

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539. 534.539.194

# Фурье-спектроскопия CO и CO<sub>2</sub>, находящихся в нанопорах аэрогеля, в ближнем ИК-диапазоне

А.А. Солодов, Т.М. Петрова, Ю.Н. Пономарев, А.М. Солодов\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 7.05.2020 г.

На Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR зарегистрированы полосы 3–0 оксида углерода и полосы 2 0 0 13 – 0 0 0 01 диоксида углерода, находящихся в нанопорах аэрогеля. Определены параметры спектральных линий, показана зависимость их полуширин от вращательных квантовых чисел. Проведено сравнение с параметрами линий полос 2–0 оксида углерода и 0 0 0 11 – 0 0 0 01 диоксида углерода, представленными в литературе.

*Ключевые слова:* CO, CO<sub>2</sub>, аэрогель, Фурье-спектроскопия; CO, CO<sub>2</sub>, aerogel, FTIR spectroscopy.

### Введение

Исследование спектров поглощения молекул в газовой фазе, находящихся в объеме нанопористых материалов, представляет интерес по причине особых условий межмолекулярных столкновений [1–12]. Из-за ограничения длины свободного пробега молекул газа стенками нанопор молекулы сталкиваются со стенками чаще, чем между собой, что приводит к дополнительному уширению спектральных линий. Эта особенность может быть использована для определения размера пор в наноструктурных материалах. Спектроскопический метод определения размера пор сравнивается с другими методами в [9, 10].

Отличие в условиях столкновений молекул в нанопорах по сравнению со свободным газом проявляется в зависимостях полуширин линий от вращательных квантовых чисел (вращательных зависимостях) [3–9]. Также указанные зависимости связаны со структурой нанопористых материалов: в [3–5] было показано, что вращательные зависимости газов в аэрогелях и ксерогелях различаются между собой. На данный момент подобные исследования немногочисленны и неизвестно, как вращательные зависимости газов, находящихся в нанопорах, меняются от полосы к полосе. Ранее нами были исследованы спектры поглощения оксида углерода CO [5] и диоксида углерода CO<sub>2</sub> [12] в нанопорах аэрогеля. В результате мы получили вращательные зависимости для полос 2–0 CO и 0 0 0 11 – 0 0 0 01 CO<sub>2</sub>. В настоящей работе мы используем аэрогели с аналогичной структурой и проводим исследование полосы 3–0 CO и полосы 2 0 0 13 – 0 0 0 01 CO<sub>2</sub>.

### Эксперимент

Образец аэрогеля длиной 110 мм был изготовлен в Институте катализа им. Г.К. Борецкого СО РАН (г. Новосибирск). Образец был разрезан по длине, и его части установлены в вакуумной кювете друг за другом, что позволило удвоить длину оптического пути.

Измерения спектров поглощения CO и CO<sub>2</sub> в нанопорах аэрогеля проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR (центр коллективного пользования ИОА СО РАН) при комнатной температуре. Спектрометр был укомплектован галогеновой лампой в качестве источника излучения, InSb-приемником, охлаждаемым жидким азотом, и CaF<sub>2</sub>-светоделителем. Условия, при которых проводились измерения, представлены в таблице. Интенсивности линий CO и CO<sub>2</sub>, попадающие в измеряемые спектральные интервалы, значительно меньше, чем в исследуемых нами ранее диапазонах [1–5, 12], поэтому использовался образец аэрогеля большей длины, измерения проводились при более высоком давлении и было усреднено большее количество зарегистрированных спектров.

Условия эксперимента

Газ	Диапазон, см <sup>-1</sup>	Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	Количество сканов	Давление, мбар
CO	6200–6500	0,013	12000	380
CO <sub>2</sub>	4800–4900	0,008	10000	74,56

Перед началом измерений образцы помещались в кювету и откачивались форвакуумным насосом в течение 8 ч. После этого через вакуумный пост в кювету напускался газ и выдерживался час. Давление определялось с помощью датчиков MKS Baratron и DVR Vacuubrand. Для стабилизации давления

\* Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru).

во время измерений вакуумная кювета была соединена с балластной емкостью объемом 3000 см<sup>3</sup>.

## Результаты и обсуждение

Обработка спектральных линий была выполнена путем подгонки контуров Фойгта к экспериментально зарегистрированным контурам. При подгонке были учтены линии газа, находящегося между образцами аэрогеля и окнами кюветы. На рис. 1 в качестве примера показан результат обработки линии P10 углекислого газа.

Согласно [2, 10, 11] в нанопорах полуширины линий ( $\Gamma$ ) формируются за счет столкновений молекул со стенками ( $\Gamma_{\text{wall}}$ ) и между собой ( $\Gamma_{\text{mol}}$ ), эти величины аддитивны:

$$\Gamma \approx \Gamma_{\text{wall}} + \Gamma_{\text{mol}}. \quad (1)$$

Для учета межмолекулярных столкновений с целью определения величин  $\Gamma_{\text{wall}}$  значения коэффициентов самоуширения линий CO и CO<sub>2</sub> были взяты из HITRAN [13].

