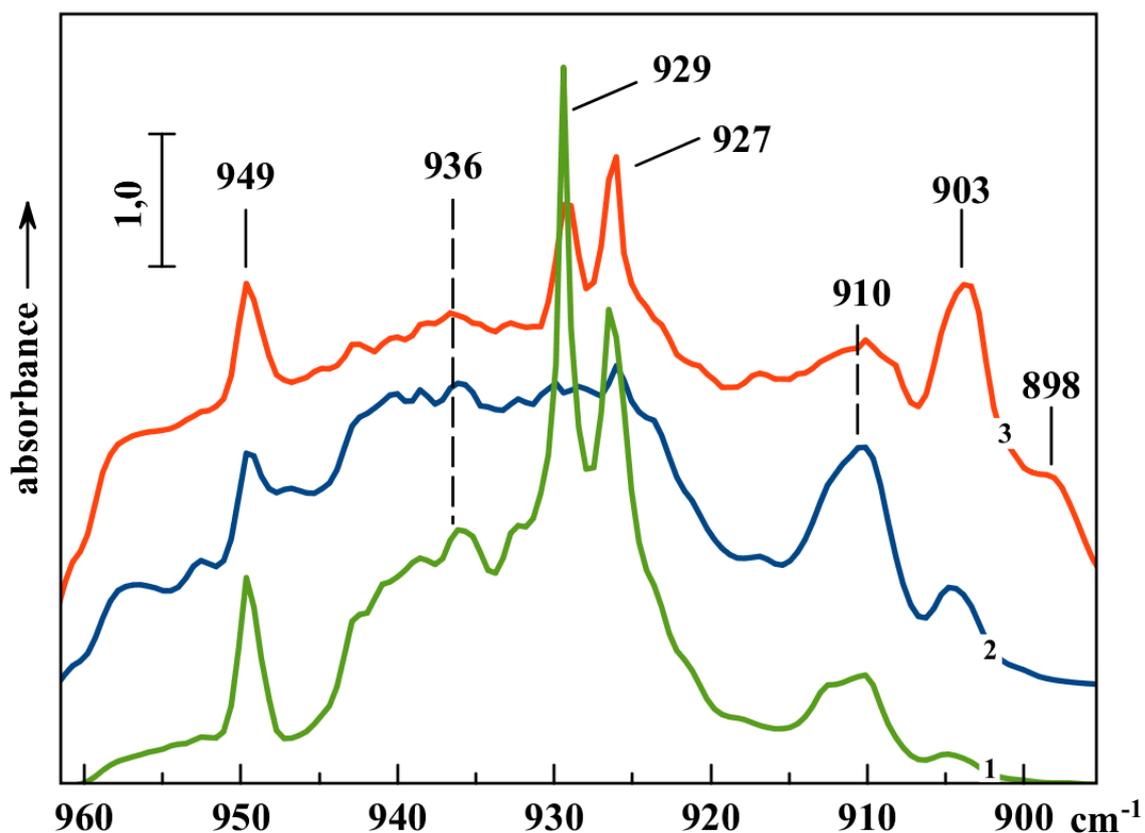


Рис.4.11. Спектры различных покрытий адсорбированного SF_6 на поверхности силикалита при 55K, покрытие возрастает по мере увеличения порядкового номера спектра.

Были проведены эксперименты с большими заполнениями (о увеличении покрытия говорится на основе данных о увеличении общей интегральной интенсивности). Для наблюдаемых изменений достаточно сложно говорить о закономерности в области выше описанных частот. Увеличение покрытия для (2) дало уменьшение полос 929 см^{-1} и 927 см^{-1} , и рост полосы 910 см^{-1} . При дальнейшем увеличении покрытия (3), эти полосы уменьшили интенсивность, а также наблюдались изменения для полос с частотами 903 см^{-1} , 898 см^{-1} проявляющиеся в виде увеличения этих полос.

Повышение общей интегральной интенсивности можно связать с увеличением адсорбированных молекул на образце, но эта интенсивность поднималась в качестве фона, что можно объяснить неравномерным распределением вновь адсорбированных молекул. Подобное наблюдалось и ранее, и связывалось с малой скоростью диффузии в данном образце (порошок зажат между пластинами CaF_2), спектры, полученные на рис.4.10 были записаны через сутки после напуска газа в кювету, и это позволило наблюдать спектры равномерно распределённых молекул. Спектры, представленные на рис.4.11. были зарегистрированы через час после каждого напуска газа. Уменьшение интенсивности полос 949 см^{-1} , 929 см^{-1} и 927 см^{-1} может говорить о уменьшении количества взаимодействующих молекул, либо о изменении геометрии слоя. Увеличение полосы 910 см^{-1} связано скорее всего с увеличением количества изотомера $^{34}\text{SF}_6$, за счёт увеличения общего количества молекул.

Появление и рост полос 903 см^{-1} , 898 см^{-1} можно объяснить появлением плёнки (рис.4.12.) на окнах кюветы, что могло добавиться в итоговые спектры. Плёнка могла появиться после отогрева образца, в этот момент десорбированные молекулы с образца могли конденсироваться на ещё не отогретых окнах кюветы, а затем приморозиться, из-за охлаждения всей кюветы. Не смотря на то что конструкция кюветы снабжена дополнительным обогревом окон по контуру, описанный выше способ образования плёнок имеет место.

