

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 533.587+53.082.32

Оценка сечения поглощения запрещенной колебательной полосы водорода в нанопористом аэрогеле

Б.Г. Агеев, Ю.Н. Пономарев*

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

Поступила в редакцию 9.12.2019 г.

Представлены результаты измерений концентрации молекул H_2 в нанопорах образца аэрогеля (SiO_2) диаметром ~ 20 нм, выполненных по стандартной газометрической методике. На основе полученных данных о концентрации молекул в объеме нанопор и об интегральной интенсивности индуцированной столкновениями полосы поглощения H_2 0-1 сделаны оценки сечения поглощения в максимуме полосы.

Ключевые слова: аэрогель, нанопора, водород, газометрия, поглощение; aerogel, nanopore, hydrogen, gasometric, absorption.

Введение

Результаты исследования спектров поглощения молекулярных газов в оптически прозрачных нанопористых материалах с диаметром нанопор 5–50 нм демонстрируют определяющую роль влияния столкновений молекул со стенками нанопор на форму контуров, уширение и сдвиги спектральных линий, индуцирование поглощения на запрещенных колебательных переходах симметричных молекул, таких как H_2 [1–5]. Появление запрещенной полосы поглощения молекулярного водорода, находящегося в нанопорах аэрогеля [5], авторы указанной работы считают обусловленным столкновениями молекул H_2 со стенками нанопор и возможным вкладом слоя адсорбированных молекул. Оценка концентрации тех и других молекул не проводилась.

Цели настоящей работы – измерение концентрации молекул H_2 в газовой фазе в нанопорах SiO_2 газометрическим способом и оценка сечения поглощения в максимуме колебательной полосы 0-1 водорода, индуцированной столкновениями молекул со стенками нанопор, для условий эксперимента [5].

Измерение концентрации H_2 , адсорбированного образцом аэрогеля SiO_2

Аэрогель из диоксида кремния представляет собой прозрачное в видимой и ИК-областях спектра легкое ($0,03$ – $0,3$ г/см³) высокопористое (пористость может составлять 80–99%) вещество, структуру которого образуют небольшие сферические кластеры

из SiO_2 размером до 10 нм. Они соединены между собой в цепочки, формирующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом. Размеры пор могут достигать от нескольких десятков до сотен нанометров [6]. Мы использовали образец аэрогеля в форме параллелепипеда объемом $27,3$ см³, удельной плотностью $0,25$ г/см³ со средним размером пор 20 нм.

Применялись стандартная вакуумная техника и вариант газометрического метода (рис. 1), достаточно широко используемый в различных областях науки и техники (см., например, [7, 8]).

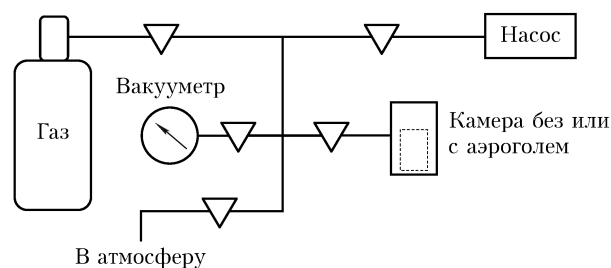


Рис. 1. Схема измерений адсорбционной способности аэрогеля

Сначала исследовалась адсорбция газа вакуумной системой. Из системы с экспозиционной камерой (объемом 0,5 л) откачивался воздух до остаточного давления $\sim 10^{-1}$ торр, после чего она заполнялась чистым H_2 при давлении, равном атмосферному на момент измерений, для исключения газообмена между внутренним объемом вакуумной системы и окружающим воздухом из-за возможных неконтролируемых протечек.

После этого в течение 4 ч регистрировалось изменение давления в вакуумной системе, соединенной с экспозиционной камерой. Такое время обусловлено тем, что, по данным [9], после 4 ч происходит

* Борис Григорьевич Агеев (ageev@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurpon@iao.ru).

стабилизация давления газа (даже для паров H_2O) в камере с аэрогелем.

Затем газ откачивался, и система вновь заполнялась воздухом. В экспозиционную камеру помещался исследуемый образец аэрогеля, и система, включая камеру с образцом аэрогеля, вновь откачивалась до того же остаточного давления, после чего повторно заполнялась водородом до атмосферного давления. Далее вновь регистрировался временной ход изменения давления в замкнутой системе.

Давления газов измерялось вакууметром модели 1227 (класс точности – 0,25). При работе в области атмосферного давления абсолютная приборная погрешность вакууметра составляет ± 2 торр.

