

## Уширение линий поглощения оксида углерода, вызванное столкновениями со стенками нанопор гибридного $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля

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

Поступила в редакцию 4.08.2016 г.

Впервые зарегистрированы спектры поглощения молекул СО, находящихся в нанопорах гибридного  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля. Определены значения полуширин спектральных линий СО, проанализирована их зависимость от вращательного квантового числа  $J$ , проведено сопоставление полученных результатов с данными, имеющимися в литературе.

**Ключевые слова:** СО,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогель, полуширины линий; СО,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  xerogel, line half-widths.

### Введение

Нанопористые материалы в настоящее время широко применяются в катализе, создании сенсоров, молекулярных сит, газовых аккумуляторов и т.д. [1]. В последние годы большое внимание уделяется исследованию спектров поглощения молекул в нанопористых структурах, как находящихся в газовой фазе [2–8], так и адсорбированных [9] на внутренней поверхности нанопор. Интерес к спектрам газовой фазы молекул в объеме нанопор обусловлен особыми условиями столкновений, отличными от условий в свободном газе. Ограничение длины свободного пробега молекул внутри нанопор приводит к увеличению частоты столкновений со стенками. Такие столкновения оказывают доминирующее влияние на уширение, сдвиг и форму спектральных линий. Данные о параметрах спектральных линий молекул в нанопорах позволяют получить информацию о характеристиках нанопор, например, об их размере [4, 5] и особенностях взаимодействия молекул с поверхностью, в том числе со слоями адсорбированных молекул исследуемого газа.

Зависимости полуширин спектральных линий молекул, находящихся в нанопорах, от вращательного квантового числа  $J$  существенно отличаются от аналогичных зависимостей для свободного газа. Так, в ксерогеле с диаметром пор 80 нм полуширины линий поглощения СО очень слабо зависят от враща-

тельного квантового числа  $m$  ( $m = -J$  для линий  $P$ -ветви и  $m = J + 1$  для линий  $R$ -ветви) [7]. Для той же молекулы в аэрогеле с диаметром пор 20 нм полуширины линий при малых значениях  $m$  изменяются приблизительно как в свободном газе, но уже при  $m > 4$  зависимость становится слабовыраженной [3]. Вращательная зависимость полуширин линий газов ранее исследовалась лишь в нанопористых материалах, состоящих из  $\text{SiO}_2$ , в единичных работах [3, 7, 8]. Полученных в них экспериментальных данных явно не достаточно для определения влияния характеристик нанопористого материала на зависимость полуширин спектральных линий от  $J$  для разных типов молекул газа и размеров нанопор.

В данной работе мы впервые провели исследование зависимости полуширин линий СО, находящихся в нанопорах гибридного ксерогеля на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , от вращательного квантового числа. Размер пор ксерогеля является промежуточным между значениями пор материалов, используемых в работах [3, 7].

### Измерения и обработка спектра поглощения СО в нанопорах ксерогеля

Измерения спектров поглощения СО в нанопорах  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR (Центр коллективного пользования Томского научного центра СО РАН) в диапазоне 2000–2300  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре со спектральным разрешением 0,007  $\text{cm}^{-1}$ . В данный диапазон попадает основная полоса поглощения оксида углерода 1–0 [10]. Спектрометр

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

был укомплектован глобаром в качестве источника излучения, CaF<sub>2</sub>-светоделителем и InSb-приемником, охлаждаемым жидким азотом. Перед началом измерений образец ксерогеля длиной около 7 мм помещался в вакуумную кювету длиной 9 мм и откачивался в течение 4 ч форвакуумным насосом. После этого через вакуумный пост в кювету напускался оксид углерода. Заполненная газом кювета с образцом выдерживалась в течение 1 ч для достижения адсорбционного равновесия. Для стабилизации давления во время измерений вакуумная кювета была соединена с балластной емкостью объемом 3000 см<sup>3</sup>. Измерения проводились при давлении CO 0,9 мбар, определяемом с помощью датчика MKS Varatron с погрешностью измерения не более 0,25%. Для улучшения отношения сигнала к шуму при измерении спектров поглощения каждого из газов проводилось 3000 сканирований.

Образец SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля был изготовлен в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН по технологии, описанной в работах [11, 12].