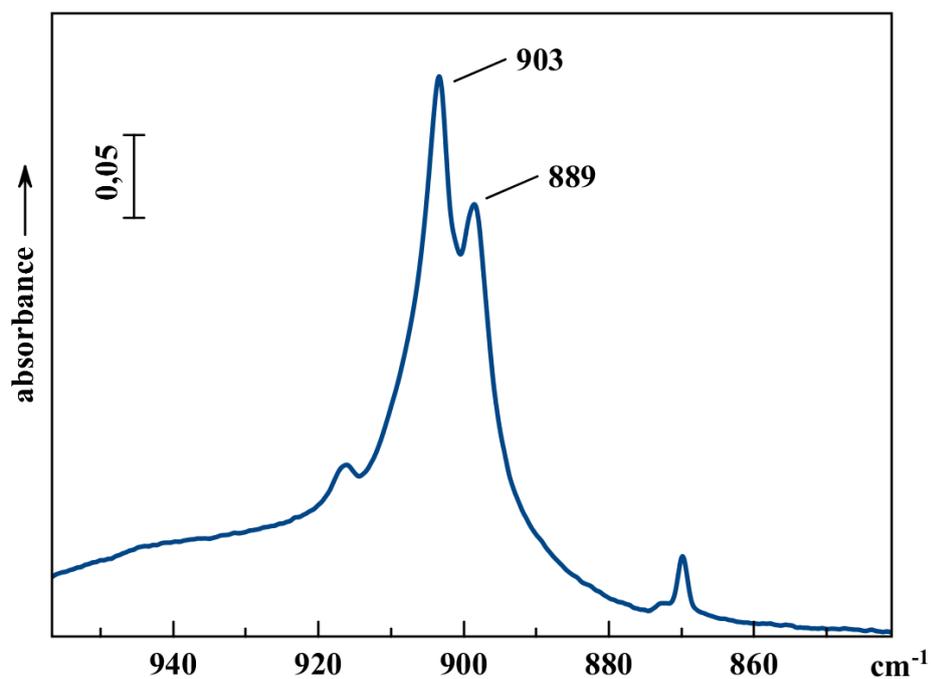


Рис.4.12. Плёнка SF₆ образовавшаяся на окнах кюветы.

4.6. Адсорбция NF₃ на ZnO

Для более точного отнесения полос в спектре адсорбированных молекул, был записан спектр газообразного NF₃ рис.4.13.

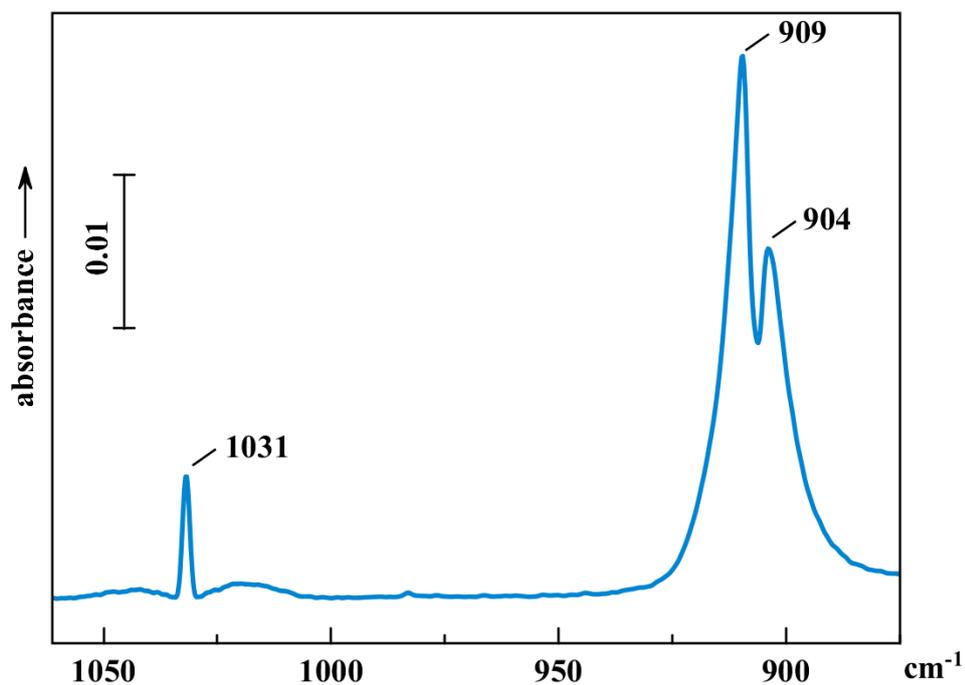


Рис.4.13. Спектр поглощения в области полос ν_2 и ν_3 газообразного NF₃ при температуре 160К.

Спектры в процессе адсорбции NF₃ на поверхности ZnO регистрировались после каждого добавления дозы газа NF₃ в объём кюветы.

При адсорбции NF_3 на поверхности ZnO (рис.4.14.) наблюдался похожий характер изменения спектра, что и для SF_6 в [23], при увеличении количества адсорбированных молекул, расщепление увеличивалось вплоть до 44cm^{-1} . Данное расщепление можно отнести проявлению латеральных взаимодействий. Сдвиг относительно частоты молекул в газовой фазе для изолированных молекул составил 8cm^{-1} , что в 5,5 раз меньше изменения спектра за счёт РДД взаимодействий.

