

Уширение линий поглощения H_2O , CO и CO_2 , находящихся в нанопорах аэрогеля и ксерогеля

В.И. Стариков*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

Поступила в редакцию 29.11.2019 г.

Проведено вычисление уширения линий поглощения молекул H_2O , CO и CO_2 , находящихся в нанопорах аэрогеля и ксерогеля сферической и цилиндрической формы диаметром от 20 до 90 нм при давлении от 0,9 до 50 мбар при комнатной температуре. Рассмотрена модель, в которой уширение линий молекулы обусловлено упругими столкновениями свободных молекул со стенками ячейки и неупругими столкновениями с молекулами, физически адсорбированными на стенках ячейки. Сделана оценка поверхностной концентрации центров адсорбции в порах аэрогеля. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: водяной пар, окись углерода, углекислый газ, уширение спектральных линий, аэрогель, ксерогель, нанопоры; water vapor, carbon oxide, carbon dioxide, half-width of spectral lines, aerogel, xerogel, nanoporous.

Введение

Колебательно-вращательные спектры поглощения таких газов, как H_2O , O_2 , NH_3 , CO и CO_2 , ограниченных объемом нанопор, изучались во многих работах (см., например, [1–14] и ссылки в них). Исследование спектров молекул в таких условиях важно для понимания процессов взаимодействия газов с поверхностью поры, в частности с присутствующими в атмосфере высокопористыми аэрозольными частицами.

Было показано, что самоограничение газов объемом нанопор — это один из механизмов уширения спектральных линий. Выявлено, что при малых давлениях полуширина линии практически не зависит от оптического перехода, обратно пропорциональна квадратному корню из массы молекулы и среднему размеру поры [5, 7]. Установлено, что такие механизмы уширения линий, как столкновения молекул со стенками поры и столкновения свободных молекул между собой, дают аддитивные вклады в общую полуширину линий.

В расчетах полуширин линий применяется потенциал взаимодействия «молекула — стенка». Предполагается, что стенка образована атомами, расположенными на поверхности поры с определенной плотностью, например атомами кислорода в случае нанопор ксерогеля [5].

В [9, 10] предложена модель, в которой рассеивающими центрами для свободных молекул являются не атомы стенки, а физически адсорбированные на центрах адсорбции молекулы газа, и в расчетах полуширин линий используется потен-

циал «молекула — адсорбированная молекула». Между физически адсорбированными молекулами и поверхностной порой устанавливается слабая молекулярная связь, на порядок меньше химической связи, что позволяет адсорбированным молекулам снова переходить в свободное состояние.

Эта модель развивается в настоящей работе. В дополнение к расчетам, которые были сделаны ранее в [9, 10, 12, 13] для H_2O и CO в порах аэрогеля, в настоящей работе дана оценка поверхностной концентрации α_s центров адсорбции в этих порах, с найденной оценкой α_s проведены расчеты полуширин линий H_2O , CO и CO_2 в порах аэрогеля для различных давлений и различных размеров. Со значением α_s , взятым из литературы для поверхности ксерогеля, выполнены аналогичные расчеты полуширин линий отмеченных газов, но для пор ксерогеля. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными, в некоторых случаях данные не совпадают.

Модель расчета

В рассматриваемой модели, детальное описание которой дано в [9, 10], предполагается, что часть молекул находится в свободном состоянии (это активные поглощающие излучение молекулы A), а другая часть адсорбируется на поверхности поры (это молекулы A'). За счет установления адсорбционной связи с поверхностью поры и влияния локального электрического поля от поверхности поры молекулы A' могут иметь отличные от A электрооптические параметры (дипольный μ , квадрупольный q моменты или поляризуемость α); вра-

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

щение молекул A' может быть свободным или заторможенным.