Полученные из формулы (1) значения полуширин линий CO и CO<sub>2</sub> ( $\Gamma_{\text{wall}}$ ) в нанопорах аэрогеля применялись для оценки размера пор аэрогеля с помощью формулы

$$\Gamma_{\text{wall}} = \frac{1}{2\pi c} \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{\text{mol}}}},$$

где  $c$  – скорость света;  $A$  и  $V$  – площадь и объем нанопоры соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура газа;  $m_{\text{mol}}$  – масса молекулы [11]. При оценке размера пор использовались значения полуширин всех линий обоих газов и предполагалось, что поры имеют сферическую форму. Таким образом, средний диаметр пор составил 57 нм.

Полученные значения полуширин линий полос 3–0 CO и 2 0 0 13–0 0 0 0 1 CO<sub>2</sub> в зависимости

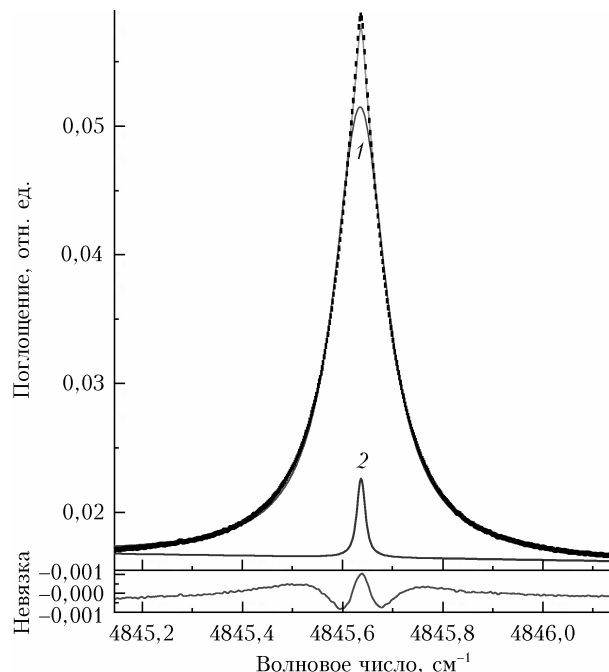


Рис. 1. Подгонка контуров Фойгта (линии) к зарегистрированному контуру линии P10 CO<sub>2</sub> (точки), находящегося: 1 – в нанопорах; 2 – в промежутках между образцом аэрогеля и окнами кюветы. Нижняя кривая показывает невязку между модельным и экспериментальным контурами

от  $m$  показаны на рис. 2 ( $m = -J$  для  $P$ -ветви и  $m = J + 1$  для  $R$ -ветви). Также для сравнения приведены полученные нами ранее вращательные зависимости для этих газов, соответствующие полосам 2–0 CO и 0 0 0 11–0 0 0 0 1 CO<sub>2</sub>. Размер пор аэрогелей в настоящей работе и в [5, 12] различался, что повлияло на значения полуширин, поэтому для удобства сравнения к каждому набору значений был применен множитель. Отметим, что размер пор не оказывает влияния на вращательные зависимости [5, 9], а структура аэрогелей в настоящем

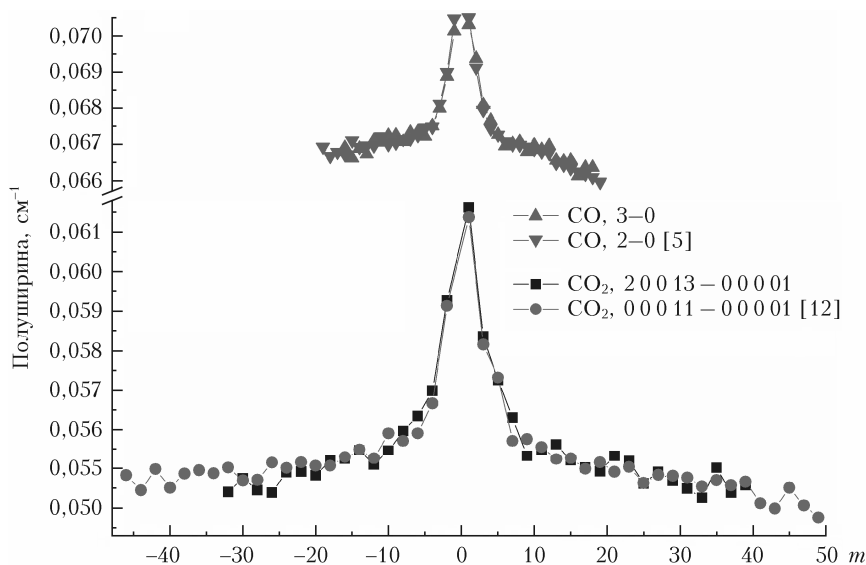


Рис. 2. Вращательные зависимости полуширин линий различных полос CO и CO<sub>2</sub> в аэрогеле, полученные в настоящей работе и в [5, 12]

исследовании и в [5, 12] идентична, поэтому сравнение, проводимое на рис. 2, корректно.