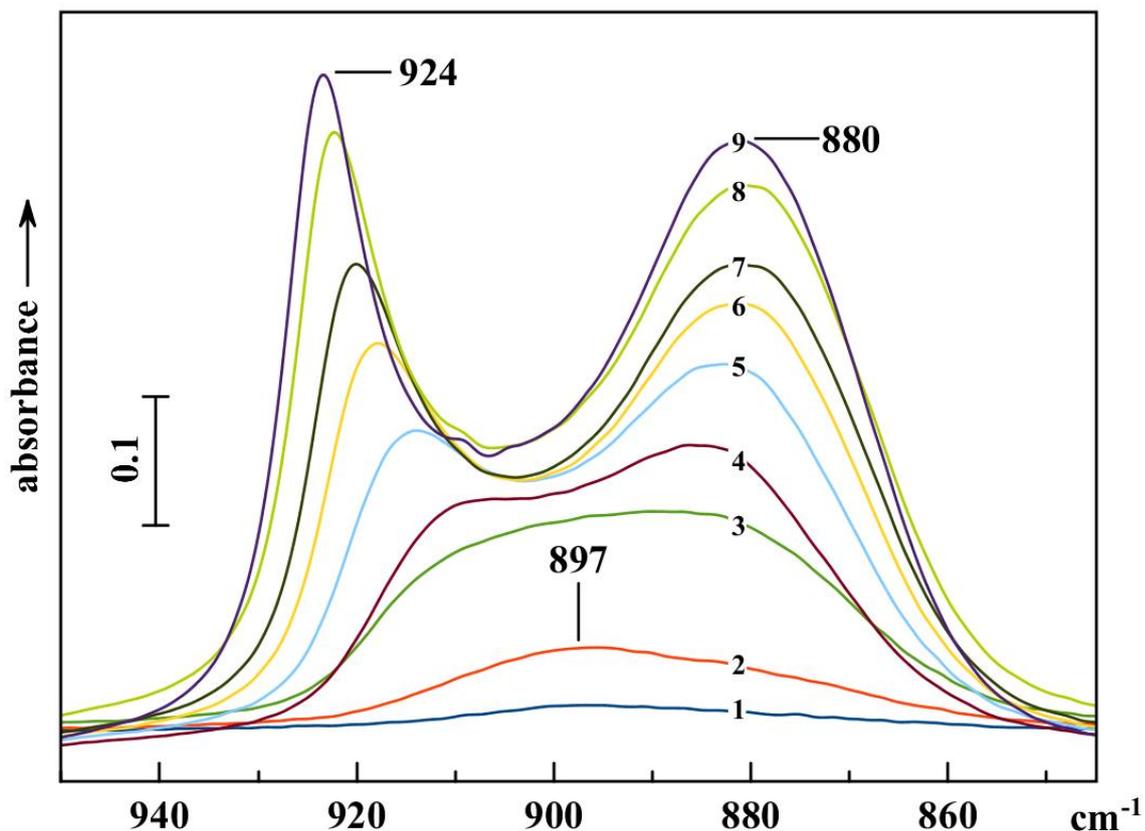


Рис.4.14. Серия спектров адсорбированного NF_3 на поверхности ZnO при 77К, при последовательном добавлении NF_3 (1-9)

4.7. Совместная адсорбция SF_6 и NF_3

Для того чтобы обнаружить проявления взаимодействий между различными молекулами, была изучена коадсорбция NF_3 с $^{34}\text{SF}_6$ на ZnO и HY -цеолите. Как молекулы NF_3 , так и SF_6 обладают чрезвычайно высокой поглощающей способностью, а частота ν_3 NF_3 (905cm^{-1} для газа) очень к частоте колебания ν_3 $^{34}\text{SF}_6$ (930cm^{-1} для газа), а спектральные полосы при РДД взаимодействиях имеют перекрывающиеся области.

Для экспериментов по совместной адсорбции сначала проводилась адсорбция SF_6 , затем образец охлаждался до 77К, полагалось, что при данной температуре адсорбированные молекулы не имели возможности десорбироваться, следовательно, количество молекул SF_6 не изменялось. После, не повышая температуру, в объём напускались последовательно дозы газообразного NF_3 .

