

УДК 535.333

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ****¹Фадеев Ю.А., ²Салтанова Е.В.**

¹ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»
Министерства образования и науки Российской Федерации, Кемерово, e-mail: uaf49@yandex.ru;

²ГБОУ ВПО «Кемеровская государственная медицинская академия» Министерства
здравоохранения Российской Федерации, Кемерово, e-mail: pediatr@kemsma.ru

Проведен анализ взаимодействия атома с пористой поверхностью кристалла методом зеркального изображения. Вычислен потенциал электростатического взаимодействия в случае физической адсорбции. Установлено, что рассматриваемый потенциал в зависимости от расстояния изменяется нелинейно и зависит от радиуса поры и расположения заряда над ее поверхностью. В случае взаимодействия двух одинаковых молекул адсорбированных на поверхности кристалла происходит сдвиг частоты локальных колебаний адсорбированной молекулы в поле другой молекулы и расщепление частот и проявляется в смещении ИК полос валентных колебаний на несколько см⁻¹.

Ключевые слова: адсорбция, метод изображений, потенциал электростатического взаимодействия, ИК спектроскопия

**IR SPECTROSCOPIC STUDIES THE INTERACTION OF ADSORBED
MOLECULES IN THE SURFACE LAYER****¹Fadeev Y.A., ²Saltanova E.V.**

¹Kuzbass State Technical University n.a. T.F.Gorbacheva, Kemerovo, e-mail: uaf49@yandex.ru;

²Kemerovo State Medical Academy, Kemerovo, e-mail: pediatr@kemsma.ru

The article describes interaction analysis of the atom with crystal porous surface by mirror-image method. Electrostatic coupling potential in the case of physical adsorption was calculated. It is found that the potential changes non-linearly, depends of pore radius and charge location on its surface. In the case of interaction of two identical molecules, which adsorbed on crystal surface, local vibrations frequency of adsorbed molecules is shift in the other molecule and frequencies are splitting, it shows by shift of stretching vibrations IR bands on a few cm⁻¹.

Keywords: adsorption, image method, electrostatic interaction potential, IR spectroscopy

Исследования межмолекулярного взаимодействия на поверхности твердых тел включают разнообразные физические методы, такие как электронную спектроскопию, спектроскопию поверхностных поляритонов, спектроскопию комбинационного рассеяния, ИК – спектроскопию отражения и т.д. Колебательная спектроскопия достаточно широко используется при изучении межчастичного взаимодействия в конденсированных средах, включая матричную изоляцию [3, 5]. Поскольку внешнее возмущение молекул ближнего порядка оказывает непосредственное влияние на молекулу примеси, то её положение будет отражаться на колебательном спектре, что подтверждено многочисленными экспериментальными данными [6].

Цель исследования

Рассмотреть механизм взаимодействия атома с пористой поверхностью кристалла методом изображений и проявление данного вида взаимодействия в ИК спектрах.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

В работе [1] исследовалась динамика молекул на поверхности твердого тела. От-

мечалось, что энергообмен между молекулами в приповерхностном слое диэлектрика происходит в условиях резонанса, причем он значительно усиливается с возрастанием межмолекулярного взаимодействия. Взаимодействие между идентичными осцилляторами, в качестве которых выступали молекулы адсорбата, приводило к расщеплению частот характеристических колебаний. Согласно [2] инфракрасное излучение возбуждает поперечные дипольно-активные моды, при этом дипольный момент ад-молекулы экранируется дипольным моментом зеркального изображения. Изменения ближнего порядка могут происходить не только с изменением агрегатного состояния вещества, но и при фазовых переходах в кристаллах или матрицах при которых меняется кристаллическая структура [4].

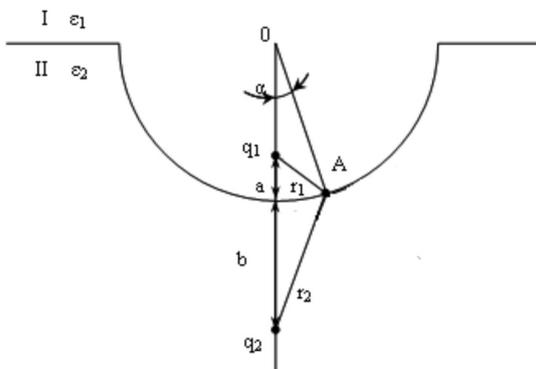
Рассмотрим взаимодействие атома с пористой поверхностью кристалла. Взаимодействие между атомом и поверхностью кристалла при физической адсорбции происходит под действием слабых межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, которые проявляются на расстояниях, значительно превышающих размеры адсорбируемых молекул. Энергия связи в этом случае со-

ставляет примерно 10 – 100 мэВ. Основные механизмы взаимодействия адсорбата с атомами поверхностного слоя кристалла – прямое, не прямое, электростатическое (диполь-дипольное) и индукционное. Рассмотрим электростатическое взаимодействие адсорбированного атома с пористой поверхностью кристалла.

Электростатическое взаимодействие атома с поверхностью твердого тела можно рассматривать с привлечением потенциала электростатического взаимодействия. Данный потенциал на границе раздела двух диэлектриков вычисляют с помощью метода зеркальных изображений. В этом методе кроме имеющегося заряда вводят дополнительный заряд – заряд-изображение. Правила построения заряда-изображения аналогичны тем, по которым строятся изображения точечных источников в оптике в системе зеркал, форма которых повторяет форму граничных поверхностей.

