

УДК 539.67:621.315.592

## О МЕХАНИЗМЕ АКУСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ГИДРОКСИЛИРОВАННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Б. С. Лунин, С. Н. Торбин

*(кафедра физической химии)*

**Экспериментально исследованы диссипативные процессы, протекающие в гидрокселированном поверхностном слое кварцевого стекла. Установлено присутствие воды, химически сорбированной в микропорах поверхности. Наибольший вклад в диссипативный процесс вносят молекулы воды, связанные с кремнием координационной связью.**

Высокодобротные механические резонаторы из кварцевого стекла находят применение в ряде современных приборов (резонаторы вибрационных гироскопов, тестовые массы гравитационных антенн и т.д.). Характеристики этих приборов определяются, как правило, акустическими параметрами резонаторов. В свою очередь характеристики резонаторов и их стабильность зависят не только от материала резонаторов и их конструкции, но и от состояния их поверхности. Присутствие на поверхности сорбированной влаги может существенно ухудшить акустические параметры.

Взаимодействие молекул воды с поверхностью кварцевого стекла и кремнезема было предметом исследования многих авторов. На сегодняшний день имеются многочисленные данные по структуре и энергетике адсорбционных комплексов воды на кремнеземе, полученные с помощью как инструментальных, так и расчетных методов [1–6]. В работе [7] обнаружено, что поверхность полированного кварцевого стекла имеет ультрапористую структуру, которая способна не только физически, но и активированно адсорбировать воду в ультрапоры. Однако вопрос о вкладе в поверхностные диссипативные процессы различных адсорбционных форм воды, имеющих на поверхности кварцевого стекла, на текущий момент открыт, и его изучение представляет значительный интерес. В наших предыдущих работах [8, 9] было показано, что химически сорбированная на поверхности вода снижает добротность резонаторов. Однако эти эксперименты проводили при комнатной температуре, на одной (основной) моде колебаний механического резонатора, что не позволило судить о механизме наблюдаемого диссипативного процесса. Понимание этого механизма позволит улучшить параметры резонаторов и стабильность этих параметров. Кроме того, акустические характеристики резонаторов очень чувствительны к особенностям структуры поверхности, и исследование процесса рассеяния энергии колебаний гидратным поверхностным покровом позволит получить дополнительную информацию о взаимодействии гидроксильных групп с кремний-кислородным каркасом.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по влиянию гидратного покрова на добротность резонатора из кварцевого стекла. Измерения проводили на двух частотах в диапазоне температур  $-40...+200^{\circ}$ .

Эксперименты проводили с высокодобротным полусферическим резонатором, предоставленным научно-производственным предприятием «Медикон» (г. Миасс). Такой резонатор имеет высокое соотношение поверхность/объем, что делает его очень удобным для исследования поверхностных диссипативных процессов. Конструкция такого резонатора и метод измерения добротности описаны в работе [10], где акустические характеристики полусферического резонатора исследовались при температуре  $-80...+300^{\circ}$  на низшей моде колебаний. Предварительно с резонатора химическим путем был удален дефектный поверхностный слой, возникающий при механической обработке кварцевого стекла.

Цель настоящей работы состояла в определении энергии активации процессов, приводящих к рассеянию энергии упругих колебаний в гидратном покрове. Определение энергии активации такого процесса требует проведения акустических измерений в достаточно широком температурном диапазоне по крайней мере на двух частотах [11]. Поэтому в наших экспериментах измерения проводили как на 2-й (основной) моде колебаний полусферического резонатора на частоте  $\sim 8,4$  кГц, так и на 3-й моде колебаний на частоте  $\sim 17$  кГц. Для удаления сорбированной поверхностью воды предварительно проводили прогрев резонатора в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) при температуре  $300^{\circ}$  в течение 1 ч. Затем резонатор охлаждали в вакууме до комнатной температуры, одновременно измеряли зависимость его добротности от температуры ( $Q(t)$ ). После этого в камеру напускали водяной пар при давлении 7,7 мм рт. ст. Кинетические данные, приведенные в [8, 9], показывают, что экспозиция резонатора в парах воды приводит к формированию гидратного покрова с характерным временем гидратации около 20 мин. Присутствие на поверхности кварцевого стекла такого гидратного покрова существенно ухудшает акустические характеристики резонатора. В данных экспериментах время экспозиции резонатора в парах воды составляло 45 мин. За это время гидратный покров полностью формируется и падение акустических параметров резонатора хорошо воспроизводится от опыта к опыту. Мы также не обнаружили существенных отличий в результатах обработки резонатора в парах воды при увеличении времени выдержки до 18 ч, что подтверждает правильность сделанных

ранее выводов. После экспозиции водяной пар откачивали. Измерение акустических характеристик резонатора непосредственно после откачки водяного пара показывает медленное снижение акустических потерь в течение примерно 30 мин (рис. 1). Мы связываем этот процесс с десорбцией с поверхности физически сорбированной воды. Затем добротность резонатора становится постоянной, но меньшей, чем до проведенной обработки, что указывает на наличие на поверхности химически сорбированных гидроксильных групп.

