

## УШИРЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ АДСОРБЦИИ И КОНДЕНСАЦИИ В НАНОПОРАХ

В. Г. Аракчеев, В. Н. Баграташвили<sup>\*)</sup>, А. А. Валеев,  
В. Б. Морозов, А. Н. Оленин, В. К. Попов<sup>\*)</sup>, В. Г. Тункин  
(Международный учебно-научный лазерный центр МГУ)

E-mail: arakcheev\_v@mail.ru

Представлены результаты измерений КАРС-спектров Q-полосы колебательного перехода моды  $\nu_1$  с частотой  $1388 \text{ см}^{-1}$  двуокиси углерода, заполняющей образец из нанопористого стекла. Спектры измерялись при комнатной температуре ( $20.5^\circ \text{C}$ ). Измерения проводились в кювете с газом, сжимаемым вплоть до давления насыщения  $P_{\text{sat}}$ . При увеличении давления выше  $0.8P_{\text{sat}}$  в КАРС-спектрах помимо основной линии, обусловленной молекулами газовой фазы, появляется компонента, обусловленная вкладом молекул, находящихся внутри пор и адсорбированных на их стенках. Моделирование спектров, проведенное с учетом интерференции этих двух вкладов, позволяет оценить уширение колебательных молекулярных спектров в адсорбированном слое. Ширина спектра «адсорбционного» вклада заметно (примерно вдвое) превосходит ширину спектров, измеренных в свободном объеме жидкости. При давлениях выше  $0.94P_{\text{sat}}$  спектральная ширина, соответствующая молекулам внутри пор, падает до значений, близких к измеренному в свободном объеме жидкости, что соответствует переходу молекул в порах к конденсированному состоянию.

Последние полтора десятилетия интерес к нанопористым структурам постоянно растет и расширяется диапазон их применения [1, 2]. В настоящее время нанопористые структуры используются для целого ряда технологических и научных приложений, связанных с катализом [3], ионообменом, синтезом, сепарацией и изоляцией молекул; на основе твердых объемных нанопористых структур создаются биоимплантанты, биосенсоры [4], фотонные кристаллы [5]. Особое место среди твердых нанопористых материалов занимают нанопористые стекла (НС), характеризующиеся высокими прочностью и химической стабильностью, а также возможностью реализации широкого диапазона диаметров пор и имеющие высокие значения пористости (20–60%) и площади внутренней поверхности пор (до  $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Прозрачность НС делает этот класс материалов оптимальным для диагностики методами нелинейной оптики [6–8].

Применение твердых нанопористых структур связано с заполнением пор одним или несколькими веществами-наполнителями. Условия наногомогенности и эффективного контакта со стенками пор обуславливают существенные особенности состояния вещества-наполнителя по сравнению со случаем его нахождения в неограниченном объеме, что является в настоящее время предметом разносторонних исследований. Ряд работ последнего времени посвящен изучению особенностей фазовых переходов

[9, 10] и критических явлений [9, 11] в условиях наногомогенности. Другим направлением исследований является изучение количественных характеристик адсорбции молекул вещества-наполнителя на внутренней поверхности стенок пор в различных условиях [12, 13]. Кроме того, интересным научным аспектом, связанным с использованием нанопористых структур, являются особенности существования молекул в приповерхностном слое. Молекулы в приповерхностном слое эффективно взаимодействуют с твердой поверхностью, что приводит, в частности к модификации их колебаний. Исследования показали [8], что значения уширения и сдвига колебательных спектров молекул из приповерхностного слоя жидкости могут существенно отличаться от соответствующих значений в свободном объеме. В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей колебательных спектров молекул двуокиси углерода при их адсорбции и конденсации из газовой фазы внутри пор образца из НС.

### Экспериментальная установка

Образец цилиндрической формы  $\text{Ø}3.5 \text{ мм} \times 5 \text{ мм}$  был изготовлен из пористого стекла Vycor<sup>TM</sup> с плотностью  $1.5 \text{ г}/\text{см}^3$ , характерным средним размером пор  $\sim 4 \text{ нм}$ , объемной плотностью пустот  $\sim 28\%$  и удельной площадью внутренней поверхности пор  $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образец помещался в кювету высокого давления объемом  $\sim 1 \text{ см}^3$  с окнами из кварцевого стекла, расстояние между которыми составляло примерно  $5.5 \text{ мм}$ . Сжатие двуокиси углерода в кю-

<sup>\*)</sup> Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН.