4.7.1 ZnO

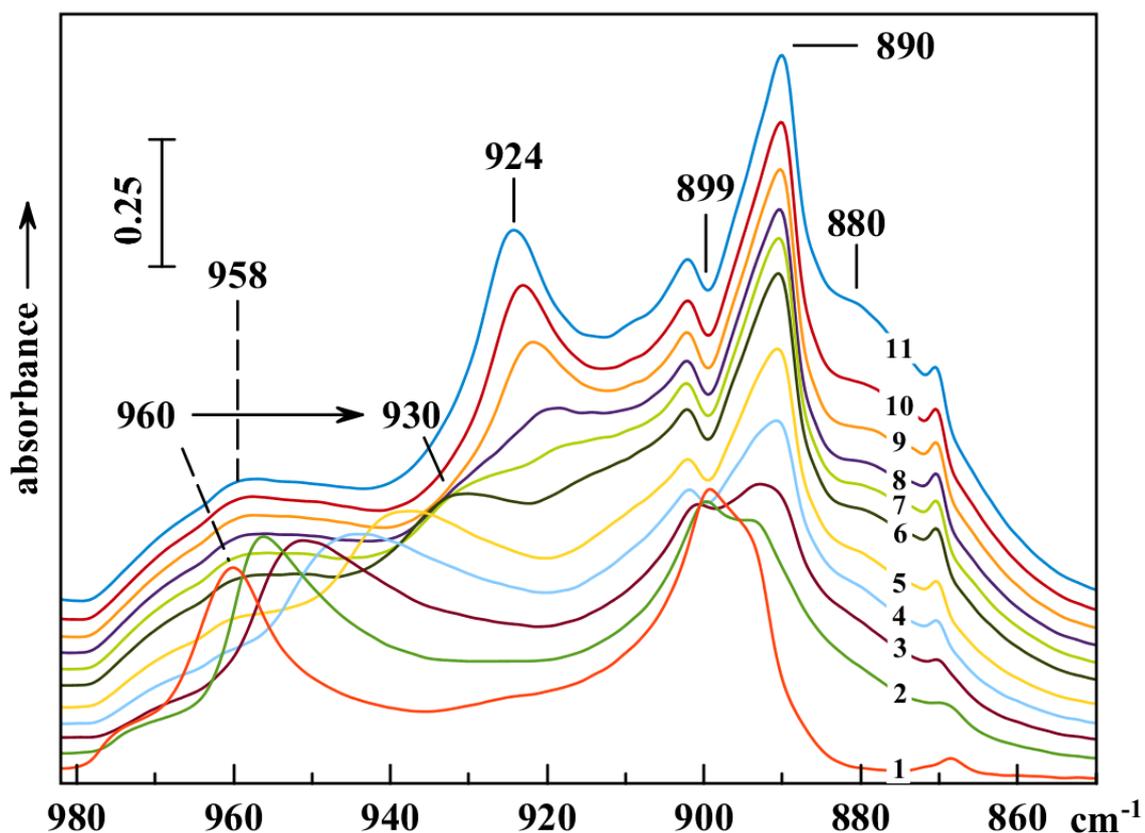


Рис.4.15. Спектр ZnO после охлаждения до 77 К с предварительно адсорбированным $^{34}SF_6$ (1) и после добавления 10 последовательных доз NF_3 вплоть до насыщения (2-11)

Как видно из рис.4.15. с увеличением количества NF_3 высокочастотная полоса преадсорбированного SF_6 960cm^{-1} начинает двигаться к более низким волновым числам до 930cm^{-1} . Низкочастотная полоса менее чувствительна к добавлению NF_3 , но также движется вниз. На высокочастотном склоне полосы 890cm^{-1} образовался провал на частоте 899cm^{-1} , совпадающий по частоте с низкочастотной компонентой расщепления для SF_6 . Второй особенностью можно отметить рост полосы в области 958cm^{-1} , при увеличении количества адсорбированных молекул NF_3 , потому что до этого наблюдаемая на этой же частоте полоса

SF_6 передвинулась вниз. Для насыщающей дозы NF_3 наблюдаются также полосы 924см^{-1} и 880см^{-1} .

Смещение высокочастотной компоненты полосы ν_3 адсорбированного SF_6 можно объяснить влиянием молекул NF_3 , которое ослабляет взаимодействие, между уже адсорбированными молекулами, возможно, приводя к изменению геометрии адсорбционного слоя, например, вытесняя из первого слоя адсорбированные молекулы SF_6 . Аномалия около 899 см^{-1} имеет форму, типичную для так называемой дырки Эванса, которая в этом случае является проявлением резонанса между колебанием молекулы NF_3 и континуумом поглощения на склоне полосы колебания ν_3 адсорбированного SF_6 . Рост полосы 958см^{-1} можно также объяснить перестроением в слое адсорбированных молекул SF_6 . Так ширина этой полосы стала больше и интенсивность переросла первоначально наблюдаемую в спектре SF_6 , то эту полосу можно также интерпретировать как результат взаимодействия молекул NF_3 и SF_6 .

После адсорбции больших доз NF_3 наблюдается рост полос в области 924см^{-1} и 880см^{-1} , подобных наблюдаемым в спектре адсорбированного NF_3 , можно объяснить РДД взаимодействием в верхних слоях, где преобладают молекулы NF_3 .

