

# Вращательная зависимость полуширин линий фундаментальной полосы 00011–00001 углекислого газа, находящегося в нанопорах аэрогеля

А.А. Солодов<sup>1,2</sup>, Т.М. Петрова<sup>1</sup>, Ю.Н. Пономарев<sup>1,2</sup>,  
А.М. Солодов<sup>1</sup>, А.С. Шалыгин<sup>3\*</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21.05.2019 г.

На Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в диапазоне 2250–2400 см<sup>-1</sup> впервые зарегистрирован спектр поглощения углекислого газа, находящегося в нанопорах аэрогеля. Исследована зависимость полуширин CO<sub>2</sub> от вращательных квантовых чисел и проведено сравнение с данными, представленными в литературе.

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

## Введение

В последние годы получили распространение исследования спектров поглощения газовой фазы молекул, находящихся в объеме нанопористых материалов [1–12]. За счет ограничения длины свободного пробега в нанопорах молекулы преимущественно сталкиваются с их стенками, а не между собой, как в свободном газе. Различие условий столкновения проявляется в уширении, сдвиге и форме спектральных линий молекул.

В работах [3–9] было показано, что полуширины спектральных линий молекул газов, находящихся в свободном состоянии и в нанопорах, имеют разные зависимости от вращательных квантовых чисел (вращательные зависимости). Наибольшее внимание было уделено исследованию вращательных зависимостей полуширин линий молекулы оксида углерода (СО), находящегося в объеме пор аэрогелей и ксерогелей. Это связано с тем, что СО имеет интенсивные изолированные спектральные линии, контуры которых не перекрываются даже при сильном уширении в порах диаметром менее 10 нм [10]. По сравнению с молекулой СО спектр СО<sub>2</sub> более плотный, что усложняет обработку спектральных линий. В [6] параметры спектральных линий в центре полосы

20012–00001 СО<sub>2</sub>, находящегося в аэрогеле с порами размером 47 нм, не были определены из-за их перекрытия с линиями полосы 21112–01101. В [4, 7] были получены вращательные зависимости полуширин линий фундаментальной полосы СО<sub>2</sub>, находящегося в ксерогелях с размерами пор 42 и 80 нм.

В этой работе мы впервые исследуем вращательную зависимость полуширин линий фундаментальной полосы поглощения СО<sub>2</sub>, находящегося в объеме аэрогеля SiO<sub>2</sub> плотностью 0,09 г/см<sup>3</sup>.

## Эксперимент

Спектры поглощения СО<sub>2</sub> в нанопорах аэрогеля измерялись на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR (центр коллективного пользования ИОА СО РАН) в диапазоне 2250–2400 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением 0,007 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Спектрометр был укомплектован глобаром в качестве источника излучения, светоделителем из CaF<sub>2</sub> и приемником на основе InSb, охлаждаемым жидким азотом. Перед началом измерений образец длиной 6 мм помещался в кювету длиной 9 мм, которая откачивалась форвакуумным насосом в течение четырех часов. После этого через вакуумный пост в кювету напускался СО<sub>2</sub> до давления 0,96 мбар и выдерживался в течение часа. Давление определялось с помощью датчика MKS Baratron, а для его стабилизации во время измерений вакуумная кювета была соединена с балластной емкостью объемом 3000 см<sup>3</sup>. Для улучшения отношения сигнала к шуму было проведено усреднение по 2000 сканов.

\* 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).

Обработка спектральных линий была выполнена по методике, описанной в работе [3]. В нанопорах полуширины линий ( $\Gamma$ ) формируются за счет столкновений молекул со стенками ( $\Gamma_{\text{wall}}$ ) и между собой ( $\Gamma_{\text{mol}}$ ), эти величины аддитивны:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{wall}} + \Gamma_{\text{mol}}.$$