вете осуществлялось с помощью пневматического пресса с рабочим объемом 200 см<sup>3</sup>. Давление в кювете измерялось с помощью цифрового мембранного манометра с точностью 0.1 атм. Температура в кювете поддерживалась с помощью электронного термостабилизатора с точностью ±0.01 °С.

Экспериментальная установка включала в себя задающий Nd:YAG-генератор с пассивной модуляцией добротности (1064 нм, 20 нс) и частотой следования импульсов 1 Гц. Излучение второй гармоники использовалось в качестве накачки  $\omega_1$  ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau \approx 15$  нс,  $W \approx 0.2$  мДж,  $\Delta\omega \leq 0.05$  см<sup>-1</sup>) и пробного излучения, а также для накачки лазера на красителе. Излучение перестраиваемого по частоте лазера на красителе с призмным резонатором ( $\lambda = 570\text{--}580$  нм,  $\tau \approx 12$  нс,  $W \approx 0.5$  мДж,  $\Delta\omega \approx 15$  см<sup>-1</sup>) использовалось в качестве второй накачки  $\omega_2$ . Разностная частота ( $\omega_1 - \omega_2$ ) сканировалась около резонансной  $\Omega$  в диапазоне  $\sim 20$  см<sup>-1</sup> с шагом  $\sim 0.5$  см<sup>-1</sup>. Оба излучения имели одинаковую линейную поляризацию и фокусировались в рабочую кювету линзой с фокусным расстоянием 17 см. Существенной деполяризации излучения на окнах кюветы не наблюдалось. Антистоксово излучение регистрировалось с помощью двойного монохроматора с решетками 2400 штрихов/мм и CCD-матрицы с электрооптическим усилителем. Усреднение на каждом шаге производилось по 15 вспышкам. Аппаратная функция системы регистрации составляла  $\sim 0.5$  см<sup>-1</sup>, что учитывалось при процедуре подгонки.

### Результаты и обсуждение

КАРС-спектры Q-полосы колебательного перехода моды  $\nu_1$  молекулы двуокиси углерода с частотой 1388 см<sup>-1</sup> измерялись в свободном объеме и в экспериментах с нанопористым образцом. Измерения производились при температуре 20.5 °С, которая является достаточно удаленной от критического значения  $T_{cr} = 31.2$  °С, чтобы избежать околокритических эффектов в условиях нанопор [9, 11, 14]. Диапазон давлений газа составлял от 30 атм до  $P_{sat} = 57.3$  атм (при этом значении появлялся мениск) и далее до 200 атм в жидкости.

В свободном объеме форма спектров, измеренных в сжатом газе и жидкости, очень близка к лоренцевой (рис. 1). Ширина спектров в газе увеличивается с давлением; в жидкости она остается примерно одинаковой, около  $1.6 \pm 0.1$  см<sup>-1</sup> [8] (рис. 2). Пересчет значений давления в значения плотности, согласно уравнению состояния двуокиси углерода [15], дает линейный рост ширины с увеличением плотности газа, что говорит об однородном столкновительном уширении.

КАРС-спектры, измеренные в экспериментах с нанопористым образцом (рис. 3), имеют ярко выраженную двухкомпонентную структуру. Ее прояв-