Давление буферного газа в вакуумной системе измерялось при отсутствии и наличии образца аэрогеля в экспозиционной камере в идентичных условиях. Зависимости давления от времени показаны на рис. 2. Можно сделать вывод, что уменьшение давления буферного газа, наблюдаемое в системе, содержащей аэрогель, обусловлено его присутствием и свидетельствует об адсорбции газа образцом.

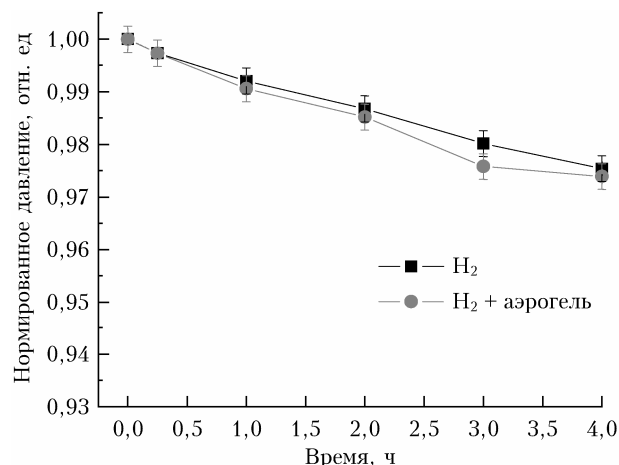


Рис. 2. Временная зависимость изменения давления в вакуумной системе без и при наличии образца аэрогеля; значения давления нормированы на начальное для каждой серии измерений

Сравнение давления в вакуумной системе без аэрогеля и с ним позволяет определить, какое количество газа адсорбируется образцом аэрогеля.

Давление газа p можно определить следующим образом:

$$p = nkT, \quad (1)$$

где n – число молекул в единице объема, $см^{-3}$; k – постоянная Больцмана; T – температура, К. Отсюда можно найти концентрацию молекул из измеренного давления газа в системе:

$$n = p/kT. \quad (2)$$

В нашем случае при экспозиции 2 ч концентрация молекул H_2 в системе без аэрогеля составит $(2,45 \pm 0,007) \cdot 10^{19} см^{-3}$, а при наличии образца – $(2,40 \pm 0,007) \cdot 10^{19} см^{-3}$. Эта величина, видимо,

соответствует концентрации газа внутри аэрогеля в предположении установившегося равновесного состояния, т.е. равенства давлений газа в вакуумной системе и в образце. А разность этих давлений обусловлена адсорбцией молекул газа стенками пор. В наших исследованиях при идентичных условиях (температура, образец, объем вакуумной системы, экспозиция) разница давлений в системе между случаем чистого H_2 и H_2 с аэрогелем дает концентрацию молекул H_2 , адсорбированных на стенках, равную $(0,38 \pm 0,7) \cdot 10^{17} см^{-3}$. Следовательно, адсорбированные аэрогелем молекулы H_2 находятся в основном в газовой фазе.

Полное число молекул газа, адсорбированных аэрогелем, можно оценить по концентрациям адсорбированного газа, определенным при его фиксированном давлении в экспозиционной камере с учетом объема исследуемого образца аэрогеля, в котором $\sim 80\%$ составляет объем пор. Для используемого образца эта величина составляет $(0,52 \pm 0,0016) \cdot 10^{21}$.

Оценка сечения поглощения в максимуме колебательной полосы 0-1 водорода

Измерения спектров поглощения H_2 в нанопористом аэрогеле были выполнены на Фурье-спектрометре IFS 125HR в области 2,1–2,5 мкм с разрешением $3 см^{-1}$ [5]. На рис. 3 приведен фрагмент спектра поглощения запрещенной колебательной полосы 0-1 молекулы H_2 при давлении 1015 мбар (763,16 торр). При таком давлении, согласно приведенным выше данным о доле молекул H_2 в газовой фазе, полученным газометрическим способом, их

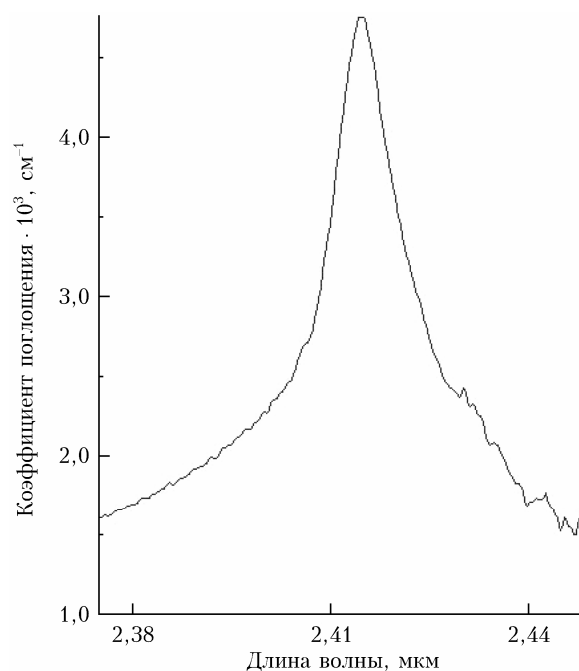


Рис. 3. Фрагмент спектра поглощения в области максимума полосы 0-1 H_2

концентрация составляет $2,50 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это соответствует сечению поглощения в максимуме полосы 0-1, равному $1,90 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$.

