

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

### Фазовое поведение молекулярной среды в нанопорах и трансформация структуры колебательных спектров

В. Г. Аракчеев<sup>a</sup>, А. А. Валеев, В. Б. Морозов, И. Р. Фаризанов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов; Международный учебно-научный лазерный центр. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.  
E-mail: <sup>a</sup>arakcheev@physics.msu.ru*

Статья поступила 29.12.2010, подписана в печать 18.01.2011

На основании термодинамического представления о поверхностной адсорбции и капиллярной конденсации развито модельное описание спектров молекулярной среды при ее фазовых переходах в цилиндрических нанопорах. Получено хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными спектрами, зарегистрированными при адсорбции и конденсации двуокиси углерода в порах радиусом 2 нм нанопористого стекла Vycog. Построенная модель связывает поведение спектров среды с характеристиками пористой структуры материала и может быть использована для их определения на основании спектроскопических данных.

**Ключевые слова:** КАРС-спектроскопия, нанокомпозитные системы, нанопоры, фазовое поведение.

УДК: 535.338. PACS: 42.65.-Dr, 78.67-n, 78.67.Rb.

#### Введение

Методы нелинейно-оптической спектроскопии могут служить эффективным инструментом для зондирования композитных структур, представляющих собой нанопористую матрицу, поры которой заполнены комбинационно-активной средой [1–9]. При этом могут решаться задачи исследования взаимодействия молекул среды с поверхностью [1, 2], молекулярной динамики [3, 4], детектирования слабых примесей [5], диагностики фазовых переходов в условиях нанограниценного пространства [6–8]. Использование активной спектроскопии позволяет регистрировать сигнал, представляющий собой когерентную сумму резонансного отклика среды-наполнителя и нерезонансного фона, обусловленного вкладом пористого материала [5, 9]. Нерезонансный вклад, который, как правило, маскирует полезный сигнал, в данном случае может предоставить дополнительные диагностические возможности, например для определения пористости материала матрицы или детектирования слабых примесей [5]. Тем не менее основным источником информации является резонансный сигнал, обусловленный заполняющей поры средой.

Если наполнитель пор является молекулярным флюидом (газообразной или сверхкритической средой), то для анализа и интерпретации спектроскопических данных необходимо понимание его фазового поведения в условиях нанопор. В одной из предыдущих наших работ [6] методом когерентного антистокса рассеяния света (КАРС) исследовалось поведение колебательных спектров двуокиси углерода в порах нанопористого стекла Vycog при докритической температуре 20.5 °C. Было экспериментально продемонстрировано, что при постепенном приближении давления газообразной двуокиси углерода к давлению насыщения  $P_{\text{sat}}$  в спектрах высокочастотной Q-полосы 1388  $\text{cm}^{-1}$  появлялся второй пик, сдвинутый в низкочастотную область. Появление второго пика было интерпретировано как

проявление адсорбции, а проведенный в работе феноменологический анализ показал, что его ширина примерно вдвое больше, чем в жидкости в свободном объеме. При непосредственном приближении давления к  $P_{\text{sat}}$  ширина низкочастотного пика спадала до значения, характерного для жидкости, что, очевидно, было связано с переходом двуокиси углерода в конденсированное состояние внутри пор (при этом нанопористый образец находился в кювете с газом, поэтому вклад газовой фазы в спектре также присутствовал). Таким образом, основным результатом работы [6] явилась наглядная демонстрация возможностей нелинейно-оптической спектроскопии как метода диагностики фазовых переходов молекулярных сред в условиях нанопор.

Создание описания поведения молекулярных спектров среды при ее фазовых переходах в нанопорах позволит значительно расширить возможности спектроскопической диагностики композитных систем, представляющих собой нанопористую матрицу с молекулярным наполнителем внутри пор. При когерентном возбуждении регистрируемые спектры в случае одновременного присутствия в системе нескольких фаз комбинационно-активной среды представляют собой когерентную сумму резонансных вкладов каждой из фаз, а также нерезонансного фона. В простейшем случае резонансные вклады определяются долей молекул среды в соответствующем состоянии, которая может быть рассчитана исходя из термодинамических представлений. Настоящая работа направлена на построение модели для расчета молекулярных спектров среды в нанопорах на примере адсорбции и конденсации двуокиси углерода в порах нанопористых стекол, подобных Vycog.

#### 1. Моделирование и расчет фазового поведения среды в нанопорах

Изучение особенностей фазового поведения в условиях геометрических ограничений на нанометровом

масштабе представляет собой актуальную фундаментальную задачу [10–12]. Адсорбция на поверхности стенок нанопор может отличаться от традиционно рассматриваемой адсорбции на бесконечной плоской поверхности. Действительно, если радиус кривизны поверхности приближается к расстоянию между адсорбированными молекулами, то поверхность становится существенно не плоской. Кроме того, результаты недавних исследований показывают, что фазовое поведение в нанопорах существенно зависит не только от их эффективных размеров, но и от их морфологии и топологии [10]. При этом точки фазовых переходов могут испытывать значительное смещение, различное для пор разной формы [11], а процесс установления фазового равновесия в системе может быть чрезвычайно долгим [12].