В качестве меры поверхностных потерь, вносимых этими оставшимися гидроксильными группами, была выбрана величина

$$L(t) = Q_v(t)^{-1} - Q(t)^{-1}, \quad (1)$$

где  $Q_v(t)$  – добротность резонатора после выдержки в среде водяного пара и откачки в течение 1 ч при температуре  $t$ ;  $Q(t)$  – добротность резонатора до этой обработки при той же температуре.

На рис. 2 показаны зависимости  $L(t)$ , измеренные при двух частотах. На этих зависимостях можно выделить несколько пиков внутреннего трения, на рис. 2 они обозначены как  $a, b, c, d$  для 2-й моды колебаний и  $a', b', c', d'$  – для 3-й моды. Присутствие этих пиков описывается зинеровской моделью неупругого твердого тела [11]. Каждый такой пик внутреннего трения соответствует протеканию определенных диссипативных процессов. Для нахождения энергий активации этих процессов с целью их последующей идентификации необходимо определить величину температурного сдвига максимумов пиков при изменении частоты колебаний. Для определения температур максимумов  $T_{m2}, T_{m3}$  на частотах  $F_{m2}, F_{m3}$ , соответствующих их максимумам для 2-й и 3-й колебательных мод, экспериментальные данные аппроксимировали гауссовыми функциями. Полученные данные приведены в таблице, там же указаны рассчитанные значения энергии активации процессов, рассчитанные для каждого пика внутреннего трения.

Мы полагаем, что пики внутреннего трения  $a$  и  $b$  соответствуют десорбционным процессам, протекающим на

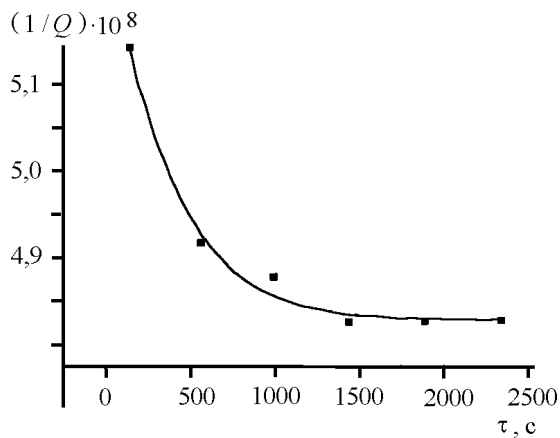


Рис. 1. Уменьшение акустических потерь в резонаторе при вакуумировании вследствие дегидратации поверхности

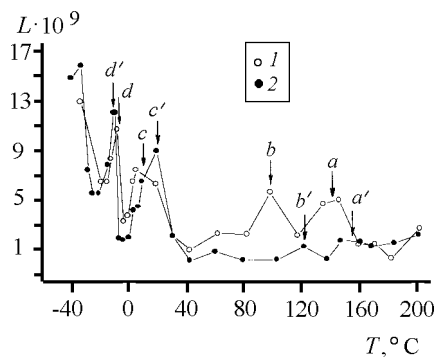


Рис. 2. Температурная зависимость акустических потерь в поверхностном гидратированном слое (1–2-я мода колебаний; 2 – 3-я мода колебаний)

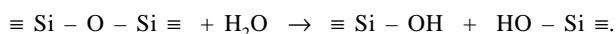
поверхности (таблица). Судя по небольшой величине энергии активации процесса  $b$  (9,5 ккал/моль), можно предполагать, что в этом случае происходит механически инициированный разрыв водородной связи  $\equiv SiOH...OH_2$  [4].

Пики	$T_{m2}, K$	$T_{m3}, K$	$F_{m2}, Гц$	$F_{m3}, Гц$	$E_a$ , ккал/моль
$a$	411,3	429,6	8438,5	17647,9	14,2
$b$	372	394,8	8415,6	17605,2	9,5
$c$	284,8	289,6	8437,1	17476,5	24,8
$d$	264,1	262,5	8352,6	17443,2	–

Процесс десорбции, соответствующий пику  $a$  внутреннего трения, имеет более высокую энергию активации. По нашему мнению, таким процессом может быть десорбция молекул воды, химически сорбированной в микропорах поверхности. Наличие таких микропор диаметром порядка 4 нм на поверхности полированного кварцевого стекла было установлено в работе [7]. Такие микропоры могут быть образованы сочленением поверхностных кремний-кислородных тетраэдров. Энергия адсорбции в микропорах выше по сравнению с энергией адсорбции на открытой поверхности. Это усиление адсорбционного потенциала зависит от соотношения диаметров микропор и молекул адсорбата. Принимая размер молекул воды равным 2,7 нм, получаем соотношение диаметров около 1,5. По оценке, приведенной в [12], при таком соотношении диаметров адсорбционный потенциал увеличивается примерно на 70%, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными.

