

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539. 534.539.194

**Вращательная зависимость полуширин линий
фундаментальной полосы 0 0 0 11 – 0 0 0 01 углекислого
газа, находящегося в нанопорах аэрогеля:
новые измерения**

**А.А. Солодов^{1, 2}, Т.М. Петрова¹, Ю.Н. Пономарев¹,
А.М. Солодов¹, А.С. Шалыгин^{3*}**

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

На Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в диапазоне 2250–2400 см⁻¹ при комнатной температуре зарегистрированы спектры поглощения углекислого газа, находящегося в аэрогеле с порами размером 60 нм. Определены параметры спектральных линий CO₂, показана зависимость их полуширин от вращательных квантовых чисел. Проведено сравнение с данными, представленными в литературе.

Ключевые слова: CO₂, аэрогель, Фурье-спектроскопия; CO₂, aerogel, FTIR spectroscopy.

Введение

В последние годы получили распространение исследования спектров поглощения газовой фазы молекул, находящихся в объеме нанопористых материалов [1–13]. В определенных пористых материалах их спектры состоят из различных узких линий, выделяющихся на фоне широкополосных спектров адсорбированных молекул. Однако параметры спектральных линий молекул в нанопорах и в свободном газе существенно отличаются. Это связано с ограничением длины свободного пробега молекул стенками нанопор, с которыми молекулы газов сталкиваются чаще, чем между собой. Такие условия приводят к дополнительному уширению спектральных линий молекул газов, а также влияют на зависимости полуширин линий от вращательных квантовых чисел (вращательные зависимости) [3–10]. Для атмосферной оптики подобные исследования представляют интерес из-за присутствия в атмосфере пористых аэрозолей, внутри которых происходят аналогичные столкновительные взаимодействия газов с поверхностью.

Сильное уширение спектральных линий в нанопорах приводит к перекрытию их контуров и сни-

жает точность определения их параметров. Поэтому наибольшее внимание уделяется молекуле оксида углерода [2–5, 9, 10], спектр которой состоит из изолированных сильных спектральных линий [14]. По сравнению с CO спектр CO₂ более плотный, что значительно усложняет обработку спектральных линий. В [6] параметры линий в центре полосы 2 0 0 12 – 0 0 0 01 диоксида углерода, находящегося в аэрогеле с порами размером 47 нм, не были определены из-за перекрытия с полосой 2 1 1 12 – 0 1 1 01. В [4, 8] были получены вращательные зависимости полуширин линий фундаментальной полосы CO₂, находящегося в ксерогелях с порами размером 42 и 80 нм.

В настоящей работе мы исследуем вращательную зависимость полуширин линий фундаментальной полосы поглощения CO₂, находящегося в объеме SiO₂ аэрогеля с порами размером 60 нм. По сравнению с нашим предыдущим исследованием [13] увеличено спектральное разрешение, использован образец большей длины, уменьшены зазоры между образцом аэрогеля и окнами кюветы.

Эксперимент

Измерения спектров поглощения CO₂ в нанопорах аэрогеля проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR (центр коллективного пользования ИОА СО РАН) в диапазоне 2250–2400 см⁻¹ при комнатной температуре со спектральным разрешением 0,005 см⁻¹. Спектрометр был укомплектован

* Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Антон Сергеевич Шалыгин (shas@catalysis.ru).

глобаром в качестве источника излучения, CaF₂-светоделителем и InSb-приемником, охлаждаемым жидким азотом

Перед началом измерений кювета, в которую помещался образец аэрогеля длиной 22 мм, откачивалась форвакуумным насосом в течение 4 ч. После этого через вакуумный пост в кювету напускался CO₂ до давления 0,38 мбар и выдерживался в течение часа. Давление определялось с помощью датчика MKS Baratron. Для стабилизации давления во время измерений вакуумная кювета была соединена с балластной емкостью объемом 3000 см³. Для улучшения отношения сигнала к шуму было проведено усреднение 1000 сканов и применен оптический фильтр.