Охарактеризуем рассматриваемую в настоящей статье систему из стекла Vycor и двуокиси углерода. Пористая структура стекол Vycor представляет собой разветвленную систему пор, форма которых близка к цилиндрической [13]. Радиус рассматриваемых здесь пор  $\sim 2$  нм примерно в 4 раза больше среднего расстояния между молекулами несжатой жидкости, составляющего  $\sim 0.46$  нм при  $20.5^\circ\text{C}$  [14]. Таким образом, мы предполагаем, что в порах возможно формирование мениска, в то же время процесс адсорбции не сильно отличается от случая плоской поверхности. Руководствуясь приведенными рассуждениями, рассмотрим фазовое поведение двуокиси углерода в порах нанопористого стекла, основываясь на явлениях поверхностной адсорбции и капиллярной конденсации. При этом для расчета условий конденсации следует учесть толщину адсорбированного на поверхности стенок пор слоя, поскольку она является существенной в сравнении с радиусом рассматриваемых нанопор.

### 1.1. Поверхностная адсорбция

Расчет адсорбции на внутренней поверхности пор проведем согласно модели Брюнауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [15], впервые предложенной в 1938 г. и являющейся одной из наиболее часто используемых вплоть до настоящего времени. Поскольку нас интересует диапазон давлений, когда молекулярный флюид существенно отличается от идеального газа, мы будем использовать уравнение БЭТ [16], в котором вместо давления фигурирует фугитивность  $F$ :

$$\frac{1}{n \left( \frac{F^*}{F} - 1 \right)} = \frac{1}{n_m} \left( \frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \frac{F}{F^*} \right). \quad (1)$$

Здесь  $n$  — полная адсорбция,  $n_m$  — емкость монослоя,  $F^*$  — зависящий от флюида нормировочный коэффициент, а  $C$  — коэффициент, характеризующий взаимодействие флюида с поверхностью. Параметры модели (1) обычно определяются экспериментально. В расчетах мы использовали данные работы [16], в которой представлены результаты измерения изотерм адсорбции двуокиси углерода в стекле Vycor. Хотя в наших измерениях использовались образцы стекла Vycor с несколько другими характеристиками пористой структуры, чем в работе [16], тем не менее мы ожидаем, что параметры адсорбции в обоих случаях должны быть близки. Согласно данным, представленным в [16],

емкость монослоя  $n_m = 8.5 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> практически не зависит от температуры в широком диапазоне ее значений  $-100^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$ . Температура  $20.5^\circ\text{C}$ , при которой нами измерялись спектры, выше, однако в расчетах мы использовали указанное значение. Значения  $F^* = 71.9$  атм и  $C = 11$  были получены аппроксимацией данных работы [16] до интересующей температуры  $20.5^\circ\text{C}$ . Зависимость фугитивности от давления для двуокиси углерода, построенная согласно представленному в работе [14] уравнению состояния, показана на рис. 1, *a*.

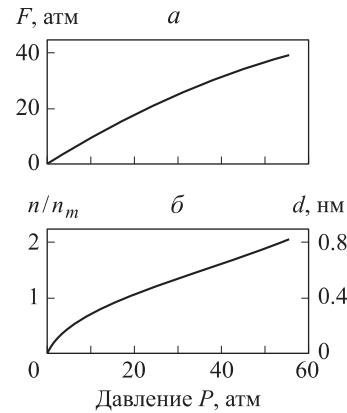


Рис. 1. Фугитивность (*а*) и величина адсорбции (*б*), нормированная на емкость монослоя (левая ордината) и выраженная в виде усредненной толщины адсорбированного слоя (правая ордината) как функции нормированного давления двуокиси углерода

Расчетная зависимость количества адсорбированной на стенках пор двуокиси углерода в виде  $\frac{n}{n_m}$  представлена на рис. 1, *б*. Характеристика  $\frac{n}{n_m}$  дает оценочное представление о количестве адсорбированных слоев, хотя в общем случае емкость первого и последующих слоев при адсорбции различна. Таким образом, при давлении насыщения  $P_{\text{sat}} = 57.3$  атм количество адсорбированных молекул примерно вдвое превосходит емкость монослоя (рис. 1, *б*). В работе [17] было установлено, что существенное отклонение экспериментально определяемой адсорбции от уравнения (1) появляется лишь при превышении монослоя вдвое. Следовательно, есть основания полагать, что наши расчеты дают правильное представление о величине адсорбции.