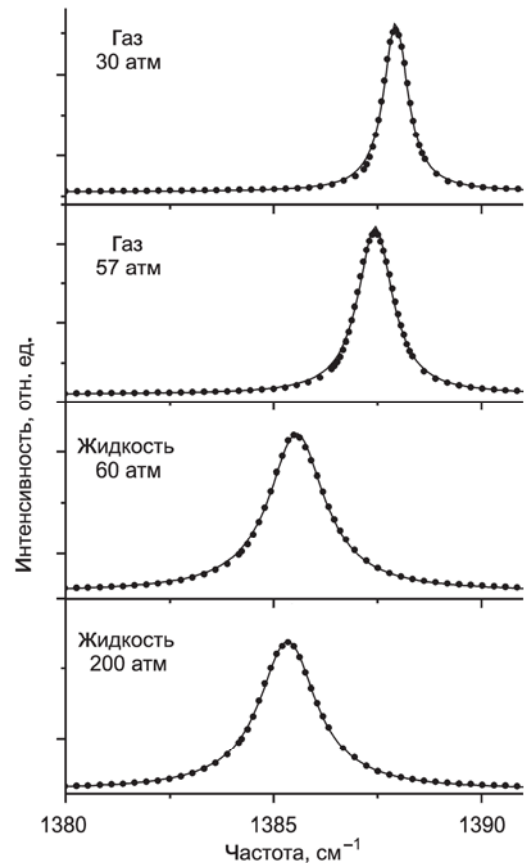


Рис. 1. КАРС-спектры Q-полосы 1388 см<sup>-1</sup>, измеренные в сжатом газе и жидкости в свободном объеме при 20.5 °С (●). Результаты подгонки (сплошные линии) соответствуют лоренцевой форме спектров

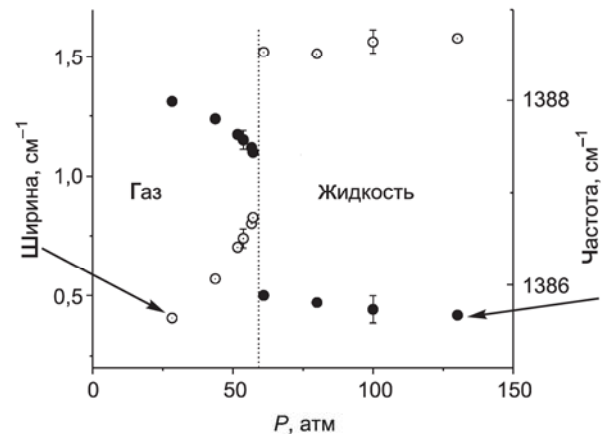


Рис. 2. Зависимость ширины (○) и центральной частоты (●) спектров от давления в сжатом газе и жидкости при температуре 20.5 °С

ление становится заметным при давлениях  $\sim 0.8P_{sat}$  благодаря появлению в низкочастотном крыле спектров характерного выступа. С увеличением давления относительный контраст второй компоненты растет, с приближением давления к значению  $P_{sat}$  в спектре появляется второй пик. Наблюдаемая

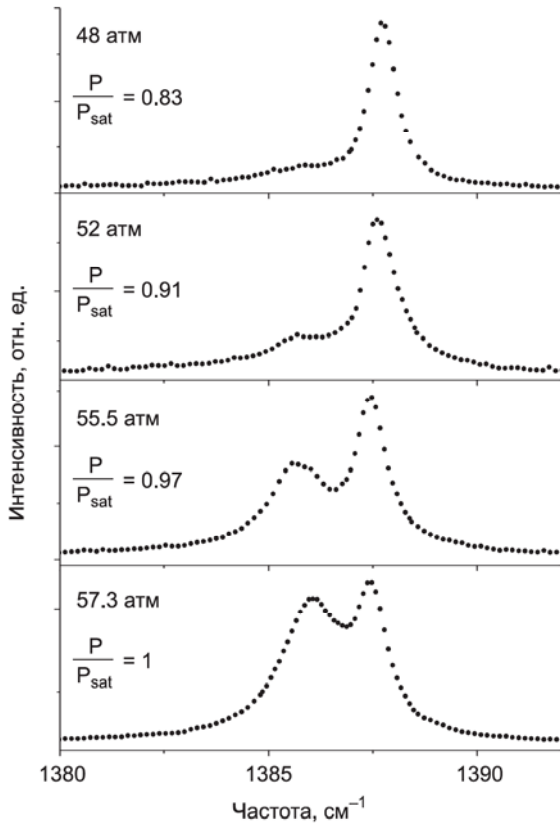


Рис. 3. КАРС-спектры (•) Q-полосы  $1388 \text{ см}^{-1}$  при различных давлениях газа и в жидкости, измеренные в экспериментах с нанопористым образцом

двухкомпонентная структура обусловлена тем, что сигнал антистоксова излучения порождается двумя различными группами молекул двуокиси углерода. Молекулы газообразной фазы, находящиеся в зазорах между окнами кюветы и нанопористым образцом и в центральной части пор при  $P < \bar{P}_{\text{sat}}$  (здесь  $\bar{P}_{\text{sat}}$  — давление, при котором внутри пор происходит переход молекул двуокиси углерода в конденсированное состояние), обуславливают основную спектральную компоненту («газовую»). Адсорбированные внутри пор молекулы обуславливают наличие низкочастотной «адсорбционной» компоненты. С увеличением давления в кювете толщина адсорбированного слоя растет, вызывая рост контраста «адсорбционной» компоненты, наблюдаемый в КАРС-спектрах.