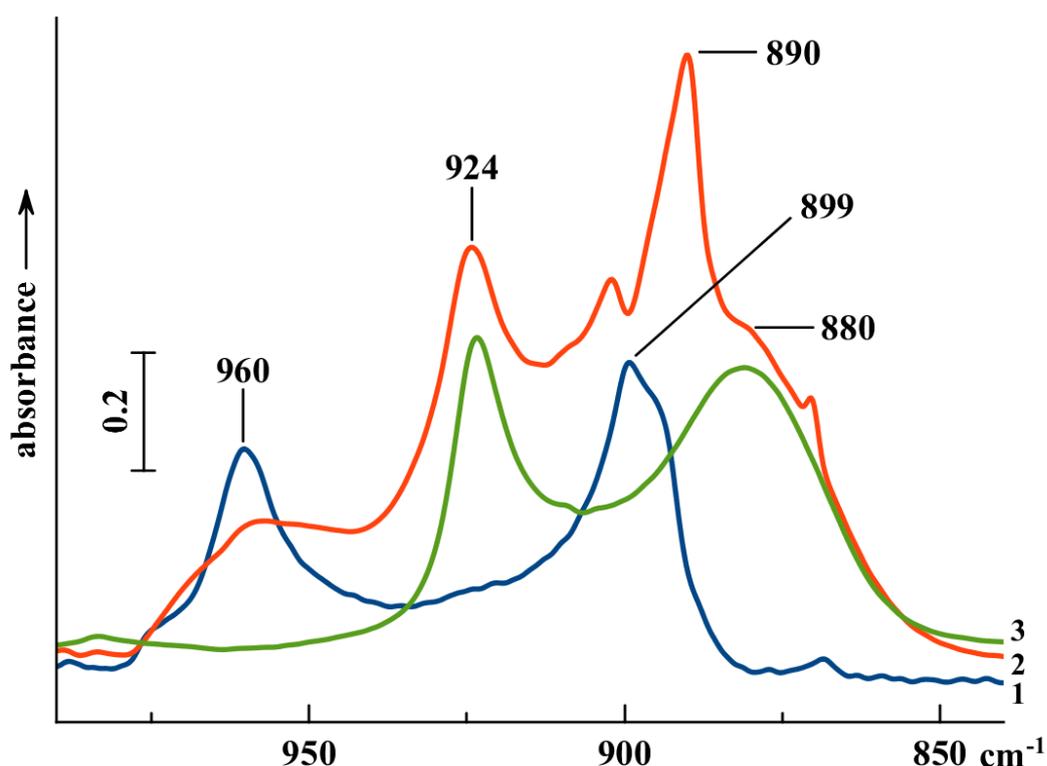


Рис.4.16. Спектр ZnO с адсорбированным $^{34}\text{SF}_6$ (1) или NF_3 (3) и после добавления насыщающей дозы NF_3 дозы для ZnO с предварительно адсорбированным $^{34}\text{SF}_6$ при 77K (2).

В результате совместной адсорбции получился спектр рис.4.16, не похожий на сумму спектров молекул, адсорбированных по отдельности. Полученные результаты можно объяснить как следствие сильного РДД взаимодействия или обмена колебательной энергии между молекулами разного состава.

4.7.2 НУ цеолит

Процедура проведения эксперимента полностью аналогична предыдущему, по адсорбции на поверхности ZnO.

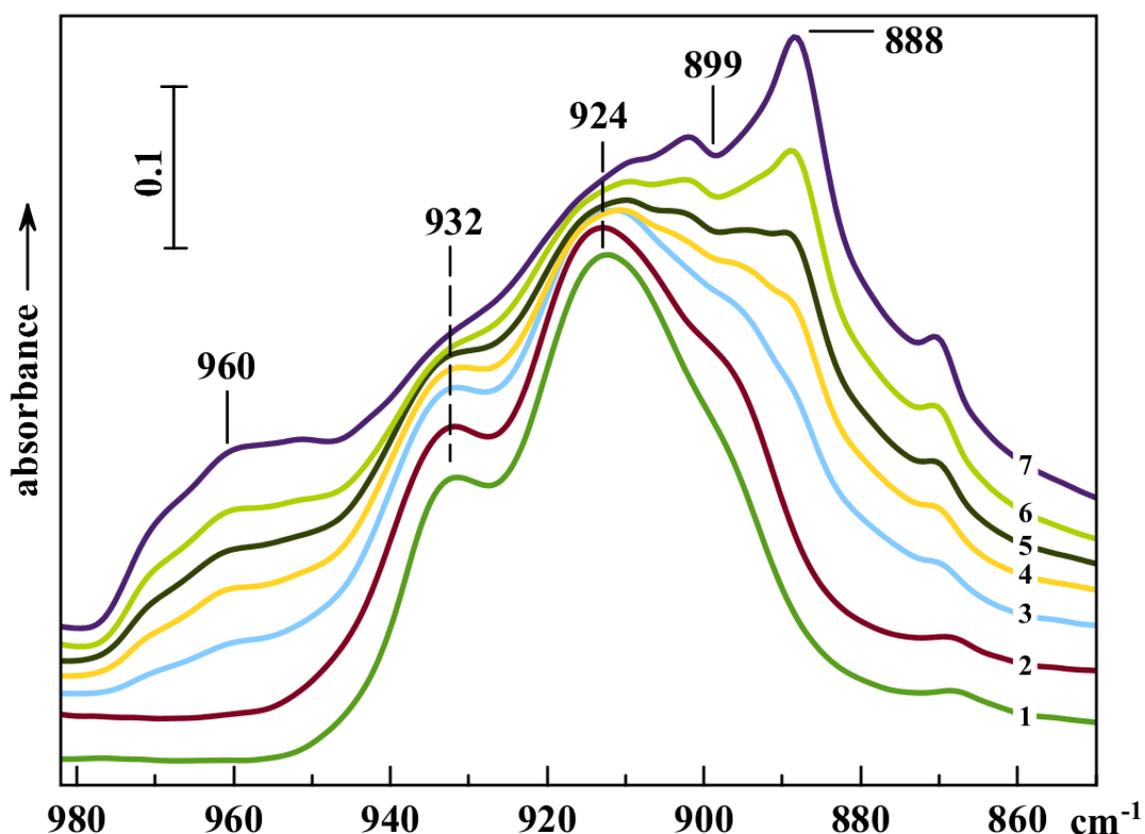


Рис.4.17. Спектр НУ-цеолита после охлаждения до 77 К с предварительно адсорбированным $^{34}\text{SF}_6$ (1) и после добавления 6 последовательных доз NF_3 вплоть до насыщения(2-7)

Для рис.4.17 наблюдали расщепление для SF_6 (1) равное 8cm^{-1} . Добавление NF_3 не меняло положение для полос SF_6 , но появлялись полосы на 888cm^{-1} и частоте 960cm^{-1} что схоже с наблюдениями, высказанными относительно рис.4.16. В данной системе также наблюдается провал в области 899cm^{-1} .