Опираясь на данные работы [16], можно двумя способами оценить толщину молекулярного монослоя при адсорбции. Ее ориентировочное значение может быть получено непосредственно из значения емкости монослоя, если считать, что расстояние между соседними слоями примерно равно расстоянию между молекулами в слое. В этом случае оно вычисляется по формуле

$$d_m = \left( \frac{1}{n_m N_A} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

С другой стороны, в работе [16] сделано аргументированное предположение о том, что молярный объем адсорбата  $v_a$  при многослойной адсорбции не зависит от температуры и для системы двуокиси углерода

и стекла Vусог может быть оценен как  $\sim 30 \text{ см}^3/\text{моль}$ . В этом случае толщину слоя можно оценить как

$$d_m = \left( \frac{v_a}{N_A} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Значения, получаемые согласно формулам (2) и (3), близки и равны соответственно 0.44 и 0.37 нм. Опираясь на проведенные оценки, в последующих расчетах мы будем использовать значение  $d_m = 0.4$  нм для толщины одного молекулярного слоя. Полученная зависимость толщины адсорбированных слоев от давления представлена на рис. 1, б (правая ось ординат).

Согласно приведенным выше рассуждениям толщину адсорбированных слоев  $d$  можно оценить как

$$d = d_m \frac{n}{n_m}. \quad (4)$$

## 1.2. Капиллярная конденсация

Для описания капиллярной конденсации использовалось уравнение Кельвина [18], в котором вместо давления также используется фугитивность [19]:

$$\frac{F}{F_{\text{sat}}} = \exp \left( -\frac{2\gamma V_m}{rRT} \right),$$

где  $F_{\text{sat}}$  — значение фугитивности при давлении насыщения,  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $V_m$  — молярный объем жидкой фазы,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $r$  — радиус кривизны мениска. В наших вычислениях мы полагали, что условием конденсации является достижение равенства между значениями  $r$  и эффективным радиусом пор  $r_{\text{eff}}$ . Для двуокиси углерода при  $20.5^\circ\text{C}$  молярный объем несжатой жидкости  $V_m = 5.75 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ , коэффициент поверхностного натяжения  $\gamma = 1.15 \text{ Дж}/\text{м}^2$ .

Эффективный радиус пор с учетом адсорбции может быть рассчитан по следующей формуле:

$$r_{\text{eff}} \approx r_p - d,$$

где  $r_p$  — радиус поры, а  $d$  может быть вычислено согласно (4). Пользуясь приведенными расчетами, можно получить критическое значение  $r_{\text{cr}}$  для радиуса пор

$$r_{\text{cr}} = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln \left( \frac{F}{F_{\text{sat}}} \right)} + d, \quad (5)$$

В порах меньшего радиуса, для которых  $r_p \leq r_{\text{cr}}$ , находится жидкость, тогда как большие поры с радиусом  $r_p > r_{\text{cr}}$  содержат газ. Зависимость  $r_{\text{cr}}$  от давления, одна из которых построена с учетом уменьшения радиуса пор при адсорбции, а другая без такого учета ( $d = 0$ ), приведены на рис. 2. Рисунок наглядно демонстрирует, что чем меньше радиус пор, тем сильнее влияет адсорбция на давление, при котором происходит конденсация. При радиусе пор 2 нм, который мы рассматриваем в данной статье, значение давления насыщения для пор снижается за счет адсорбции с  $\sim 0.95$  до  $\sim 0.92$  (рис. 2).

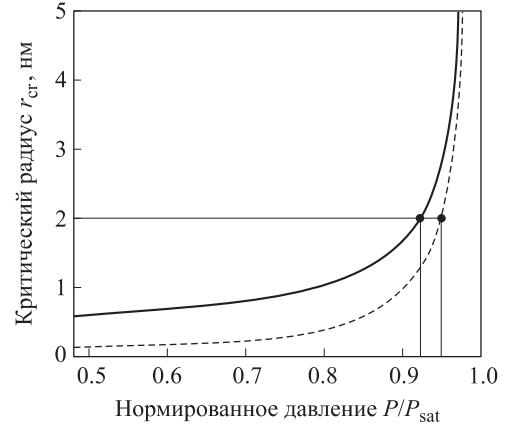


Рис. 2. Зависимость  $r_{\text{cr}}$  от нормированного давления, рассчитанная при учете толщины адсорбированного слоя (сплошная линия) и без учета адсорбции (пунктирная линия)

## 1.3. Модель пористой структуры

В настоящей работе используются экспериментальные данные, полученные с нанопористым образцом Vусог со следующими характеристиками: средний радиус пор 2 нм, ширина распределения 0.5 нм, пористость 28%, удельная площадь внутренней поверхности пор  $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ , средняя плотность  $\sim 1.5 \text{ г}/\text{см}^3$ . Будем рассматривать все поры как цилиндрические. С точки зрения измерения удобной является такая характеристика пористой структуры, как объем  $V(r)$  пор, радиус которых меньше  $r$ . Распределение объема пор по  $r$  тогда может быть представлено как производная от выражения

$$U(r) = \frac{dV(r)}{dr},$$

где объем  $dV(r)$ , приходящийся на поры с радиусами от  $r$  до  $r + dr$ , может быть представлен как

$$dV(r) = U(r) dr. \quad (6)$$

Соответственно  $V(r)$  можно выразить через функцию распределения  $U(r)$ :

$$V(r) = \int_0^r U(r') dr',$$

а весь объем пор равен

$$V_0 = \int_0^\infty U(r') dr'.$$

Для расчета площади поверхности пор всю их систему можно представить (без потери общности) в виде одной вытянутой трубы с радиусом, монотонно возрастающим от минимального значения радиуса пор до максимального (в пределе от 0 до  $\infty$ ). Тогда дифференциал площади боковой поверхности трубы можно рассчитать следующим образом:

$$d\sigma(z) = 2\pi r(z) \sqrt{(dz)^2 + (dr)^2} = 2\pi r(z) \sqrt{1 + \left( \frac{dz}{dr} \right)^2} dr,$$

где ось  $z$  направлена вдоль оси трубы,  $r(z)$  — радиус трубы, соответствующий координате  $z$ .