На рис. 1 показан фрагмент зарегистрированного спектра, из которого видно, что спектральные линии газовой фазы состоят из двух контуров разной ширины. Широкий контур соответствует газу, находящемуся в нанопорах ксерогеля, узкий контур – газу в промежутках между окнами кюветы и образцом ксерогеля. Обработка спектральных линий проводилась путем одновременной подгонки двух контуров Фойгта к экспериментально зарегистрированным.

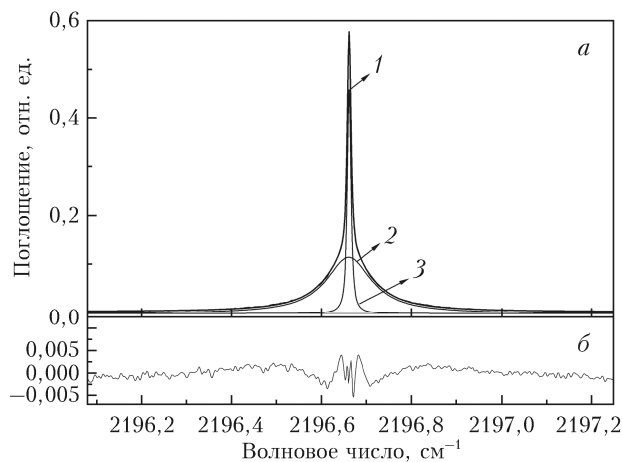


Рис. 1. Обработка зарегистрированной спектральной линии оксида углерода R(14) (1): а – подгонка контуров Фойгта к экспериментально зарегистрированным контурам линий CO, находящегося в нанопорах ксерогеля (2) и в промежутках между образцом ксерогеля и окнами кюветы (3); б – невязка между экспериментальными данными и подгонкой

Вклады столкновений молекул со стенками и между собой в полуширину линий являются аддитивными [3–5, 7]. Для учета межмолекулярных столкновений значения самоуширений линий CO были взяты из базы данных HITRAN [10]. Более подробно процедура определения полуширин ранее описывалась нами в работе [3].

## Обсуждение результатов эксперимента

Полученные значения полуширин линий CO, находящегося в нанопорах SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля, в зависимости от вращательных квантовых чисел приведены на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке также показаны полуширины CO в SiO<sub>2</sub>-аэрогеле с диаметром пор 20 нм [3], полуширины CO в SiO<sub>2</sub>-ксерогеле с диаметром пор 80 нм [7] и коэффициенты самоуширения CO в свободном состоянии [10].

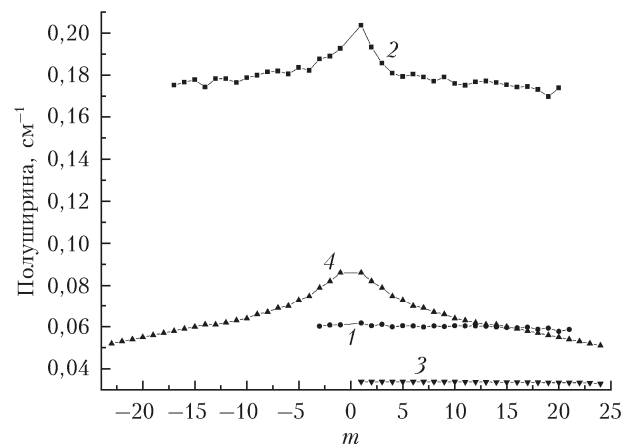


Рис. 2. Зависимость полуширин спектральных линий от  $m$ : 1 – CO в SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеле (данная работа); 2 – CO в SiO<sub>2</sub>-аэрогеле с диаметром пор 20 нм [3]; 3 – CO в SiO<sub>2</sub>-ксерогеле с диаметром пор 80 нм [7]; 4 – CO в свободном состоянии [10]

Из рис. 2 видно, что полуширины линий CO<sub>2</sub>, находящихся в нанопорах SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля, очень слабо зависят от  $m$  по сравнению с полуширинами линий свободных газов. Известно, что столкновительная полуширина линии определяется временем жизни энергетических уровней, участвующих в оптическом переходе. Таким образом, каждое столкновение молекулы со стенкой нанопор SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля приводит к прерыванию процесса поглощения излучения (переводит молекулу на другой энергетический уровень) [6].

Определим диаметр пор SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля из полученных значений полуширин линий CO с помощью формулы

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

где  $c$  – скорость света;  $A$  и  $V$  – площадь и объем нанопоры соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура газа;  $m_{mol}$  – масса молекулы [3–8].