Полоса на частоте 960 см^{-1} , которая совпадает с полосой, наблюдаемой в предыдущем эксперименте, позволяет прийти к выводу, что данная полоса относится именно к взаимодействиям между NF_3 и SF_6 . Это же суждение можно приписать и к аномалии на частоте 899 см^{-1} , потому что в данном эксперименте низкочастотная компонента расщепления SF_6 не совпадает с частотой данного провала.

5. Обсуждение результатов

В табл.5.1 приведены частоты изолированных молекул и компонент расщепления в результате динамического взаимодействия для образцов, также величины максимального расщепления.

Табл. 5.1

	Изолированные молекулы, см^{-1}	Высокочастотная полоса, см^{-1}	Низкочастотная полоса, см^{-1}		Величина расщепления, см^{-1}	
FAU	940	946	925		21	
		954	920		34	
Силикалит	936	949	929	927	20	22
Аэросил	-	962	919		43	
HY-цеолит	-	932	924		8	
MCM-41	938	-	-		-	
ZnO	-	960	899		61	

В спектрах адсорбированного SF_6 на поверхности фожазита (FAU) наблюдалось расщепление полосы колебания ν_3 за счёт динамического взаимодействия, которое составило 21 см^{-1} . Причём можно выделить два вида расщепления, предположительно соответствующих адсорбции в полостях фожазита и на его внешней поверхности. Это основано на наблюдении высокочастотной полосы 954 см^{-1} в спектре, которая может соответствовать высокочастотной компоненте большего расщепления 34 см^{-1} , как это наблюдалось для слоя на аэросиле и ZnO. На рис. 4.3. при большем количестве молекул данное предположение, подтверждается

наличием в спектре адсорбированного SF₆ на фожазите для полос 954 см⁻¹ и 920 см⁻¹, той же интенсивности, это может говорить о насыщении этого адсорбированного слоя уже при напуске первой дозы SF₆.

При адсорбции на аэросиле наблюдалось наибольшее расщепление, которое составило 43 см⁻¹, подобное можно объяснить геометрией двумерного адсорбированного слоя, подобное расщепление наблюдалось для ZnO, на котором адсорбированные молекулы также могут образовывать 2D структуру.

На данном адсорбенте при адсорбции SF₆ удалось наблюдать явление сдвига высокочастотной полосы без изменения интенсивности при низких температурах от 77К до 55К. Данное явление оказалось обратимым, следовательно, его нельзя объяснить десорбцией, это может означать изменение структуры адсорбированного слоя при понижении температуры. Подобный низкотемпературный эффект наблюдался при адсорбции SF₆ на силикалите в [23], где он был объяснён за счёт образования молекулами кластеров. Однако в спектре аэросила максимальное расщепление больше при более высокой температуре.

Для других адсорбентов, исследованных в работе адсорбция меняла частоту поглощения силанольных групп не значительно (на 10-12см⁻¹), но при адсорбции на аэросиле при температурах ниже 77К, сдвиг частоты ОН достигал 39см⁻¹. Данное возмущение можно объяснить адсорбцией непосредственно на силанольных группах, данного адсорбента, что не наблюдалось ни для одного другого образца в данной работе. Следовательно, геометрия адсорбированного слоя изменяется и количество взаимодействующим молекул уменьшается, что проявляется как уменьшение расщепления в области полосы ν_3 при понижении температуры от 77К до 55К.

Для МСМ-41 удалось наблюдать изолированные адсорбированные молекулы, но расщепления наблюдать не удалось, из-за невозможности достичь достаточно больших покрытий, при которых было бы заметно влияние динамического взаимодействия.

Полосы поглощения изолированных молекул для всех образцов где они наблюдались, находились достаточно близко к частоте поглощения ν_3 газовой фазы 947см⁻¹. Это свидетельствует о слабом взаимодействии с самим адсорбентом. Сдвиг за счёт адсорбционного взаимодействия оказался в несколько раз слабее чем расщепление, которое можно объяснить влиянием резонансного динамического взаимодействия.

В табл.5.2. указаны полосы поглощения для двух изотопмеров ³²SF₆ и ³⁴SF₆, адсорбированных на поверхности фожазита(FAU)

Табл. 5.2.

	Изолированные молекулы, см ⁻¹	Высокочастотная компонента, см ⁻¹	Низкочастотная компонента, см ⁻¹	Величина расщепления, см ⁻¹
³² SF ₆	940	946	925	21
		954	920	34
³⁴ SF ₆	922	930	909	21
		936	904	32

Для ³⁴SF₆ в спектре проявляется та же самая динамика изменения полос поглощения, что и для основного изотомера ³²SF₆, притом величина расщепления совпадает. Слабая полоса в области 922см⁻¹ для рис.4.3 может соответствовать изолированным молекулам изотомера ³⁴SF₆, о чём может говорить совпадение частот с рис.4.5, также данное предположение доказывает отсутствие какой-либо полосы в области 909-904см⁻¹ на том же рис.4.5, что является полным аналогом расщепления в случае рис.4.3. Данный факт совпадения частот изолированных молекул для примесного ³⁴SF₆ с частотой изолированных молекул при адсорбции чистого ³⁴SF₆ при малых покрытиях в эксперименте (рис.4.5) говорит об отсутствии или малой роли статического взаимодействия в формировании спектра адсорбированного SF₆.