Расчет спектров производился с учетом интерференции резонансного вклада, обусловленного молекулами двуокиси углерода, и нерезонансного фона, обусловленного материалом нанопористого образца, согласно выражению [16]

$$I_a \propto |\chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}|^2 I_1 I_2 I_{\text{trial}}, \quad (1)$$

где  $\chi_R^{(3)}$  и  $\chi_{NR}^{(3)}$  — резонансная и нерезонансная составляющие нелинейной восприимчивости,  $I$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_{\text{trial}}$  — интенсивности антистоксова излучения, накачки и пробного излучения соответственно. Резонансная составляющая нелинейной восприимчивости

определялась интерферирующими вкладами молекул газовой фазы и адсорбированных молекул. Уширение в газе являлось однородным согласно измерениям в свободном объеме. Для моделирования уширения в адсорбированном слое также использовалось выражение для лоренцевой формы спектров, соответствующее однородному уширению. Для описания интерференции двух однородно уширенных резонансных вкладов использовалось выражение [16]

$$\chi_R^{(3)} = \frac{\bar{\chi}_{R1}^{(3)}}{-i - \Delta_1} + \frac{\bar{\chi}_{R2}^{(3)}}{-i - \Delta_2}, \quad (2)$$

где  $\bar{\chi}_{R1}^{(3)}$  и  $\bar{\chi}_{R2}^{(3)}$  определяют относительные яркости вкладов;  $\Delta_1 = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega_1}{\Gamma_1}$  и  $\Delta_2 = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega_2}{\Gamma_2}$  — частотные отстройки,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — ширины «газового» и «адсорбционного» спектральных вкладов соответственно,  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  — соответствующие им частоты колебательного перехода.

Выявление величины спектрального уширения в адсорбированном слое молекул производилось путем подгонки согласно (1), (2). Подгоночными параметрами выступали частота перехода  $\Omega_2$ , соответствующая «адсорбционному» вкладу, и амплитуды обеих спектральных компонент  $\bar{\chi}_{R1}^{(3)}$  и  $\bar{\chi}_{R2}^{(3)}$ , а также величина нерезонансного фона  $\chi_{NR}^{(3)}$ . Относительно спектральной ширины «адсорбционного» вклада  $\Gamma_2$  подгонка производилась двумя путями: с фиксированным значением, равным измеренному в жидкости в свободном объеме, и с  $\Gamma_2$  в качестве подгоночного параметра. Значение спектральной ширины «газового» вклада  $\Gamma_1$  для каждого спектра бралось согласно линейной зависимости ширины спектров от плотности, полученной в свободном объеме в газе.

Результаты подгонки с использованием фиксированного значения  $\Gamma_2$  показали, что расчетные спектры хорошо соответствуют экспериментальным при давлениях начиная с  $0.94P_{\text{sat}}$  и выше, тогда как при давлениях вплоть до  $0.91P_{\text{sat}}$  расчетные и экспериментальные спектры существенно различаются (рис. 4). Подгонка с использованием ширины спектра «адсорбционного» вклада  $\Gamma_2$  в качестве подгоночного параметра дает значительно лучшее соответствие расчетных и экспериментальных спектров (рис. 4). При давлениях до  $0.91P_{\text{sat}}$  полученные значения  $\Gamma_2$  существенно больше значений ширины спектров в жидкости в свободном объеме (рис. 5). При давлениях более  $0.94P_{\text{sat}}$  подгонка дает такие же значения  $\Gamma_2$ , как в жидкости. Восстановленные по отдельности спектры обоих вкладов приведены на рис. 4. Полученные при подгонке значения частоты перехода, соответствующие «адсорбционному» вкладу, с учетом погрешности подгонки соответствуют измеренным в жидкости в свободном объеме (рис. 5).