В зависимости от формы пор, их соединения между собой, структуры поверхности соотношение  $A/V$  может варьироваться. Поры ксерогеля имеют очень сложную форму, и для ее определения необходимо провести ряд дополнительных исследований, что выходит за пределы целей, поставленных в данной работе. Для оценки эффективного диаметра пор мы использовали приближение как в работе [8],

считая их форму цилиндрической и  $A/V = 4/d$  (где  $d$  – диаметр). Диаметр пор, таким образом, составил 42 нм.

Полученные зависимости полуширин линий от  $m$  значительно ближе к вращательной зависимости CO в ксерогеле с диаметром пор 80 нм, чем к CO в аэрогеле с диаметром пор 20 нм. Наблюдаемая очень слабая зависимость полуширин линий газов от вращательных квантовых чисел в SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-аэрогеле по сравнению с SiO<sub>2</sub>-аэрогелем [3] может быть связана с размером пор. В обоих видах наноматериалов их диаметры значительно больше расстояний, на которых молекулы взаимодействуют с поверхностью. Так как нанопоры SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля больше по диаметру нанопор SiO<sub>2</sub>-аэрогеля приблизительно в 2 раза, следует ожидать уменьшения влияния потенциала взаимодействия газа с поверхностью на полуширины линий и, как следствие, уменьшения вращательной зависимости [3]. Другие причины разных вращательных зависимостей могут быть связаны с различием структур аэрогелей и ксерогелей, а также с введением атомов алюминия в каркас используемого в данной работе ксерогеля. Для более полного анализа приведенных выше экспериментальных данных нужны дополнительные исследования спектров поглощения более широкого класса молекул как в аэрогелях, так и в ксерогелях с различными диаметрами пор.

### Заключение

Впервые зарегистрированы спектры поглощения CO, находящегося в нанопорах SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля. Эффективный диаметр пор, определенный из спектроскопических измерений, составил 42 нм. Полуширины линий молекул CO, находящихся в SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеле, практически не зависят от вращательных квантовых чисел по сравнению с полуширинами линий свободных газов. Вращательные зависимости, полученные в данной работе и в [7], идентичны, несмотря на различия диаметров пор ксерогелей в 2 раза.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН С.Г. Псахье и д.т.н. М.И. Лернеру за внимание к работе и полезные обсуждения, к.х.н. Е.А. Глазковой и к.х.н. О.В. Бакиной за изготовления образца SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ксерогеля.

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук МК-7801.2015 и программы ОФН РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения», проект 3.9.7.

- Xu Q. Nanoporous materials: Synthesis and applications. Boca Raton: CRC Press, FL. 2013. 384 p.
- 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.

- 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.
- Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Danilyuk A.F. Spectroscopic nanoporometry of aerogel // J. Exp. Theor. Phys. Lett. 2015. V. 101, N 1. P. 65–67.
- Svensson T., Adolfsson E., Burrese 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, iss. 2. P. 147–154.
- 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 (10 p.).
- Hartmann J.-M., Boulet C., Auwera V.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.
- Auwera V.J., Ngo N.H., El Hamzaoui H., 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. A. 2013. V. 88. P. 042506.
- Suetaka W. Surface infrared and Raman spectroscopy. Methods and applications. N.Y.: Plenum Press, 1995. 270 p.
- Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner C.D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Bouillon V., Browng L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Miller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G. The HITRAN-2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
- Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Глазкова Е.А., Бакина О.В., Лернер М.И. ИК-спектры поглощения CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в нанопорах SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-аэрогеля // Оптика атмосф. и океана. 2016. Т. 29, № 5. С. 380–385; Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I. Infrared absorption spectra of CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in nanopores of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel // Atmos. Ocean. Opt. 2016. V. 29, N 5. P. 404–409.
- Aravind P.R., Mukundan P., Pillai P.K., Warrior K.G.K. Mesoporous silica–alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol–gel route followed by subcritical drying // Micropor. Mesopor. Mat. 2006. V. 96, iss. 1–3. P. 14–20.

A.A. Solodov, Yu.N. Ponomarev, T.M. Petrova, A.M. Solodov. **Broadening of CO absorption lines caused by collisions with nanopore walls of hybrid SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogel.**

Absorption spectrum of carbon oxide confined in nanopores of hybrid SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogel has been recorded for the first time. Half-width values of spectral lines was obtained; their dependence on quantum numbers was considered and compared with the data available in literature.