Кроме того, если предположить, что контур формируется под воздействием отличного от статического взаимодействия, то это будет означать что мы должны наблюдать расщеплённый контур полосы изотомера ³⁴SF₆ рис.4.5 на фоне спектра основного изотомера. Но на рис.4.3. этого не наблюдается, что говорит о влиянии только динамического взаимодействия.

Совместная адсорбция NF₃ и SF₆ показала, что контур спектра в области 960см⁻¹ и в области 899см⁻¹ аналогичен для двух различных адсорбентов. Это может говорить об одинаковой природе эффект или образовании ван-дер-ваальсового комплекса на поверхности адсорбента. Полосы, принадлежащие к каждой конкретной адсорбированной молекуле, проявляются как добавка её спектра к спектру, принадлежащему молекулам в комплексе.

Детальный анализ области 1400-2500см⁻¹ показал, что для данной системы наблюдать одновременных переходов не удалось, что может быть связано со слабой интенсивностью данных полос, которые не удалось выделить на фоне шума.

6. Выводы

1. Исследованы ИК спектры SF_6 , адсорбированного на нескольких модификациях SiO_2 : деалюминированный фожазит, HY-цеолит, MCM-41, силикалит-1 и аэросил. Получены температурные зависимости в интервале от 55К до 300К и зависимости от покрытия.
2. Показано что формы контуров полос поглощения адсорбированных молекул чувствительны к геометрии адсорбента, которая задаёт структуру адсорбированного слоя.
3. Применение изотопного замещения подтвердило, что сложный контур полосы ν_3 адсорбированных молекул SF_6 на поверхности деалюминированного фожазита объясняется динамическим взаимодействием.
4. Обнаружен эффект резкого изменения спектра адсорбированных молекул SF_6 на поверхности аэросила при понижении температуры от 77К до 55К, что связано с локализацией молекул на силанольных группах. При адсорбции на силикалите происходит также низкотемпературный эффект, который связан с формированием кластеров в каналах силикалита.
5. При наблюдении спектров совместной адсорбции SF_6 и NF_3 на поверхности ZnO и цеолита HY обнаружены полосы поглощения, которых нет при их отдельной адсорбции, что можно интерпретировать как результат РДД взаимодействия между этими молекулами.
6. Для проведённых экспериментов по совместной адсорбции SF_6 и NF_3 одновременных колебательных переходов наблюдать не удалось.

7. Литература

- [1] R. M. Hammaker, S. A. Francis, and R. P. Eischens, "Infrared study of intermolecular interactions for carbon monoxide chemisorbed on platinum," *Spectrochim. Acta*, vol. 21, no. 7, pp. 1295–1309, 1965.
- [2] M. Gilbert and M. Drifford, "The Raman spectra of liquid and plastic CF₄ and transition dipole–transition dipole interaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 7, p. 3205, 1977.
- [3] T. A. Beu and K. Takeuchi, "Structure and IR- spectrum calculations for small SF₆ clusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 15, pp. 6394–6413, 1995.
- [4] A. P. Burtsev, T. D. Kolomiitsova, D. A. Riabinina, and D. N. Shchepkin, "Spectroscopic study of nearest-neighbor pairs (‘ dimers ’) of solute molecules SF₆ in liquefied buffer gas .," vol. 4063, no. 1, pp. 193–197, 2000.
- [5] А.Н.Добротворская, "Проявление резонансного диполь – дипольного взаимодействия в колебательных спектрах низкотемпературных молекулярных систем," *Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*, 2011.
- [6] R. P. Eischens, S. A. Francis, and W. A. Pliskin, "The Effect of Surface Coverage on the Spectra of Chemisorbed CO," *J. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 2, pp. 194–201, 1956.
- [7] N. S. Hush and M. L. Williams, "Carbon monoxide bond length, force constant and infrared intensity variations in strong electric fields: Valence-shell calculations, with applications to properties of adsorbed and complexed CO," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 50, no. 1–3, pp. 349–368, 1974.
- [8] F. Boccuzzi, E. Borello, A. Zecchina, A. Bossi, and M. Camia, "Infrared study of ZnO surface properties. I. Hydrogen and deuterium chemisorption at room temperature," *J. Catal.*, vol. 51, no. 2, pp. 150–159, 1978.
- [9] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, and A. M. Bradshaw, "High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001): The importance of lateral interactions," *Surf. Sci.*, vol. 93, no. 2–3, pp. 431–452, 1980.
- [10] J. C. Lavalley, J. Saussey, and T. Raïs, "Infrared study of the interaction between CO and H₂ on ZnO: Mechanism and sites of formation of formyl species," *J. Mol. Catal.*, vol. 17, no. 2–3, pp. 289–298, 1982.