Таким образом, уширение спектров в адсорбированном слое существенно превышает уширение



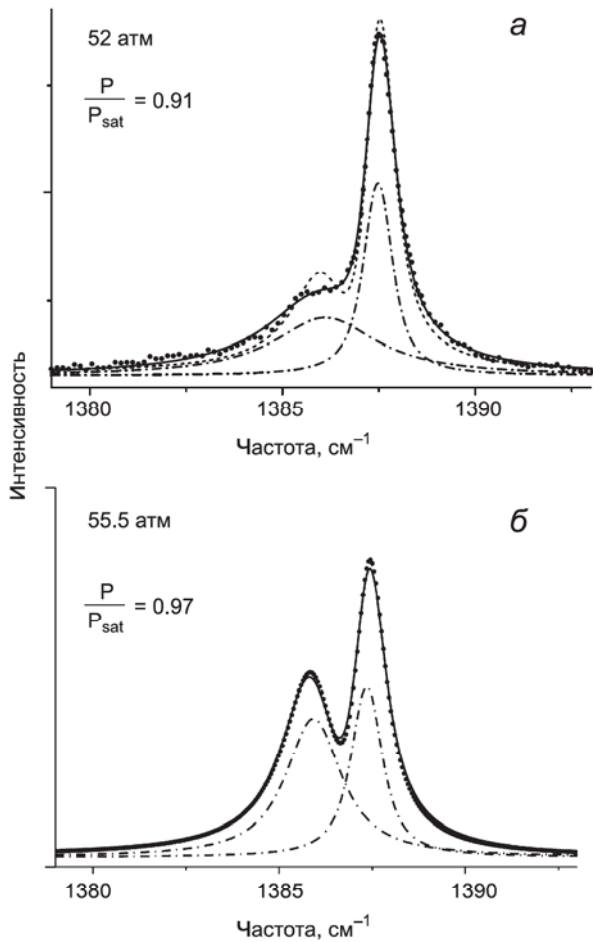


Рис. 4. КАРС-спектры (•), измеренные при нормированных значениях давления  $P/P_{sat}$  0.91 (а) и 0.97 (б). Пунктирной линией показаны расчетные спектры, полученные при фиксированном значении ширины вклада адсорбированных молекул, равном измеренному в жидкости в свободном объеме. На рисунке а сплошной линией показаны расчетные спектры, полученные при подгонке значения этой ширины. Штрихпунктирной линией показаны восстановленные согласно расчетам спектры вкладов

в жидкости. Падение ширины спектра «адсорбционного» вклада до значения, равного значению в жидкости, объясняется переходом молекул двуокиси углерода внутри пор в конденсированное состояние при значении давления  $\bar{P}_{sat} < P_{sat}$ . Оценку значения  $\bar{P}_{sat}$  можно произвести согласно уравнению Кельвина [17]:

$$\frac{\bar{P}_{sat}}{P_{sat}} = \exp\left(-\frac{\mu}{\Delta\rho RT} \frac{2\sigma}{r}\right),$$

где  $T = 293.6$  К; молярная масса двуокиси углерода  $\mu = 0.044$  кг/моль, плотность жидкой фазы и коэффициент поверхностного натяжения при данной температуре, разница плотностей жидкой и газообразной фаз  $\Delta\rho \approx 560$  кг/м<sup>3</sup> и  $\sigma \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> соответственно, радиус пор  $r = 2$  нм. Получающееся расчетное значение давления конденсации  $\bar{P}_{sat} \approx 0.96P_{sat}$  примерно совпадает со значением

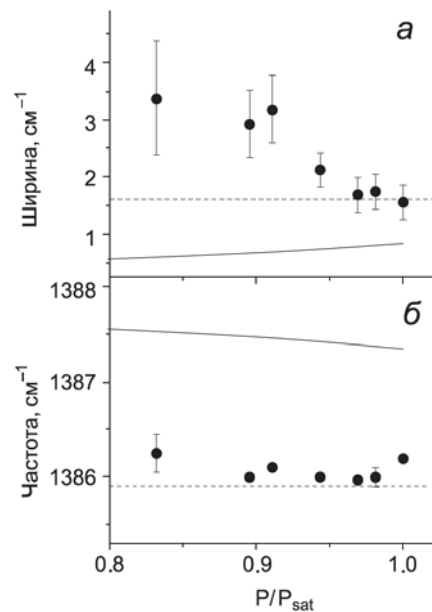


Рис. 5. Зависимость от нормированного давления ширины (а) и центральной частоты (б) спектрального вклада, обусловленного адсорбированными молекулами (•). Сплошными линиями показано поведение ширины и центральной частоты спектров в газе, пунктирной линией — их значения в жидкости (при ее наименьшей плотности), измеренные в свободном объеме