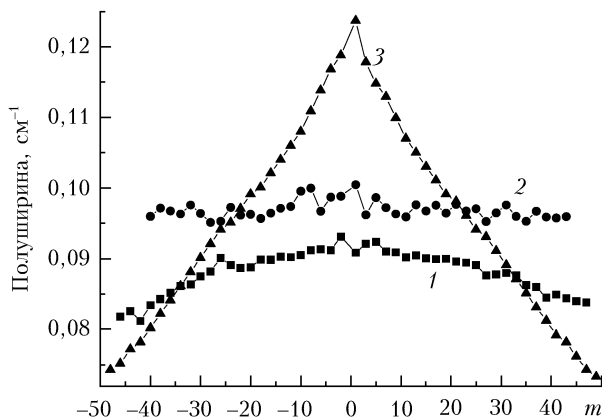
Для учета межмолекулярных столкновений с целью определения величин  $\Gamma_{\text{wall}}$  коэффициенты самоуширения линий CO были взяты из HITRAN [13].

## Результаты и обсуждение

Полученные значения полуширин линий  $\text{CO}_2$  ( $\Gamma_{\text{wall}}$ ), находящегося в нанопорах аэрогеля, в зависимости от вращательного квантового числа  $m$  представлены на рисунке ( $m = -J$  для  $P$ -ветви и  $m = J + 1$  для  $R$ -ветви). Диаметр пор был рассчитан 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 нанопор соответственно;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура газа;  $m_{\text{mol}}$  — масса молекулы [11]. Диаметр пор аэрогеля составил 43 нм.



Вращательная зависимость полуширин линий  $\text{CO}_2$ , находящегося в нанопорах аэрогеля (1), ксерогеля (2) [4] и в свободном состоянии (3) [13]

Для сравнения на рисунке показаны вращательные зависимости полуширин линий поглощения  $\text{CO}_2$ , находящегося в порах ксерогеля [4] и в свободном состоянии (для расчетов использовались данные [13]). Значения полуширин линий  $\text{CO}_2$ , находящегося в нанопорах аэрогеля, отличаются на 9% при минимальных и максимальных значениях  $m$ ; при нахождении газа в ксерогеле изменения значений полуширин находятся в пределах погрешности. Для  $\text{CO}_2$  в свободном состоянии они меняются более чем на 60%. Принципиальные отличия потенциалов взаимодействия молекул газовой фазы со стенками нанопор и между собой, определяющих значения полуширин, обсуждались в [9].

Различия вращательных зависимостей полуширин линий поглощения  $\text{CO}_2$ , находящегося в нанопорах аэрогеля и ксерогеля, вероятно, связаны с различием структур данных материалов [14]. Разница в размере пор роли не играет, так как она оказывает влияние только на значения полуширин, а не на вращательную зависимость [5, 10]. Отметим также, что значения полуширин линий  $\text{CO}_2$  в нанопорах аэрогеля в зависимости от  $m$  меняются плавно, без резких скачков при малых квантовых числах ( $m < 4$ ), как в полосе поглощения 2–0 CO, находящегося в объеме аналогичных аэрогелей [5].

## Заключение

Впервые исследована вращательная зависимость полуширин линий фундаментальной полосы поглощения  $\text{CO}_2$ , находящегося в нанопорах аэрогеля. Полученная зависимость отличается от зависимости для  $\text{CO}_2$  в нанопорах ксерогеля, что, вероятно, обусловлено различием структур данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (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  $\text{CO}_2$  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. 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. 042506.
8. Hartmann J.-M., Boulet C., Vander Auwera J., Hamzaoui H.El, 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., 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  $\text{O}_2$  gas // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 032510.
10. Hartmann J.-M., Vander Auwera J., Boulet C., Birot M., Dourges M.-A., Toupance T., Hamzaoui H.El, 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.
11. *Svensson T., Adolfsson E., Burresi 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. *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. *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 fundamental band of CO<sub>2</sub> confined in nanoporous aerogel.**

The absorption spectrum of carbon dioxide confined in aerogel have been measured in the 2250–2400 cm<sup>-1</sup> region for the first time using a Bruker IFS 125HR FTIR spectrometer. Dependence of CO<sub>2</sub> half-widths on rotational quantum numbers was studied and compared with the data available in literature.