Общая полуширина колебательно-вращательной (КВ) линии поглощения (i) \rightarrow (f) (i и f обозначают начальное и конечное состояния в переходе) молекул, находящихся в нанопорах при давлении P и температуре T , определяется как

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{wall}} + \Gamma_{if}(\text{ad}) + \Gamma_{if}(\text{mol}) + \Gamma_D. \quad (1)$$

Первый вклад Γ_{wall} обусловлен упругими столкновениями молекул со стенками нанопоры, вызывающими прерывание процесса поглощения. Он не зависит от линии, от химического состава поры и давления газа внутри нее и определяется ее размерами и средней скоростью движения свободных молекул. Второй вклад $\Gamma_{if}(\text{ad})$ обусловлен столкновениями свободных молекул A с физически адсорбированными на стенках поры молекулами A' , третий вклад $\Gamma_{if}(\text{mol})$ — столкновениями между свободными молекулами A из газовой фазы, четвертый вклад $\Gamma_D = 3,581 \cdot 10^{-7} v_0 \sqrt{T/m}$ (v_0 — частота, m — масса поглощающей молекулы) определяет доплеровскую полуширину линии. Предполагается, что все механизмы уширения дают аддитивные вклады в общую полуширину линий (для отдельных вкладов из (1) этот вопрос обсуждается, например, в [5, 9]).

Для оценки Γ_{wall} можно использовать выражение [15]:

$$\Gamma_{\text{wall}} = \frac{v_m}{2\pi c} \cdot \frac{S_p}{4V_p}, \quad (2)$$

где $v_m = [8k_B T / (\pi m)]^{1/2}$ — средняя тепловая скорость молекулы; S_p и V_p — площадь и объем поры ($S_p/V_p = 6/d$ для сферической поры диаметром d ; $S_p/V_p = 4/d$ для цилиндрической поры длиной $l \gg d$); k_B — постоянная Больцмана.

Вклад $\Gamma_{if}(\text{mol})$ может быть вычислен по формулам из полуклассической теории уширения спектральных линий молекул, например по формуле [16]:

$$\Gamma_{if}(\text{mol}) = n_{\text{mol}}(P, T) \left(\frac{v_m}{c} \right) \sigma_{if}(\text{mol}), \quad (3)$$

где n_{mol} — концентрация свободных молекул; c — скорость света; $\sigma_{if}(\text{mol})$ — сечение рассеяния, определяемое потенциалом взаимодействия $V(A-A)$ между свободными молекулами, КВ волновыми функциями и частотами переходов в них. Зависимость концентрации n_{mol} от давления и температуры для свободных молекул определяется законом идеального газа:

$$n_{\text{mol}} = n_0(P_0, T_0) (P/P_0) (T_0/T). \quad (4)$$

Для $T_0 = 300$ К и $P_0 = 1,0$ атм $n_0(T_0, P_0) \equiv n_0 = 2,49 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В настоящей работе все расчеты проведены для $T = T_0 = 300$ К. Для этой температуры

$$\Gamma_{if}(\text{mol}) = (P/\text{атм}) \gamma_{if}^0(\text{mol}) = P \gamma_{if}(\text{mol}), \quad (5)$$

где

$$\gamma_{if}^0(\text{mol}) = n_0 \left(\frac{v_m}{c} \right) \sigma_{if}(\text{mol}) \quad (6)$$

— полуширина линии (см^{-1}), вызванная столкновениями свободных молекул при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 1,0$ атм, а γ_{if} — коэффициенты самоуширения свободных молекул ($\text{см}^{-1}/\text{атм}$).

В таблице представлены усредненные соотношения для разных вкладов из (1), вычисленные для водяного пара, окиси углерода и углекислого газа для условий эксперимента из [3, 9, 11, 14].

Усредненные (по количеству использованных экспериментальных данных N для $\Gamma \equiv \Gamma(\text{exp})$) соотношения для различных вкладов из (1) в полуширину линий поглощения H_2O , CO и CO_2 ($T = 300$ К)

Газ	N	d , нм	Γ_{wall} , см^{-1}	P , мбар	Γ		$\Gamma(\text{ad})/\Gamma(\text{mol})$
					$\Gamma(\text{mol}) + \Gamma_D$	$\Gamma(\text{mol})$	
H_2O	23	20 ¹	0,234	10	28,1	102,2	21,4
CO	20	25 ²	0,145	50	22,9	54,8	10,3
CO_2	40	43 ³	0,069	0,9	40,8	902,4	199,5

Примечание. 1, 2, 3 — приведено в [3, 9], [11] и [14] соответственно; вклад $\Gamma_D = 7,3 \cdot 10^{-3}$; $4,65 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для H_2O , CO и CO_2 рассчитан для частот $v_0 = 5000,0$; $4000,0$ и $2300,0 \text{ см}^{-1}$.