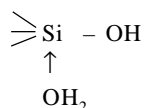
Наиболее высокую энергию активации имеет процесс, соответствующий пику внутреннего трения  $c$ . Само расположение этого пика на температурной оси говорит о том, что константа скорости этого процесса выше, чем для других процессов, поэтому данный процесс не может быть процессом десорбции. Мы считаем, что этот процесс связан с механически инициированным процессом гидролиза кварцевого стекла, который протекает одновременно с десорбцией воды. Можно указать несколько возможных каналов этого процесса.

а) Механически инициированный гидролитический разрыв связи:



Протекание такой реакции обсуждали в [13], где процесс гидролиза поверхности кварцевого стекла на глубину 2–4 мкм исследовали методом ИК-спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения. Определенная в [13] энергия активации процесса гидролиза составила  $21 \pm 2$  ккал/моль, что близко к найденной нами величине.

б) Возникновение на поверхности кварцевого стекла (а также в микротрещинах и микропорах поверхности) адсорбционных комплексов с координационной связью [4]:



Рассчитанная в [4] энергия этой связи (28,4 ккал/моль) отражает существенно большую прочность координационной связи по сравнению с водородной и также согласуется с нашими экспериментальными результатами. Разрушение таких адсорбционных комплексов происходит при  $\sim 200^\circ$ . В наших опытах наблюдалось полное восстановление акустических характеристик полусферического резонатора после часового прогрева в вакууме при  $300^\circ$ .

По нашему мнению, наблюдаемый процесс связан скорее всего с преимущественным протеканием процесса *b*.

Что касается пика *d*, то его поведение является аномальным по сравнению с другими наблюдаемыми пиками внутреннего трения: при увеличении частоты колеба-

ний его максимум сдвигается в сторону более низких температур.

Такое поведение свидетельствует о неаррениусовском характере процесса. По нашему мнению, этот процесс является механически инициированным фазовым переходом вода–лед в водяных кластерах на поверхности резонатора.

Приведенные данные показывают, что с практической точки зрения для большинства приборов, использующих в качестве чувствительных элементов высокочастотные резонаторы и работающих при температурах, близких к комнатной, наиболее существенным является пик *c*.

Для устранения акустических потерь в этой температурной области целесообразно проводить термообработку резонатора в вакууме уже после сборки прибора, так как даже кратковременное пребывание резонатора на воздухе приводит к гидроксигированию его поверхности. Этот процесс, вероятно, можно замедлить, проводя обработку поверхности парами других веществ для придания ей гидрофобных свойств. В результате такой обработки процесс гидролиза существенно замедляется, но вместе с тем такое покрытие может стать причиной снижения добротности. Возможными гидрофобизирующими агентами могут быть спирты, окись углерода и т.п.

В этих экспериментах исследовали резонатор с шлифованной поверхностью, которая подвергалась химической очистке, в то время как в предыдущих экспериментах, описанных в [8, 9], использовали резонатор с полированной поверхностью. Хорошее согласование результатов позволяет предполагать, что описанные процессы будут иметь место и для других типов поверхностей, включая поверхность оптических волокон.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. // Коллоид. жур. 1936. **2**. С. 17.
2. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М., 1972.
3. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., 1969.
4. Горлов Ю.И., Головатый В.Г., Конопля М.М., Чуйко А.А. // Теорет. эксперим. хим. 1980. **18**. С. 202.
5. Лыгин В.И., Магомедбеков Х.Г., Лыгина И.А. // Жур. структур. хим. 1981. **22**. С. 156.
6. Стрелко В.В. // Адсорбция и адсорбенты. 1974. №2. С. 65.
7. Буркат Т.М., Добычин Д.П., Пак В.Н., Пальтиель Л.Р., Толмачев В.А. // Физика и химия стекла. 1990. **16**. С. 69.
8. Lunin B.S., Torbin S.N., Smirnov V.N. // XVIII International Congress on Glass, July 5–10, 1998, San Francisco, Proc. D003-007.
9. Данчевская М.Н., Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 309.
10. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 93.
11. Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М., 1969.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М., 1984. С. 220.
13. Бернштейн В.А., Никитин В.В., Новиков С.Н., Шамрей Л.М. // Краткие тезисы III Всесоюзной научно-технической конференции по кварцевому стеклу, 16–18 апреля 1973. С. 83.

Поступила в редакцию 01.12.00