$0.94P_{sat}$ , при котором наблюдается снижение ширины спектра «адсорбционного» вклада до значения, соответствующего жидкости в свободном объеме. Различие в этих значениях может быть обусловлено существенным влиянием топологии пор на величину давления насыщения, а также погрешностью в определении, связанной с наличием на поверхности пор адсорбированного слоя.

### Заключение

Представленные результаты демонстрируют, что адсорбированные в наноразмерных порах молекулы двуокиси углерода формируют спектральный вклад, хорошо идентифицируемый в КАРС-спектрах. Центральная частота компоненты, обусловленной молекулами адсорбированного слоя, примерно соответствует центральной частоте спектров в сводном объеме жидкости. Уширение спектров Q-полосы в адсорбированном слое молекул существенно (примерно вдвое) превосходит уширение в жидкости. Уменьшение с ростом давления ширины спектра «адсорбционного» вклада до значения, соответствующего измеренному в жидкости в свободном объеме, позволяет определять переход молекул в порах в конденсированное состояние. Существенно большее уширение колебательных спектров говорит о различиях в структуре адсорбированного слоя (который иногда называют «жидкоподобным») и жидкости.

Существенно большее уширение колебательных спектров молекул адсорбированного слоя может быть сбоем фазы колебаний, вызванным взаимодействием со стенками. Кроме того, взаимодействие молекул со стенкой может приводить к сдвигу частоты колебаний. Для слоев, находящихся на разном расстоянии от стенок пор, значения сдвигов могут быть различными, что должно проявляться в уширении спектров. В рамках проведенных экспериментов более детальному исследованию характера уширения препятствовало наличие интенсивной газовой компоненты спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-02-01331-а).

### Литература

1. Marlow F., Dong W.T., Hoffmann K., Loerke J. // Handbook of Porous Solids / Ed. by F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp. Weinheim, 2002. **5**. P. 3029.
2. Nanoporous Materials — Science and Engineering. Series on Chemical Engineering / Ed. by G.Q. Lu, X.S. Zhao. **4**. Singapore, 2004.
3. Zabukovec Logar N., Kaucic V. // Acta Chim. Slov. 2006. **53**. P. 117.
4. Adiga S.P., Curtiss L.A., Elam J.W. et al. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2008. **60**. P. 26.
5. Xu S.H., Xiong Z.H., Gu L.L. et al. // Solid State Communications. 2003. **126**, N 3. P. 125.
6. Zheltikov A.M. // Las. Phys. Lett. 2004. **1**. P. 468.
7. Luo R.-S., Jonas J. // J. Raman Spectrosc. 2001. **32**. P. 975.
8. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Dobyanskiy S.A. et al. // J. Ram. Spec. 2008. **39**. P. 750.
9. De Keizer A., Michalski T., Findenegg G.H. // Pure and Appl. Chem. 1995. **63**, N 10. P. 1495.
10. Shirahama K. // J. Low Temperature Physics. 2007. **146**, N 5–6. P. 485.
11. Pellenq R.J.-M., Coasne B., Denoyel R.O., Puibasset J. // Studies in surface science and catalysis. 2007. **160**. P. 1.
12. Di Giovanni O., Dorfler W., Mazzotti M., Morbidelli M. // Langmuir. 2001. **17**. P. 4316.
13. Coasne B., Alba-Simionesco C., Audonnet F. et al. // Adsorption. 2007. **13**, N 5–6. P. 485.
14. Nakanishi H., Fisher M. // J. Chem. Phys. 1983. **78**. P. 3279.
15. Span R., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. **25**. P. 1509.
16. Ахманов С.А., Коротеев Н.Н. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., 1981.
17. Thomson W. // Proc. R. Soc. Edinburgh. 1870. **7**. P. 63; 1871. **42**. P. 448.

Поступила в редакцию  
27.06.2008