Значения полуширин линий $\Gamma_{if}(\text{mol})$ рассчитывались полуклассическим методом Робера—Бонами [17], в отношении $\Gamma(\text{ad})/\Gamma(\text{mol})$ вклад $\Gamma(\text{ad})$ оценивался как $\Gamma(\text{ad}) = \Gamma(\text{exp}) - \Gamma_{\text{wall}}$.

Из 6-го столбца таблицы видно, что для давлений $P = 10$; 50 и $0,9$ мбар, при которых были получены экспериментальные спектры для H_2O , CO и CO_2 [3, 9, 11, 14], вкладом $\Gamma_{if}(\text{mol}) + \Gamma_D$ в формуле (1) можно пренебречь по сравнению с вкладом $\Gamma_{\text{wall}} + \Gamma(\text{ad})$. Таким образом, анализ спектров, полученных для условий нанопор при низких давлениях (в рассмотренных случаях до 50 мбар) может быть проведен с использованием соотношения

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{wall}} + \Gamma_{if}(\text{ad}). \quad (7)$$

Столбец 7 показывает значительное увеличение полуширины линии поглощения в условиях нанопор по сравнению с полушириной линии $\Gamma(\text{mol})$ для свободных молекул, находящихся при тех же давлениях и температуре.

В случае водяного пара происходит увеличение полуширины линии более чем в 100 раз, в случае окиси углерода — более чем в 50 раз и в случае углекислого газа — более чем в 900 раз. Это — суммарный эффект действия ограниченного объема и столкновения с адсорбированными молекулами на полуширину линий. В столбце 8 выделен эффект увеличения полуширины линий за счет столкновений свободных молекул с адсорбированными на стенках поры молекулами. За счет этого эффекта увеличение полуширины линии происходит более чем в 20, 10 и 199 раз для рассматриваемых газов.

Из таблицы видно, что эффект увеличения полуширины линий CO₂ (по данным из [14]) намного сильнее, чем H₂O и CO.

По аналогии с формулой (3) вклад $\Gamma(\text{ad})$ может быть представлен в виде

$$\Gamma_{if}(\text{ad}) = n_{\text{ad}}(P, T) \left(\frac{v_m}{c} \right) \sigma_{if}(\text{ad}) = P' \cdot \gamma_{if}^0(\text{ad}), \quad (8)$$

при этом

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{wall}} + P' \cdot \gamma_{if}^0(\text{ad}). \quad (9)$$

Аналогично для сдвига линии

$$\Delta_{if} = n_{\text{ad}}(P, T) \left(\frac{v_m}{c} \right) \sigma_{if}^{\text{sh}}(\text{ad}) = P' \cdot \delta_{if}^0(\text{ad}), \quad (10)$$

В этих формулах

$$P' = n_{\text{ad}}(P, T) / n_0, \quad (11)$$

а $\sigma_{if}(\text{ad})$ и $\sigma_{if}^{\text{sh}}(\text{ad})$ определяются потенциалом взаимодействия $V(A-A')$ в системе «свободная молекула A – адсорбированная молекула A' », их волновыми функциями и частотами вращательных переходов в молекулах A и A' ; $\gamma_{if}^0(\text{ad})$ и $\delta_{if}^0(\text{ad})$ – полуширина и сдвиг линии, вызванные столкновением A с A' при $P = 1$ атм.

Из формулы (9) видно, что увеличение полуширины линий молекул в нанопорах определяется тремя факторами: столкновение со стенками поры (Γ_{wall}), увеличение концентрации адсорбированных молекул (P'), изменение потенциала взаимодействия $V(A-A')$ в сравнении с потенциалом $V(A-A)$ [9, 10, 12, 13]. Изменение в сдвигах линий $\Delta_{if}^0(\text{ad})$ связано с последними двумя факторами.

Формулы (9), (10) и определяют модель вычислений полуширины и сдвига центров линий поглощения молекул в условиях нанопор. В этих формулах отношение $P' = n_{\text{ad}}(P, T) / n_0$ и Γ_{wall} являются неизвестными величинами, как и потенциал взаимодействия $V(A-A')$.