Результаты и обсуждение

Обработка спектральных линий выполнялась путем подгонки контуров Фойгта к экспериментально зарегистрированным. При подгонке учитывались линии газа, находящегося в зазорах между образцом аэрогеля и окнами кюветы. Чтобы определить влияние величины зазоров между образцом и окнами кюветы на параметры линий CO₂, находящегося в аэрогеле, измерения поочередно проводились в кюветах длиной 23 и 25 мм. На рис. 1 показан результат обработки линии R36 углекислого газа, зарегистрированной при использовании кюветы длиной 23 мм, и для сравнения — та же линия, обработанная в предыдущих исследованиях [13].

Согласно [2, 10, 11] в нанопорах полуширины линий (Γ) формируются за счет столкновений молекул со стенками пор (Γ_{wall}) и между собой (Γ_{mol}), эти величины аддитивны:

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

Для учета межмолекулярных столкновений с целью определения Γ_{wall} коэффициенты самоуширения линий CO₂ были взяты из HITRAN2016 [14].

У вращательных зависимостей полуширин линий CO₂, полученных в настоящей работе (рис. 2) и в [13] (см. рисунок), разные формы. Это обусловлено следующим фактом: при определении параметров спектральных линий молекул, находящихся внутри нанопористых веществ, возникает ряд трудностей, в первую очередь связанных с обработкой перекрывающихся контуров, обусловленных поглощением газа, находящегося как внутри исследуемого образца, так и в промежутках между ним и окнами оптической кюветы. Погрешность определения параметров линий может зависеть от отношения интенсивностей этих контуров, которое в настоящей работе составило 11 и 8 для кювет длиной 23 и 25 см соответственно, а в [13] — 2. Разные отношения интенсивностей влияют на форму невязки между измеренными и подгоняемыми контурами (рис. 1). Общая невязка при подгонке является наложением двух невязок W-образной формы разной ширины, которые формирует каждый из контуров Фойгта. При подгонке, выполненной в [13], параметры ши-

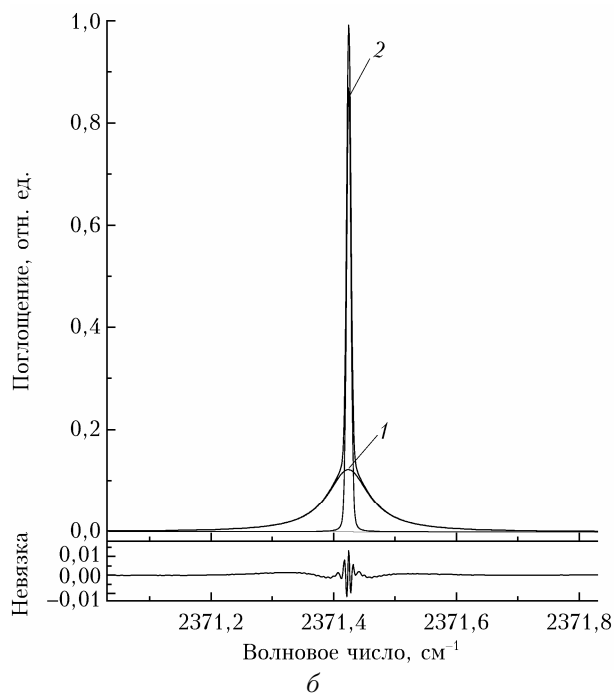
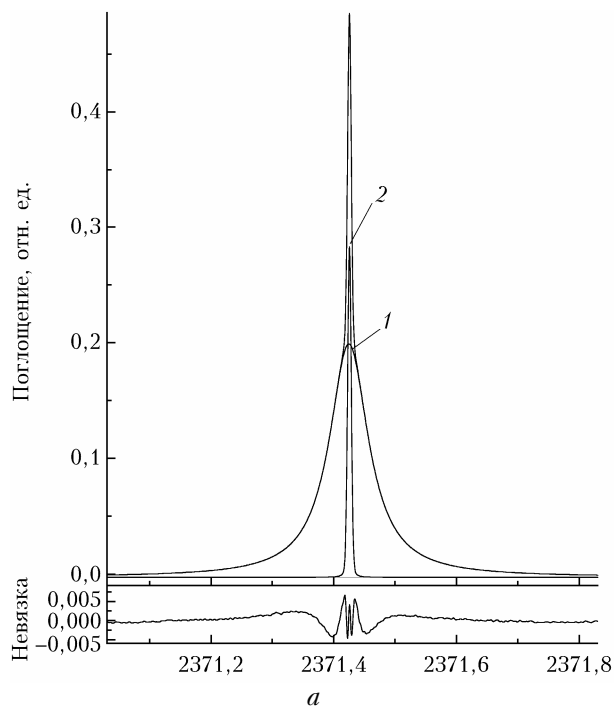