Относительная погрешность измеренного сечения поглощения определяется суммарной относительной погрешностью измерений давления в кювете без образца и с образцом (~1%) и погрешностью измерения сечения слабоселективного поглощения на Фурье-спектрометре (7–8% [10]), т.е. она не превышает 10%.

Заключение

Результаты измерений концентрации молекул водорода в нанопорах образца аэрогеля из диоксида кремния, проведенных газометрическим методом, показали, что при реализованных условиях адсорбированные аэрогелем молекулы находятся в основном в газовой фазе. В [5] были представлены Фурье-спектры поглощения H_2 в аэрогеле из SiO_2 в области 2,1–2,5 мкм. На основе полученных данных о концентрации молекул газа в объеме нанопор и данных работы [5] сделаны оценки сечения поглощения H_2 в полосе 0-1. Совместный учет полученных в настоящей работе и в [5] результатов может быть использован для понимания механизмов взаимодействия газов с поверхностями нанопористых структур и для разработок газовых сенсоров на основе нанопористых материалов.

Работа выполнена в рамках Проекта № АААА-А17-117033019937-0 Программы фундаментальных исследований государственных академий наук.

1. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel // Opt. Exp. 2010. V. 18. N 25. P. 26062–26067.
2. Auwera J.V., Ngo N.H., Hamzaoui H.El., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hartmann J.-M. Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // Phys. Rev. 2013. V. A88, N 4. P. 042506.

3. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Данилюк А.Ф. Экспериментальное исследование взаимодействия этилена с нанопорами аэрогелей различной плотности методом ИК-спектроскопии // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 4. С. 270–273; Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Danilyuk A.F. Experimental study by the IR spectroscopy method of the interaction between ethylene and nanopores of various densities // Atmos. Ocean. Opt. 2010. V. 23, N 4. P. 266–269.
4. 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.
5. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.А., Солодов А.М. Наблюдение запрещенной колебательной полосы поглощения H_2 в нанопорах аэрогеля // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99, вып. 11. С. 721–723.
6. Харжеев Ю.Н. Использование аэрогеля диоксида кремния в черенковских счетчиках // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2008. Т. 39, № 1. С. 271–325.
7. URL: <http://www.ngpedia.ru/id149767p1.html> (last access: 9.11.2019).
8. Луговской А.А., Осипов К.Ю., Тихомиров Б.А. Сорбция молекул воды нанопорами кремниевого (SiO_2) аэрогеля // Оптика атмосф. и океана. 2017. Т. 30, № 2. С. 124–127.
9. Солодов А.М., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Стариков В.И. Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 1. Измерения и моделирование // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 5. С. 378–386; Solodov A.M., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Starikov V.I. Fourier spectroscopy of water vapor in the volume of aerogel nanopores. Part 1. Measurements and calculations // Atmos. Ocean. Opt. 2014. V. 27, N 4. P. 372–380.
10. Пономарев Ю.Н., Пташник И.В., Солодов А.А., Солодов А.М. Основные источники погрешностей измерения слабого неселективного поглощения ИК-излучения водяным паром на Фурье-спектрометре с длинной оптической трассой // Оптика атмосф. и океана. 2017. Т. 30, № 5. С. 426–430; Ponomarev Yu.N., Ptashnik I.V., Solodov A.A., Solodov A.M. Main sources of uncertainties in measuring weak Near-Infrared water vapor continuum absorption with a Fourier spectrometer with a long optical path // Atmos. Ocean. Opt. 2017. V. 30, N 5. P. 481–484.

B.G. Ageev, Yu.N. Ponomarev. Estimation of absorption cross section of forbidden vibrational band of hydrogen in nanoporous aerogel.

The results of the measurements of H_2 molecules concentration into aerogel (SiO_2) nanopores with diameter 20 nm are presented. The standard gasometric method was used. The experimental data on H_2 molecule concentration together with the data on integral intensity of H_2 collision induced absorption band 0-1 were applied for estimation of the absorption cross section at the band maximum.