В [9, 10, 12, 13] P' (или $n_{\text{ad}}(P, T)$) и Γ_{wall} объявлялись подгоночными параметрами. Их значения (при выбранных потенциале взаимодействия и модели вращающихся и невращающихся адсорбированных молекул A') определялись из условия наилучшего описания экспериментальных данных по уширению $\Gamma_{if}(\text{exp})$ и сдвигу $\Delta_{if}(\text{exp})$, т.е. из решения (методом наименьших квадратов) систем из $2N$ уравнений (9) и (10) или из решения систем из N уравнений, если известны только $\Gamma_{if}(\text{exp})$.

Эта процедура значительно упрощается в приближении равенства потенциалов взаимодействия $V(A-A') = V(A-A)$ и дополнительно в предположении, что волновые функции и вращательные частоты в адсорбированной молекуле не меняются. В этом случае не меняются сечения рассеяния, $\sigma_{if}(\text{ad}) = \sigma_{if}(\text{mol})$, $\sigma_{if}^{\text{sh}}(\text{ad}) = \sigma_{if}^{\text{sh}}(\text{mol})$, так что

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{wall}} + P' \cdot \gamma_{if}^0(\text{mol}), \quad (12)$$

$$\Delta_{if}(\text{ad}) = P' \cdot \delta_{if}^0(\text{mol}). \quad (13)$$

Величины $\gamma_{if}^0(\text{mol})$ и $\delta_{if}^0(\text{mol})$ вычисляются полуклассическими методами расчета с известными электрооптическими параметрами, определяющими потенциал взаимодействия для свободных молекул.

Для H₂O и CO в нанопорах аэрогеля при решении систем (9), (10) получены следующие результаты [9, 10, 12].

Для невращающихся адсорбированных молекул H₂O при $P = 10$ мбар в сферических нанопорах аэрогеля

$$\Gamma_{\text{wall}} = 0,234 \text{ см}^{-1}; P' = 0,15; d = 20 \text{ нм}; \\ n_{\text{ad}}(P = 10 \text{ мбар}) = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-3}. \quad (14)$$

Для вращающихся адсорбированных молекул CO в сферических нанопорах аэрогеля при $P = 50$ мбар

$$\Gamma_{\text{wall}} = 0,145 \text{ см}^{-1}; P' = 0,5; d = 25 \text{ нм}; \\ n_{\text{ad}}(P = 50 \text{ мбар}) = 1,245 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-3}. \quad (15)$$

Для невращающихся адсорбированных молекул CO в сферических нанопорах аэрогеля при $P = 50$ мбар

$$\Gamma_{\text{wall}} = 0,135 \text{ см}^{-1}; P' = 0,6; d = 28 \text{ нм}; \\ n_{\text{ad}}(P = 50 \text{ мбар}) = 1,494 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-3}. \quad (16)$$

В (14)–(16) Γ_{wall} вычислялось по формуле (2), $n_{\text{ad}}(P) = P' \cdot n_0$. Для углекислого газа, находящегося в нанопорах аэрогеля, в настоящей работе решались уравнения (12) с использованием экспериментальных данных для $\Gamma(\text{exp})$, показанных кривой 1 на рисунке, приведенном в [14].

Для вращающихся адсорбированных молекул CO₂ в сферических нанопорах аэрогеля при $P = 0,9$ мбар

$$\Gamma_{\text{wall}} = 0,072 \text{ см}^{-1}; P' = 0,17; d = 40 \text{ нм}; \\ n_{\text{ad}}(P = 0,9 \text{ мбар}) = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-3}. \quad (17)$$

Полуширины линий $\gamma_{if}^0(\text{mol})$ в (12) вычислялись методом Робера–Бонами с потенциалом $V(A-A)$, учитывающим квадруполь-квадрупольное ($q-q$) и поляризационное взаимодействия с $q = -4,3 \text{ D} \cdot \text{Å}$ и поляризуемостью $\alpha = 2,59 \text{ Å}^3$ [18].

Оценка поверхностной концентрации центров адсорбции в нанопоре аэрогеля

Параметр P' , связанный с концентрацией $n_{\text{ad}}(P, T)$ адсорбированных молекул соотношением (11), определяется экспериментальными данными, полученными для пор определенного размера и для конкретного давления P . Поэтому формулы (9)–(12) не могут быть использованы для расчета полуширин Γ_{if} и сдвигов Δ_{if} для других пор и других P . Это можно сделать, если известна зависимость $n_{\text{ad}}(P, T)$ от P и от размера пор. Зависимость $n_{\text{ad}}(P, T)$ от P может быть сложной [19].