Рис. 1. Контурсы спектральной линии R36 CO₂, находящегося в аэрогеле (1) и в зазорах между образцом и окнами кюветы (2), полученные: а — в настоящей работе; б — в [13] путем подгонки контуров Фойгта к экспериментально зарегистрированным

рокого контура варьировались таким образом, чтобы уменьшить выраженную W-образную невязку узкого контура, показанную на рис. 1, б. Интенсивность узких контуров в [13] оказалась достаточной для искажения полуширины широких контуров настолько, чтобы изменить характер вращательной зависимости. Таким образом, наименьшая сумма квадратов

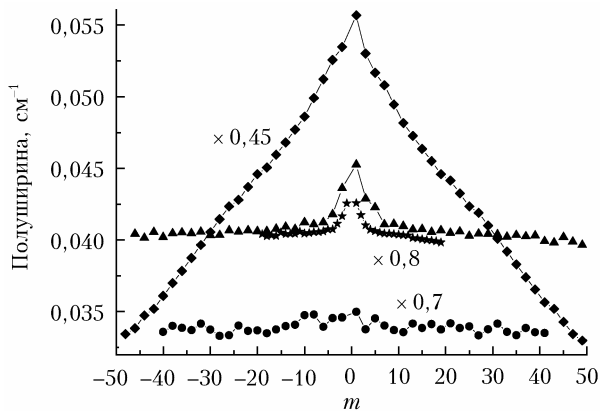


Рис. 2. Вращательные зависимости полуширин линий CO_2 , находящегося в аэрогеле (настоящая работа) (\blacktriangle), ксерогеле [4] (\bullet), в свободном состоянии [14] (\blacklozenge), а также CO , находящегося в аэрогеле [5] (\blackstar); для удобства сравнения к набору значений полуширин для каждого из газов был применен множитель (числа возле кривых)

отклонений между экспериментальными и модельными контурами может быть получена при неверных значениях параметров линий.

В настоящей работе при разных величинах зазоров, в которых находился газ в свободном состоянии, были получены одинаковые вращательные зависимости полуширин линий CO_2 в аэрогеле. Это подтверждает, что при определенном соотношении интенсивностей параметры узкого контура поглощения, соответствующего свободному газу, не оказывают существенного влияния на параметры широкого. Уменьшения влияния зазоров можно добиться путем уменьшения невязок при подгонке за счет использования более сложных модельных контуров, которые точнее описывают внутри- и межмолекулярные процессы, чем контур Фойгта (эффект ветра, интерференция, сужение Дике).

Полученные значения полуширин линий диоксида углерода Γ_{wall} , находящегося в нанопорах аэрогеля, приведены на рис. 2 в зависимости от m ($m = -J$ для P -ветви и $m = J + 1$ для R -ветви). Диаметр пор был оценен из полученных значений 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_{mol} — масса молекулы [11]. Предполагалось, что поры имеют сферическую форму. Было получено значение диаметра пор аэрогеля, равное 60 нм.