- [11] F. Hoffmann, "Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 3, no. 2–3, p. 107, 1983.
- [12] L. A. Denisenko, A. A. Tsyganenko, and V. N. Filimonov, "Infrared study of the interaction between adsorbed molecules in the CO/ZnO system," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 23–26, 1984.
- [13] А. А. Ц. С.М. Зверев, Л.А. Денисенко, "Спектральные проявления латеральных взаимодействий между молекулами, адсорбированными на поверхности оксидов," *Успехи фотоники*, вып. 9, сс. 96–125, 1987.
- [14] А. А. Цыганенко, "ИК-Спектроскопия поверхности оксидов," *Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук*, 2000.
- [15] G. D. Mahan and A. A. Lucas, "Collective vibrational modes of adsorbed CO," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 4, pp. 1344–1348, 1978.
- [16] M. Scheffler, "The influence of lateral interactions on the vibrational spectrum of adsorbed CO," *Surf. Sci.*, vol. 81, no. 2, pp. 562–570, 1979.
- [17] Д. Кинг, "Сдвиги частот колебаний в хемосорбированных системах, обусловленные межмолекулярным взаимодействием. Определение структуры островковых пленок СО на поверхностях (001) Pt и (111) Pt," *Физика поверхности колебательная спектроскопия адсорбатов*, Москва, Под ред. Р.Уиллиса, сс. 237–243, 1984.
- [18] G. CHIOTTI, F. BOCCUZZI, and R. SCALA, "Infrared Study of ZnO Surface Properties: CO Adsorption and CO/D₂ Interaction at 77 K," *J. Catal.*, vol. 159, pp. 150–159, 1978.
- [19] M. Gilbert, P. Nectoux, and M. Drifford, "The Raman spectrum of NF₃: Coriolis coupling and transition dipole interaction in the liquid," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 2, pp. 679–691, 1978.
- [20] T. D. Kolomiitsova, A. P. Burtsev, V. G. Fedoseev, and D. N. Shchepkin, "Manifestation of interaction of the transition dipole moments in IR spectra of low-temperature liquids and solutions in liquefied noble gases," *Chem. Phys.*, vol. 238, no. 2, pp. 315–327, 1998.

- [21] A. N. Cherevatova, V. N. Bocharov, T. D. Kolomiitsova, D. N. Shchepkin, and K. G. Tokhadze, "Study of cluster formation in low-temperature systems. Spectral manifestation of resonance dipole-dipole interactions between nondipole polyatomic molecules," *Low Temp. Phys.*, vol. 36, no. 5, pp. 439–447, 2010.
- [22] W. L. Yim, O. Byl, J. T. Yates, and J. K. Johnson, "Dimensional effects on the LO-TO splitting in CF₄: First-principles and infrared absorption studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 9, pp. 3198–3206, 2005.
- [23] A. N. Dobrotvorskaia, T. D. Kolomiitsova, S. N. Petrov, D. N. Shchepkin, K. S. Smirnov, and A. A. Tsyganenko, "Effect of resonance dipole-dipole interaction on spectra of adsorbed SF₆ molecules," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 271–279, 2015.
- [24] D. S. Andrianov, A. N. Cherevatova, T. D. Kolomiitsova, and D. N. Shchepkin, "Modeling of band shapes in the low-temperature molecular liquid spectra affected by resonance dipole-dipole interaction," *Chem. Phys.*, vol. 364, no. 1–3, pp. 69–75, 2009.
- [25] T. D. Kolomiitsova, V. A. Kondaurov, E. V. Sedelkova, and D. N. Shchepkin, "Isotope Effects in the Vibrational Spectrum of the SF₆ Molecule," *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.)*, vol. 92, no. 4, pp. 512–516, 2002.
- [26] D. Grunski *et al.*, "Influence of contaminations on the performance of thin-film silicon solar cells prepared after in situ reactor plasma cleaning," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4639–4644, 2008.
- [27] C. S. Willett and D. M. Litynski, "Power increase of N₂ uv and ir lasers by addition of SF₆," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 3, pp. 118–120, 1975.
- [28] N. Lassau, L. Chami, B. Benatsou, P. Peronneau, and A. Roche, "Dynamic contrast-enhanced ultrasonography (DCE-US) with quantification of tumor perfusion: A new diagnostic tool to evaluate the early effects of antiangiogenic treatment," *Eur. Radiol. Suppl.*, vol. 17, no. 6, pp. 89–98, 2007.
- [29] L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, and E. P. Krainov, *Vibrational spectra of polyatomic molecules*. Wiley, New York, 1974.

- [30] G. D. Stancu, N. Lang, J. Röpcke, M. Reinicke, A. Steinbach, and S. Wege, “In Situ Monitoring of Silicon Plasma Etching Using a Quantum Cascade Laser Arrangement,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 13, no. 6–7, pp. 351–360, 2007.
- [31] A. A. Smirnov, K. S.; Nikolskaya, M. A.; Tsyganenko, “Simultaneous vibrational transitions of simple molecules adsorbed on the hydroxyl groups of an SiO₂ surface,” *Opt. Spectrosc.*, vol. 62, no. 6, pp. 743–747, 1987.
- [32] V. N. Bocharov, A. P. Burtsev, E. V. Dubrovskaya, T. D. Kolomiitsova, and D. N. Shchepkin, “Observation of simultaneous $\nu_1(\text{SF}_6) + \nu_3(\text{NF}_3)$ and $\nu_2(\text{SF}_6) + \nu_3(\text{NF}_3)$ transitions enhanced by the resonance dipole-dipole interaction with the $\nu_1 + \nu_3$ and $\nu_2 + \nu_3$ states of the SF₆ molecule,” *Opt. Spectrosc.*, vol. 108, no. 4, pp. 533–543, 2010.
- [33] M. A. Babaeva, D. S. Bystrov, A. Y. Kovalgin, and A. A. Tsyganenko, “CO interaction with the surface of thermally activated CaO and MgO,” *J. Catal.*, vol. 123, no. 2, pp. 396–416, 1990.