Для расчета площади поверхности выразим  $d\sigma$  через  $dr$ . Приращение объема трубы можно вычислить следующим образом:

$$dV = \pi r^2(z) dz = \pi r^2(z) \frac{dz}{dr} dr.$$

Сравнивая это выражение с (6), получаем

$$U(r) = \pi r^2 \frac{dz}{dr},$$

отсюда

$$\frac{dz}{dr} = \frac{U(r)}{\pi r^2}.$$

Таким образом, получаем выражение, связывающее дифференциал площади поверхности с дифференциалом радиуса пор:

$$d\sigma(r) = 2\pi r \sqrt{1 + \left(\frac{U(r)}{\pi r^2}\right)^2} dr = \kappa(r) dr, \quad (7)$$

где  $\kappa(r) = 2\pi r \sqrt{1 + \left(\frac{U(r)}{\pi r^2}\right)^2}$  описывает распределение площади поверхности пор по  $r$ .

Вся площадь поверхности пор с радиусами от 0 до  $\infty$  равна

$$\sigma_0 = \int_0^\infty \kappa(r') dr'. \quad (8)$$

Поскольку при разумных размерах образца суммарная длина нанопор значительно превосходит диапазон их радиусов, то для воображаемой нами трубы выполняется условие

$$\frac{dz}{dr} \gg 1,$$

и, следовательно, выражение для  $\kappa(r)$  принимает простой вид

$$\kappa(r) = 2 \frac{U(r)}{r}.$$

Таким образом, мы получили взаимосвязь между функциями, описывающими объем и площадь внутренней поверхности цилиндрических пор.

Зададим  $V(r)$  в следующем виде:

$$V(r) = V_0 \cdot 0.5 \left\{ 1 + \tanh \left( \frac{r^2 - r_0^2}{r_0 \delta r} \right) \right\}, \quad (9)$$

где  $r_0$  — среднее значение радиуса пор, а параметр  $\delta r$  характеризует ширину распределений пор по  $r$ . Такому виду  $V(r)$  соответствуют следующие выражения для  $U(r)$  и  $\kappa(r)$ :

$$U(r) = V_0 \cdot \frac{1}{\cosh \left( \frac{r^2 - r_0^2}{r_0 \delta r} \right)} \cdot \frac{r}{r_0 \delta r}, \quad (10)$$

$$\kappa(r) = V_0 \cdot \frac{1}{\cosh \left( \frac{r^2 - r_0^2}{r_0 \delta r} \right)} \cdot \frac{2}{r_0 \delta r}. \quad (11)$$

Средний радиус  $r_0 = 2$  нм, а параметр  $\delta r$  мы взяли 0.58 нм, что для распределения (10) соответствует полной ширине на полуысоте (FWHM) 0.5 нм, как у образца, использовавшегося в [6].

Для проверки адекватности применяемой модели представления была рассчитана величина удельной по-

верхности пор  $\sigma$  в соответствии с формулами (8) и (11). Она составила 193 м<sup>2</sup>/г, что практически совпадает с паспортными характеристиками образца 200 м<sup>2</sup>/г. Поэтому используемое модельное описание пористой структуры стекла Vusog предстает в вполне приемлемым. Характеризующие пористую структуру распределения, соответствующие формулам (9)–(11), представлены на рис. 3.

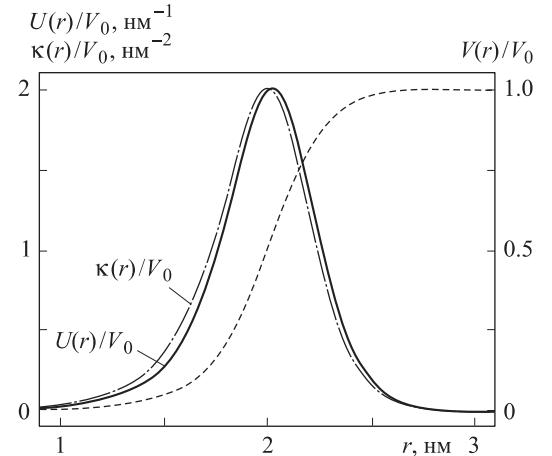


Рис. 3. Вид характеризующих пористый материал функций  $V(r)$  (пунктирная линия),  $U(r)$  (сплошная линия) и  $\kappa(r)$ . Значения функций нормированы на полный объем пор  $V_0$

Совокупность представленных выше выражений (1), (4), (5), (7), (9) и (11) и экспериментально полученных характеристик адсорбции позволяет рассчитать массовые доли каждой из фаз двуокиси углерода при ее адсорбции и конденсации в порах.