Для сравнения на рис. 2 приведены вращательные зависимости полуширин линий CO , находящегося в аэрогеле [5], CO_2 в ксерогеле [4] и CO_2 в свободном состоянии (коэффициенты самоуширения) [14]. Для удобства сравнения набор значений полуширин для каждого из газов был умножен на 0,8; 0,7; 0,45 соответственно. Отметим, что размер пор не влияет

на вращательные зависимости, только на значения полуширин [5, 10], поэтому сравнение на рис. 2 корректно. Видно, что в свободном газе полуширины линий CO_2 значительно сильнее зависят от m , чем в пористых материалах.

Принципиальные отличия потенциалов взаимодействия молекул в газовой фазе со стенками нанопор и между собой обсуждались ранее в [7]. Вращательные зависимости CO_2 и CO в аэрогеле имеют сходство: сильнее всего полуширины их линий меняются при малых m , а при $m > 6$ и $m > 4$ соответственно зависимости выражены слабо. Однако в случае CO_2 изменение полуширин при малых m почти вдвое больше. Вращательные зависимости CO_2 и CO в ксерогеле одинаковые: полуширины линий незначительно меняются при любых m .

С учетом одинакового химического состава аэрогеля и ксерогеля наблюдаемое различие вращательных зависимостей полуширин линий CO_2 , находящегося в их объеме, вероятно, связано с разной структурой этих материалов [15].

Заключение

Улучшение экспериментальных условий по сравнению с работой [13], в первую очередь — увеличение длины образца аэрогеля и уменьшение зазоров между ним и окнами кюветы, позволило значительно увеличить точность определения параметров спектральных линий. Вращательные зависимости, полученные в настоящей работе и в [13], имеют разные формы. В настоящей работе вращательная зависимость более корректно отображает столкновительные взаимодействия молекул углекислого газа со стенками нанопор аэрогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-72-00145).

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_2 confined in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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. Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Danilyuk A.F. Line broadening of carbon dioxide confined in nanoporous aerogel // Proc. SPIE. 2016. V. 10035. P. 100350M.
7. 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 O₂ gas // *Phys. Rev. A*. 2013. V. 87. P. 032510-1-10.
8. *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.
 9. *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.
 10. *Hartmann J.-M., Vander Auwera J., Boulet C., Birot M., Dourges M.-A., Toupance T., Hamzaoui H.El, Ausset P., Carre Y., Kocou 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.
 11. *Svensson T., Adolfsson E., Burrese M., Savo R., Can Xu, 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.
 12. *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.
 13. *Солодов А.А., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.М., Шальгин А.С.* Вращательная зависимость полуширин линий фундаментальной полосы 0 0 0 11 – 0 0 0 01 углекислого газа, находящегося в нанопорах аэрогеля // *Оптика атмосф. и океана*. 2019. Т. 32, № 7. С. 516–518; *Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Shalygin A.S.* Rotational dependence of line half-width for 0 0 0 11 – 0 0 0 01 fundamental band of CO₂ confined in aerogel nanopores // *Atmos. Ocean. Opt.* 2019. V. 32, N 6. P. 619–621.
 14. *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.
 15. *Rolison D.R., Dunn B.* Electrically conductive oxide aerogels: New materials in electrochemistry // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 963–980.

A.A. Solodov, T.M. Petrova, Yu.N. Ponomarev, A.M. Solodov, A.S. Shalygin. **Rotational dependence of line half-width for the fundamental band 0 0 0 11 – 0 0 0 01 of CO₂ confined in nanoporous aerogel: new measurements.**

The absorption spectra of carbon dioxide confined in aerogel sample with pore sizes of 60 nm have been recorded at a room temperature in the 2250–2400 cm⁻¹ region using a Bruker IFS 125HR FTIR spectrometer. Parameters of spectral lines of CO₂ are derived; their dependence on rotational quantum numbers are shown. The results are compared with data available in literature.