Видно, что тренды вращательных зависимостей CO и CO<sub>2</sub>, находящихся в аэрогеле, не изменяются от полосы к полосе, как и в случае нахождения газов в свободном состоянии [14, 15]. Несмотря на это, вращательные зависимости этих газов в нанопорах и в свободном состоянии значительно различаются [5, 12]. Значения полуширин линий CO<sub>2</sub> при малых  $m$  меняются почти в 2 раза сильнее по сравнению с CO. При  $m > 6$  значения полуширин обоих газов меняются очень слабо. Различие во вращательных зависимостях молекул CO и CO<sub>2</sub> указывает на разные потенциалы их взаимодействия с поверхностью нанопор аэрогеля. Для упомянутых газов в порах ксерогеля наблюдалась обратная ситуация: вращательные зависимости были одинаковыми [4, 7].

### Заключение

Получены вращательные зависимости полуширин линий полос 3–0 CO и 2 0 0 13–0 0 0 01 CO<sub>2</sub>, находящихся в нанопорах аэрогеля. В настоящей работе тренды вращательных зависимостей и зависимостей, соответствующих полосам 2–0 [5] и 0 0 0 11–0 0 0 01 [12] упомянутых газов, идентичны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-72-00145). Авторы выражают благодарность А.Ф. Данилюку за предоставленный образец аэрогеля.

1. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel // Opt. Express. 2010. V. 18, N 25. P. 26062–26067.
2. Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Danilyuk A.F. Spectroscopic nanoporometry of aerogel // JETP Lett. 2015. V. 101. P. 65–67.
3. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. Influence of nanoconfinement on the rotational dependence of line half-widths for 2–0 band of carbon oxide // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 637. P. 18–21.
4. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Glazkova E.A. Rotational dependences of line half-widths for CO and CO<sub>2</sub> confined in SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogel // Mol. Phys. 2017. V. 115, N 14. P. 1708–1712.
5. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Danilyuk A.F. FTIR spectroscopy of 2–0 band of carbon monoxide confined in silica aerogels with different pore sizes // Mol. Phys. 2019. V. 117, N 1. P. 67–70.
6. Hartmann J.-M., Sironneau V., Boulet C., Svensson T., Hodges J.T., Xu C.T. Collisional broadening and spectral shapes of absorption lines of free and nanopore-

- confined O<sub>2</sub> gas // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 032510–1–10.
7. Hartmann J.-M., Sironneau V., Boulet C., Svensson T., Hodges J.T., Xu C.T. Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 032510.
8. Hartmann J.-M., Boulet C., Vander Auwera J., El Hamzaoui H., Capoen B., Bouazaoui M. Line broadening of confined CO gas: From molecule-wall to molecule-molecule collisions with pressure // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 064302.
9. Hartmann J.-M., Vander Auwera J., Boulet C., Birot M., Dourges M.-A., Toupance T., El Hamzaoui H., Ausset P., Carre Y., Kocon L., Capoen B., Bouazaoui M. Infrared absorption by molecular gases to probe porous materials and comparisons with other techniques // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 237. P. 31–37.
10. Svensson T., Adolfsson E., Burreli M., Savo R., Xu C.T., Wiersma D.S., Svanberg S. Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: Experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes // Appl. Phys. B. 2013. V. 110, N 2. P. 147–154.
11. Svensson T., Lewander M., Svanberg S. Laser absorption spectroscopy of water vapor confined in nanoporous alumina: Wall collision line broadening and gas diffusion dynamics // Opt. Express. 2010. V. 18, N 16. P. 16460–16473.
12. Солодов А.А., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.М., Шалыгин А.С. Вращательная зависимость полуширин линий фундаментальной полосы 0 0 0 11–0 0 0 01 углекислого газа, находящегося в нанопорах аэрогеля: новые измерения // Оптика атмосф. и океана. 2020. Т. 33, № 7. С. 505–508.
13. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J. Vander, Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN 2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
14. Ngo N.H., Landsheere X., Pangui E., Morales S.B., Tran H., Hartmann J.-M. Self-broadening and-shifting of very intense lines of the 1-0 band of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 149. P. 285–290.
15. Toth R.A., Brown L.R., Miller C.E., Malathy V., Devi D., Benner C. Self-broadened widths and shifts of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>: 4750–7000 cm<sup>-1</sup> // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 239. P. 243–271.

### A.A. Solodov, T.M. Petrova, Yu.N. Ponomarev, A.M. Solodov. Fourier transform near-IR spectroscopy of CO and CO<sub>2</sub> confined in aerogel nanopores.

The 3–0 absorption band of carbon oxide and the 2 0 0 13–0 0 0 01 band of carbon dioxide, confined in aerogel, were recorded using a Bruker IFS 125HR FTIR spectrometer. The parameters of spectral lines are obtained, their dependences on rotational quantum numbers are presented. The parameters we found are compared with those for the 2–0 band of carbon oxide and the 0 0 0 11–0 0 0 01 band of carbon dioxide taken from literature.