#### 1.4. Описание профиля спектров

Спектральной откликом рассматриваемой системы, состоящей из пористой матрицы и заполняющего поры флюида, представляет собой когерентную сумму резонансного сигнала от двуокиси углерода и нерезонансного фона, обусловленного материалом матрицы. В скалярной теории КАРС интенсивность антостоксова сигнала может быть выражена следующим образом [20]:

$$I_a(\omega_1 - \omega_2) \propto |\lambda_R^{(3)} + \lambda_{NR}^{(3)}|^2 I_1 I_2 I_p, \quad (12)$$

где  $\lambda_R^{(3)} = \lambda_R^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)$  и  $\lambda_{NR}^{(3)}$  — коэффициенты нелинейной связи для резонансного и нерезонансного четырехфотонного взаимодействия (определенные соответственно резонансной и нерезонансной составляющими нелинейно-оптической восприимчивости  $\chi^{(3)}$ , геометрией поляризации и условиями фазового согласования),  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты накачек,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_p$ ,  $I_a$  — интенсивности накачек, пробного и антостоксова импульсов. При наличии нескольких близко расположенных однородно уширенных комбинационных резонансов  $\lambda_R^{(3)}$  представляется в виде [20]

$$\lambda_R^{(3)} = \sum_k \frac{\tilde{\lambda}_k^{(3)}}{-i - \Delta_k},$$

где  $\bar{\lambda}_k^{(3)}$  определяет относительную амплитуду спектральной компоненты  $k$ , а  $\Delta_k = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega_k}{\Gamma_k}$  — нормированная на однородную ширину  $\Gamma_k$  частотная отстройка бигармонической накачки от частоты комбинационного резонанса  $\Omega_k$ . Резонансная часть сигнала в нашем случае обусловлена вкладами каждой из фаз среды, одновременно присутствующих в системе. Поэтому каждая из компонент  $k$  соответствует определенному фазовому состоянию, а амплитуда  $\bar{\lambda}_k^{(3)}$  — его массовой доле.

Следует отметить, что определение нелинейно-оптических свойств композитной системы через характеристики каждой ее составляющей является в общем случае непростой задачей. Ее решение может быть получено в ряде частных случаев, связанных с определенными допущениями, касающимися микрогеометрии системы и распределения поля внутри нее [21]. В рамках настоящей работы мы имеем дело с системой, в которой характерные линейные размеры составляющих ее компонент имеют масштаб единиц нанометров (по крайней мере в двух измерениях). Таким образом, он сопоставим с размером молекулы, являющейся единичным рассеивающим осциллятором. Поэтому в качестве первого приближения мы будем считать, что амплитуда  $\bar{\lambda}_k^{(3)}$  каждой из фаз просто пропорциональна массовой доле этой фазы, определяющей количество рассеивающих осцилляторов.

Необходимо учесть, что антистоксов сигнал эффективно генерировался как из внутреннего объема композитного образца, так и в двуокиси углерода в свободном объеме, находящейся в зазорах между поверхностями нанопористого образца и окон кюветы. Действительно, длина используемого в [6] образца 5 мм, а ширина зазоров в сумме составляла примерно 0.5 мм, тогда как конфокальный параметр составлял около 10 мм. Эксперименты проводились с применением коллинеарной геометрии сведения лучей, поскольку она позволяла значительно повысить точность настройки системы спектральной фильтрации и регистрации сигнала. Поэтому условие фазового синхронизма в газе выполнялось по причине малой дисперсии, тогда как в заполненном двуокисью углерода образце благодаря значительной дисперсии фазовая отстройка была существенной. Из этих рассуждений следует, что сигнал должен был менее эффективно генерироваться в газе внутри нанопор, чем в газе в свободном объеме. Для учета этого обстоятельства, а также определенной неоднородности интенсивности вдоль длины кюветы, мы использовали дополнительный коэффициент  $c$  при расчете сигнала из газа в свободном объеме. Массовая доля газа в объеме взаимодействия, находящаяся вне нанопористого образца, может быть вычислена с помощью уравнения состояния двуокиси углерода [14], соответствующая зависимость давления от плотности представлена на рис. 4.

