

УДК 53.043

DOI: 10.17223/00213411/65/10/63

НЕЭКСТЕНСИВНЫЕ ВКЛАДЫ В ЭФФЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ АНСАМБЛЯ ХИМИЧЕСКИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ H_2O , ЗАКЛЮЧЕННЫХ В ПОЛОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ SiO_2 ПОР

А.А. Луговской¹, М.А. Шипуля²¹ *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия*² *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Экспериментально зафиксированы спектры поглощения молекул воды, заключенных в полостях наноразмерных кремниевых пор. Представлена интерпретация экспериментальных данных в терминах аппроксимации спектров поглощения контурами гауссовского типа. Получены экспериментальные зависимости интенсивности данных контуров от размера пор. Для интерпретации такой зависимости в случае контура, соответствующего химически невзаимодействующим частицам, использован математический аппарат аналитического описания термодинамических свойств идеального газа. Положение экстремумов экспериментальной кривой точно описано при соответствующем выборе аппроксимируемого параметра.

Ключевые слова: *водяной пар, кремниевые поры, эффективное действие, неэкстенсивные вклады, наноразмерные системы.*

В большинстве случаев наблюдаемые в ходе экспериментов явления и процессы не имеют однозначной интерпретации на молекулярном уровне. Такая ситуация связана с тем, что экспериментальные методы исследования позволяют получать только усредненные характеристики, определяющиеся суммой всех возможных микросостояний термодинамической системы. При достаточно большом количестве в исследуемой системе однотипных подсистем для аналитического исследования становится возможным применять статистические методы. В данной работе исследована зависимость среднего количества частиц в системе молекул водяного пара, находящегося в полостях кремниевых пор SiO_2 , характерный диаметр поперечного сечения которых имеет порядок нескольких нанометров. Необходимо отметить, что характерный радиус молекулы воды составляет $0.3 \cdot 10^{-9}$ м, поэтому в каждой такой поре одновременно может содержаться лишь незначительное число молекул. Однако, в силу большого числа общего количества пор в исследуемом образце материала, для аналитического описания свойств системы «водяной пар – нанопоры» возможно применять статистические методы. Рассматриваемая система содержит в себе молекулы воды различного сорта [1], способные взаимодействовать посредством образования химических связей как со стенками пор, так и между собой (посредством водородной связи), скапливаясь в кластеры различной структуры. При этом в системе присутствуют и молекулы, не участвующие ни в водородных связях между собой, ни в связях со стенками пор. С экспериментальной точки зрения отсутствие взаимодействия проявляется в том, что спектр поглощения молекул выбранного сорта находится в области частот, характерных для химически невзаимодействующей молекулы воды.

Регистрация спектров поглощения воды в нанопорах SiO_2 диаметром 2.6, 6.4, 11.8 и 50 нм была выполнена на фурье-спектрометре Bruker IFS-125M в области $4400\text{--}5500\text{ см}^{-1}$, что соответствует колебанию ($\nu+\delta$) молекулы H_2O . Для исследования было выбрано спектральное разрешение 2 см^{-1} . Температура образца в течение регистрации поддерживалась постоянной $T = (296 \pm 0.5)\text{ К}$. После коррекции базовой линии и нормировки спектров на 1 по поглощению в максимуме полоса поглощения аппроксимировалась контурами гауссовского типа, далее – модами. Типичный спектр Σ , характеризующий поглощения молекул для случая пор с характерным диаметром 11.8 нм, показан на рис. 1. Как для представленного случая, так и для всех остальных зарегистрированных спектров поглощения H_2O для каждого из указанных выше размеров нанопор SiO_2 возможно выделить четыре моды. Низкочастотная мода I с частотой 4660 см^{-1} характеризует поглощение наиболее сильно связанных молекул. Высокочастотная мода IV характеризует поглощение молекул, не участвующих в водородных связях. Подробная интерпретация физики II и III мод проведена в работе [2]. С учетом молекулярной структуры кремниевых нанопор молекулы H_2O могут взаимодействовать со стенками только посредством водородных связей. Таким образом, предполагается, что мода IV характеризует поглощение свободными молекулами.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>