В настоящей работе предполагается, что адсорбция молекул происходит на центрах адсорбции, которые присутствуют на поверхности поры. В порах аэрогеля и ксерогеля (в основе которых лежит

диоксид кремния SiO₂) такими центрами могут выступать гидроксильные группы OH или атомы кислорода [5, 19].

Удобно ввести в рассмотрение поверхностную концентрацию α_s (см⁻²) центров адсорбции для нанопор из указанного материала, которая не зависит от давления и величины поры.

Тогда число центров адсорбции N_s на поверхности площадью S_p определяется как $N_s = \alpha_s \cdot S_p$. Отнесение этого числа к объему поры V_p определяет объемную концентрацию центров адсорбции $\alpha_v = \alpha_s \cdot S_p / V_p$ (см⁻³), которая уже зависит от размеров поры. Для сферической поры диаметром d $\alpha_v = \alpha_s \cdot 6/d$, для цилиндрической поры длиной $l \gg d$ $\alpha_v = \alpha_s \cdot 4/d$.

В режиме линейной зависимости концентрации $n_{ad}(P, T)$ от давления

$$n_{ad}(P) = \alpha_v P / (1 \text{ атм}) = \alpha_s (P / 1 \text{ атм}) S_p / V_p, \quad (18)$$

поэтому в формулах (9)–(13)

$$P' = (n_{ad}(P) / n_0) = (\alpha_s / n_0) (P / 1 \text{ атм}) S_p / V_p. \quad (19)$$

Для давлений, превышающих некоторое критическое значение P_{cr} , все центры адсорбции заняты адсорбированными молекулами, а n_{ad} не зависит от P .

Формулы (9), (10) или (12), (13) с параметром P' (19) позволяют проводить расчеты полуширин Γ_{if} и сдвигов Δ_{if} в порах различных размеров и для тех давлений P , при которых справедлив режим линейной зависимости $n_{ad}(P)$ от P .

Из данных для P' и d , приведенных в формулах (14)–(17), и с использованием соотношения (19) получены следующие оценки поверхностной α_s и объемной α_v концентраций центров адсорбции.

Для невращающихся молекул H₂O в сферических нанопорах аэрогеля

$$P' = 0,15; d = 20 \text{ нм}; P = 10,0 \text{ мбар}; \\ \alpha_v = 0,375 \text{ нм}^{-3}; \alpha_s = 1,245 \text{ нм}^{-2}. \quad (20)$$

Для вращающихся адсорбированных молекул CO в сферических нанопорах аэрогеля

$$P' = 0,5; d = 25 \text{ нм}; P = 50,0 \text{ мбар}; \\ \alpha_v = 0,25 \text{ нм}^{-3}; \alpha_s = 1,04 \text{ нм}^{-2}. \quad (21)$$

Для невращающихся адсорбированных молекул CO в сферических нанопорах аэрогеля

$$P' = 0,6; d = 28 \text{ нм}; P = 50,0 \text{ мбар}; \\ \alpha_v = 0,30 \text{ нм}^{-3}; \alpha_s = 1,39 \text{ нм}^{-2}. \quad (22)$$

Для вращающихся адсорбированных молекул CO₂ в сферических нанопорах аэрогеля

$$P' = 0,17; d = 40 \text{ нм}; P = 0,9 \text{ мбар}; \\ \alpha_v = 4,7 \text{ нм}^{-3}; \alpha_s = 31,4 \text{ нм}^{-2}. \quad (23)$$

Полученные оценки для α_s из данных для H₂O и CO близки, что свидетельствует о справедливости соотношения (18), (19) для $P < 50$ мбар. Вместе с тем средняя оценка для $\alpha_s = 1,2 \text{ нм}^{-2}$ по данным для H₂O и CO значительно отличается от $\alpha_s = 31,4 \text{ нм}^{-2}$, полученной для CO₂ при $P = 0,9$ мбар.