В соответствии с приведенными рассуждениями коэффициент резонансного взаимодействия вычислялся согласно следующему выражению:

$$\lambda_R^{(3)} \propto -\frac{m_g + cm_g^*}{-i - \Delta_g} - \frac{m_l}{-i - \Delta_l} - \frac{m_a}{-i - \Delta_a}, \quad (13)$$

где индексы  $g$ ,  $l$  и  $a$  соответствуют газу, жидкости

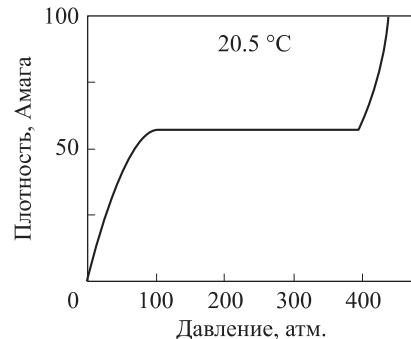


Рис. 4. Зависимость давления двуокиси углерода от плотности, соответствующая уравнению состояния в свободном объеме [14]

и адсорбированным слоям, а  $m_g^*$  обозначает массу газа в объеме взаимодействия вне нанопористого образца.

## 2. Расчет спектров и обсуждение результатов

Экспериментальные данные представляли собой серию спектров, измеренных при температуре 20.5 °C при нескольких значениях давления сжатого газа вплоть до конденсации (рис. 5), часть этих спектров приводилась в работе [6]. Представленные спектры демонстрируют ряд очевидных особенностей, позволяющих провести качественный и количественный анализ. При самом низком из представленных давлений 31.2 атм спектр практически не отличается от измеренного в газе в свободном объеме и имеет контур, близкий к лоренцевскому. При этом имеет место небольшая асимметрия крыльев: левое крыло несколько приподнято по отношению к правому, что является стандартным проявлением нерезонансного фона.

При повышении давления в низкочастотном крыле спектра появляется второй пик, относительная интенсивность которого по отношению к «газовому» пику растет при приближении к давлению насыщения. При превышении давления насыщения ( $P_{sat} = 57.3$  атм) контур спектра становится таким же, как в жидкости в свободном объеме. Как показал феноменологический анализ, представленный в [6], при давлениях до 52.2 атм ширина спектра низкочастотного вклада составляет  $\sim 3 \text{ см}^{-1}$ , тогда как при более высоких давлениях ширина спектра такая же, как в жидкости в свободном объеме  $1.55 \text{ см}^{-1}$ . Низкочастотный пик с шириной  $\sim 3 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, обусловлен адсорбированными слоями, тогда как уменьшение ширины низкочастотного пика при приближении к  $P_{sat}$  связано с конденсацией в порах.

Проведем более детальный анализ поведения спектров с использованием расчетов фазового поведения. Какого-либо видимого проявления вклада адсорбированных слоев при 31.2 атм не наблюдалось. При этом расчет показывает, что  $\frac{n}{n_m} \sim 1.35$ , т. е. полная адсорбция, существенно превосходит монослой. Масса адсорбированных молекул в объеме взаимодействия при этом давлении более чем в 10 раз превосходит массу газа в порах и примерно вдвое превосходит массу всей газовой фазы, дающей вклад в рассеяние. С другой стороны, при давлении 58 атм вся двуокись углерода как в порах, так и вне их находится в жидкок

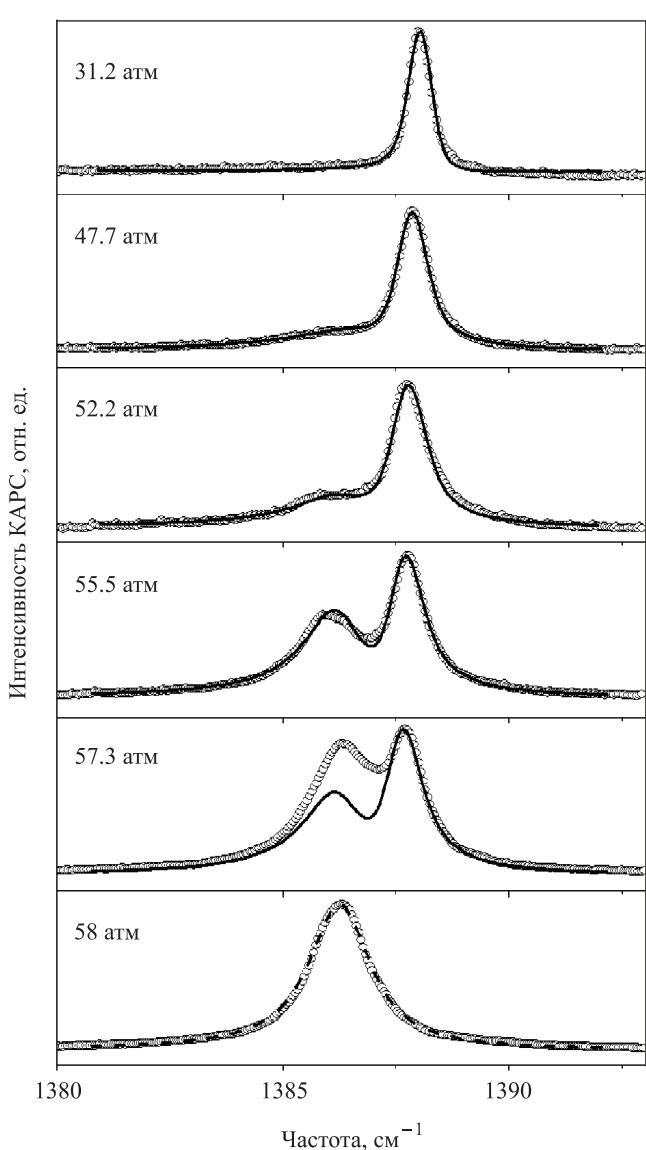


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) спектры Q-полосы  $1388 \text{ см}^{-1}$  двуокиси углерода. Ошибка измерения каждой из точек спектра не превосходит ее размера