Тогда искомое поле в той среде, где расположен заряд, тождественно полю, созданному двумя точечными зарядами: данным зарядом и его зеркальным изображением.

В работе [7] рассмотрено вычисление потенциала электростатического поля на границе раздела двух однородных диэлектриков с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 . Среда II соответствует пористой поверхности кристалла. Заряд q_1 расположен в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 на расстоянии a от границы раздела, которая имеет вид полусферы радиуса R . Поставленная задача решается с помощью заряда-изображения $q_2 = \lambda q_1$ (λ – некоторая постоянная) помещаемого на расстоянии $b = aR/(R - 2a)$ по другую сторону от границы раздела сред, если $0 < a < R/2$. Заряд и его изображение лежат на одной радиальной прямой (рисунок).



Метод зеркальных изображений. Заряд q_1 и заряд – изображение q_2 на границе раздела двух диэлектриков

Поле на границе раздела диэлектриков ищется как суперпозиция полей двух зарядов q_1 и q_2 . Для определения величины заряда-изображения и потенциала электростатического взаимодействия накладываются граничные условия для нормальной и тангенциальной составляющих вектора напряженности электростатического поля. Нормальная составляющая на границе двух диэлектриков претерпевает разрыв и удовлетворяет условию $\epsilon_1 E_{n1} = \epsilon_2 E_{n2}$, здесь E_{n1} и E_{n2} – нормальные составляющие напряженности поля в среде I и II соответственно. Тангенциальная составляющая вектора напряженности электростатического поля при переходе из одной среды в другую не изменяется: $E_{t1} = E_{t2}$. В случае $\epsilon_1 > \epsilon_2$ потенциал электростатического поля в точке A определяется выражением:

$$\phi = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{\lambda}{r_2} \right),$$

здесь r_1 и r_2 расстояния от заряда и его изображения до точки A ,

$$\lambda = \frac{r_2^3}{r_1^3} \frac{\epsilon_{\text{отн}} - 1}{\epsilon_{\text{отн}} \frac{R+b}{R-a} - \frac{R-(R+b)\cos\alpha}{R-(R-a)\cos\alpha}},$$

$$\epsilon_{\text{отн}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$$

Итак, потенциал электростатического поля изменяется нелинейно и зависит от расположения точки A , радиуса поры и расположения заряда над поверхностью поры.

Браун О.М и др отмечают, что адсорбированный атом имеет три степени свободы, поэтому потенциальная яма в которой он движется ангармонична и возможен энергообмен между различными колебательными модами [4]. Если учитывать взаимодействие только между двумя модами, то энергия одной моды может передаваться другой моде, а избыток энергии передается фононам.

В случае прямого, непрямого, электростатического (диполь-дипольного) взаимодействия двух одинаковых молекул адсорбированных на поверхности кристалла возможно проявление двух эффектов. Происходит сдвиг частоты локальных колебаний адсорбированной молекулы в поле другой молекулы на величину

$$\Delta\omega \approx Q_0^2 \left(\frac{\partial^2 E_{\text{int}}}{\partial Q_1^2} \right)_{Q_1=Q_2=0},$$

здесь Q_0 – смещение атома подложки, Q_1 – смещение адсорбированной молекулы,

E_{int} – энергия взаимодействия адсорбированных молекул.

Второй эффект заключается в расщеплении частот: $\omega_{\pm} = \omega_0 + \Delta\omega \pm \beta$, здесь

$$\beta = Q_0^2 \left(\frac{\partial^2 E_{int}}{\partial Q_1 \partial Q_2} \right)_{Q_1=Q_2=0}.$$

При таком виде взаимодействия между соседними адсорбированными молекулами, колебательное возбуждение остается в адсорбированном слое.

Оценочные расчеты показывают, что рассмотренный вид взаимодействия между адсорбированными атомами и молекулами на пористой поверхности кристалла с учетом механизма зеркального изображения дает вклад в смещение ИК полос валентных колебаний на несколько обратных сантиметров.

Список литературы

1. Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П. Колебательная спектроскопия адсорбатов. // УФН. – 1989. – Т. 158, вып. 3. – С. 421–450.
2. Невзоров Б.П., Салтанова Е.В., Фадеев Ю.А. Спектральное проявление диффузии примесных атомов в криогенной матрице инертных газов. // Вестник КемГУ. – 2015. – Т. 62, № 1 (61). – С. 167–169.
3. Смирнов Б.М. Кристаллы инертных газов с примесями. // УФН. – 1978. – Т. 125, вып. 2. – С. 331–349.
4. Фадеев Ю.А. Колебательная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий и структурно-динамической микрогетерогенности конденсированных сред: Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург, 2001. – 46 с.
5. Фадеев Ю.А., Кузнецов В.П., Салтанова Е.В. Спектроскопическое изучение молекулярных нанокластеров в условиях аргоновой криоматричной изоляции. // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4 (5). – С. 30–33.
6. Фадеев Ю.А., Салтанова Е.В. Изучение распространения упругих поверхностных волн в условиях близких к резонансу. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 66–69.
7. Фадеев Ю.А., Салтанова Е.В. Изучение взаимодействия простых молекул с пористой поверхностью твердого тела с учетом анизотропной среды // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 336–338.