состояния, при этом значительная ее доля должна быть адсорбирована на стенках пор. Расчет показывает, что количество молекул, адсорбированных из жидкости в первом слое, составляет примерно половину всех молекул жидкости, дающих вклад в общий сигнал. При этом, согласно проведенному феноменологическому анализу [6], центральные частоты, соответствующие спектрам адсорбированных слоев и жидкости, несколько различаются. Поэтому регистрируемый спектр должен иметь асимметрию, тогда как он практически не отличается от лоренцевского контура, характерного для жидкости в свободном объеме (пунктир на рис. 5). Таким образом, в обоих рассмотренных случаях адсорбированные слои не демонстрируют какого-либо спектрального вклада в регистрируемые спектры. Следовательно, можно заключить, что по меньшей мере молекулы первого, ближнего к стенкам, адсорбированного слоя не участвуют в возбуждаемом когерентном ансамбле.

Отсутствие спектрального вклада первого адсорбированного слоя может иметь простую физическую интерпретацию. Непосредственное взаимодействие со стенками может существенно модифицировать как частоту, так и симметрию молекулярных колебаний.

Опираясь на представленное рассуждение, мы уменьшили в (13) массовую долю адсорбированных слоев и жидкости на долю первого адсорбированного слоя. При этом следует учитывать, что плотность первого слоя молекул может отличаться от плотности последующих слоев, а также жидкости. Для учета этого был введен параметр  $\alpha$ , и масса участвующих в рассеянии молекул адсорбированных слоев и жидкости вычислялась согласно следующим формулам:

$$m_a = \bar{m}_a - \alpha m_m, \quad m_l = \bar{m}_l - \alpha m_m, \quad (14)$$

где  $\bar{m}_a$  и  $\bar{m}_l$  — массы адсорбированных слоев и жидкой фазы, а  $m_m$  — масса адсорбированного монослоя. Параметр  $\alpha$  при расчетах экспериментальных спектров варьировался вблизи единицы.

Расчет спектров производился согласно выражениям (13) и (14), где массовые доли рассчитывались согласно фазовому поведению, рассмотренному в предыдущих разделах. Параметр  $\alpha$  подбирался исходя из наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных спектров. Нерезонансный фон слабо проявлялся даже при самом низком давлении из представленных, однако значение  $\lambda_{\text{NR}}^{(3)}$ , характеризующее его уровень, было определено из спектра, измеренного при минимальном давлении 31.2 атм, и использовалось в дальнейшем при расчете остальных спектров. Коэффициенты сдвига  $\delta = -7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$  и однородного уширения  $\gamma = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$  спектров в газе, а также частота  $1386 \text{ см}^{-1}$  и ширина  $1.55 \text{ см}^{-1}$  спектров в жидкости были взяты из измерений в свободном объеме [22]. Спектральные характеристики вклада адсорбированных слоев, частота  $1386.6 \text{ см}^{-1}$  и ширина  $3 \text{ см}^{-1}$  были определены на основе феноменологического анализа экспериментальных данных. Аппаратная функция спектрометра составляла  $0.45 \text{ см}^{-1}$  [6], это учитывалось при расчете спектров с путем свертки.

В результате расчетов было получено хорошее соответствие с экспериментальными спектрами для всех давлений газа, кроме наибольшего значения 57.3 атм (рис. 5). При данном значении давления явно видно значительное превышение вклада конденсированной фазы над расчетным значением. Такое несоответствие могло быть связано с тем, что это измерение производилось при движении вниз по давлению. То есть сначала двуокись углерода была сконденсирована во всем объеме кюветы установлением давления 70 атм, после чего оно было уменьшено до появления мениска при 57.3 атм. После понижения давления кювета выдерживалась для установления фазового равновесия в течение  $\sim 15$  мин, что может быть недостаточным для установления фазового равновесия во всем объеме пор, поскольку десорбция в системах взаимосвязанных напоров с разветвленной структурой может быть чрезвычайно медленной [12]. В этом случае средняя плотность конденсированной фазы внутри пор может превышать равновесное значение, что может быть причиной как непосредственного роста сигнала, так и изменения характера поверхности адсорбции.

Лучшее согласие экспериментальных и расчетных спектров было получено для  $\alpha = 1.3$ . Превышение над единичным значением можно объяснить тем, что плотность упаковки молекул в первом слое несколько превосходит плотность последующих слоев. Действительно, среднее расстояние между молекулами в жидкости  $\sim 0.46$  нм несколько превосходит полученные выше оценочные значения для расстояния между молекулами в монослое. Такое различие может быть связано с тем, что плотность первого слоя определяется в основном взаимодействием молекул адсорбата с поверхностью, что, в частности, обуславливает слабую зависимость емкости монослоя  $n_m$  от температуры [16]. Слой, следующие за первым, взаимодействуют только с молекулами адсорбата, поэтому можно ожидать, что их структура более схожа с жидкостью. Поэтому полученное значение  $\alpha$ , достаточно близкое к единице, представляется вполне оправданным.

### Заключение

Сформулируем результаты и основные идеи настоящей работы. Моделирование поведения спектров двуокиси углерода в условиях сжатия в цилиндрических нанопорах со средним радиусом 2 нм и шириной распределения 0.5 нм, проведенное на основе представлений о поверхностной адсорбции и капиллярной конденсации, находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Развитое в работе модельное описание спектров может служить для анализа и интерпретации экспериментальных данных, позволяя как характеризовать фазовое поведение среды в нанопорах, так и определять параметры самих нанопористых структур. Таким образом, впервые представленный в работах [6, 7] подход к нелинейно-оптической диагностике фазового поведения молекулярных сред в нанопорах получил существенное развитие и может быть использован и для более обширной диагностики композитных структур на основе нанопористых матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-02-01309-а).

### Список литературы

1. Czeslik C., Kim Y.J., Jonas J. // *J. Chem. Phys.* 1999. **111**, N 21. P. 9739.
2. Luo R.-S., Jonas J. // *J. Raman Spectrosc.* 2001. **32**, N 11. P. 975.
3. Yi J., Jonas J. // *J. Phys. Chem.* 1996. **100**. P. 16789.
4. Czeslik C., Kim Y.-J., Jonas J. // *J. Raman Spectrosc.* 2000. **31**. P 571.
5. Zheltikov A.M. // *Laser Phys. Lett.* 2004. **1**. P. 468.
6. Аракчеев В.Г., Барагашвили В.Н., Валеев А.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 6. С. 20.
7. Arakcheev V.G., Valeev A.A., Morozov V.B., Olenin A.N. // *Laser Physics.* 2008. **18**, N 12. P. 1451.
8. Аракчеев В.Г., Барагашвили В.Н., Валеев А.А. и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. **4**, № 1. С. 57.
9. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Dubyanskiy S.A. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2008. **39**. С. 750.
10. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M. // *Rep. Prog. Phys.* 1999. **62**. P. 1573.
11. Pellenq R.J.-M., Coasne B.A., Denoyel R.O., Puibasset J. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2007. **160**. P. 1.
12. Woo H.-J., Monson P.A. // *Phys. Rev. E.* 2003. **67**. P. 041207.
13. Gelb L.D., Gubbins K.E. // *Langmuir.* 1998. **14**. P. 2097.
14. Span R., Wagner W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. **25**, N 6. P. 1509.
15. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. **60**. P. 309.
16. Burgess C.G.V., Everett D.H., Nuttall S. // *Langmuir.* 1990. **6**. P. 1734.
17. Everett D.H. // *Langmuir.* 1990. **6**. P. 1729.
18. Thomson W. // *Proc. R. Soc. Edinburgh.* 1870. **7**. P. 63; 1871. **42**. P. 448.
19. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* N. Y., 1982.
20. Ахманов С.А., Коротеев Н.Н. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., 1981.
21. Zeng X.C., Bergman D.J., Hui P.M., Stroud D. // *Phys. Rev. B.* 1988. **38**. P. 10970.
22. Аракчеев В.Г., Морозов В.Б. // Письма в ЖЭТФ. **90**, № 7. С. 574.

### Molecular medium phase behavior in nanopores and transformation of vibrational spectra

V. G. Arakcheev<sup>a</sup>, A. A. Valeev, V. B. Morozov, I. R. Farizanov

*Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics; International Laser Center,  
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.  
E-mail: <sup>a</sup>arakcheev@physics.msu.ru.*

Model description of molecular medium spectra at phase transitions in cylindrical nanopores was developed on the basis of thermodynamical conception of surface adsorption and capillary condensation. It was obtained a good accordance between calculated spectra and experimental ones measured at carbon dioxide adsorption and condensation in 2 nm radius pores of nanoporous glass Vycor. The model obtained associates spectral behavior with parameters of nanoporous structure and can be exploited for their determination on the basis of spectroscopic data.

*Keywords:* CARS spectroscopy, nanocomposite systems, nanopores, phase behavior.

PACS: 42.65.-Dr, 78.67-n, 78.67.Rb.

Received 29 December 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2011).

### Сведения об авторах

1. Аракчеев Владимир Генрихович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр.; e-mail: arakcheev@physics.msu.ru.
2. Валеев Антон Альбертович — канд. физ.-мат. наук, ассистент; e-mail: waleev@mail.ru.
3. Морозов Вячеслав Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: morozov@phys.msu.ru.
4. Фаризанов Ильнур Ривинатович — студент; e-mail: chelsea.physic@gmail.com.