Расчеты полуширин и сдвигов H₂O, CO и CO₂

С учетом соотношения (19) расчетные формулы (9), (10) приобретают вид

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{wall} + \left(\frac{S_p}{V_p} \right) \left(\frac{\alpha_s}{n_0} \right) P \cdot \gamma_{if}(ad), \quad (24)$$

$$\Delta_{if} = \left(\frac{S_p}{V_p} \right) \left(\frac{\alpha_s}{n_0} \right) P \cdot \delta_{if}(ad), \quad (25)$$

где $\gamma_{if}(ad) = \gamma_{if}^0(ad) / (1 \text{ атм})$; $\delta_{if}(ad) = \delta_{if}^0(ad) / (1 \text{ атм})$; $\gamma_{if}^0(ad)$ и $\delta_{if}^0(ad)$ – полуширина и сдвиг линии, вызванные столкновением A с A' при $P = 1$ атм. Аналогично преобразуются формулы (12) и (13):

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{wall} + \left(\frac{S_p}{V_p} \right) \left(\frac{\alpha_s}{n_0} \right) P \cdot \gamma_{if}(mol), \quad (26)$$

$$\Delta_{if} = \left(\frac{S_p}{V_p} \right) \left(\frac{\alpha_s}{n_0} \right) P \cdot \delta_{if}(mol), \quad (27)$$

где $\gamma_{if}(mol)$ и $\delta_{if}(mol)$ – коэффициенты самоуширения и самосдвига центра линий свободных молекул, они считаются со стандартными потенциалами взаимодействия $V(A-A)$; коэффициенты $\gamma_{if}(mol)$ могут быть взяты из банков спектроскопической информации.

H₂O в нанопорах аэрогеля. Наиболее интересный эффект в спектрах водяного пара, который находится в нанопорах аэрогеля, связан с изменением знака в сдвигах центров большинства линий, исследованных в [3, 9]. Расчеты полуширин Γ_{if} и сдвигов Δ_{if} линий для полосы $\nu_2 + \nu_3$ были проведены по формулам (24), (25).

Изменение знаков у $\delta_{if}(ad)$ из (25) (по сравнению со знаками для $\delta_{if}(mol)$ из (27)) связано с тем, что для H₂O в расчетах использовалось приближение невращающейся адсорбированной молекулы H₂O'.

Значения величин $P' \cdot \delta_{if}(ad)$ и $\Gamma_{wall} + P' \cdot \gamma_{if}(ad)$ для $P' = 0,15$, полученного для нанопор аэрогеля с $d = 20$ нм при $P = 10$ мбар, взяты из [10]. Вычисленная вращательная зависимость сдвигов центров линий водяного пара в сферической поре аэрогеля с $d = 100$ нм при $P = 10$ мбар приведена на рис. 1 (все данные на рис. 1 и 2 упорядочены согласно табл. 2 из [10]). Для сравнения на рис. 1 приведены экспериментальные и вычисленные в [10] сдвиги, полученные для нанопор с $d = 20$ нм при том же давлении.

На рис. 2 в качестве примера показана вращательная зависимость полуширин линий для сферических нанопор аэрогеля с $d = 20$ нм при различных P .

Наилучшее (в смысле метода наименьших квадратов) совпадение с экспериментальными данными из [3, 9] достигается для кривой 2.

Из рис. 1 видно, что увеличение размеров нанопор ведет к уменьшению сдвигов центров линий, как это и следует из формулы (25).

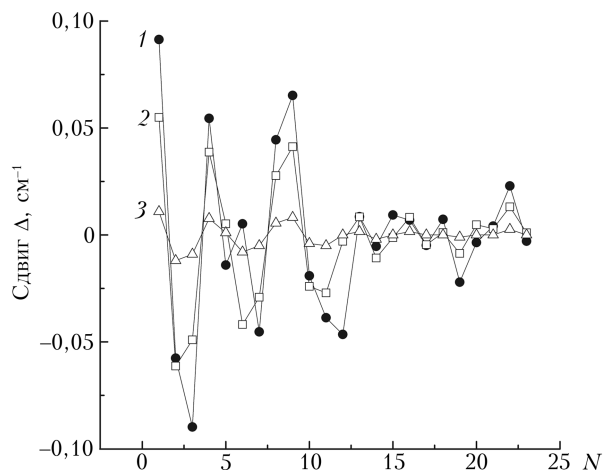


Рис. 1. Экспериментальная (кривая 1) и вычисленная вращательная зависимость сдвигов центров линий H_2O , находящегося в сферических нанопорах аэрогеля с $d = 20$ нм (кривая 2) и 100 нм (кривая 3) при $P = 10,0$ мбар; экспериментальные данные (кривая 1) получены при $P = 10,0$ мбар и $d = 20$ нм

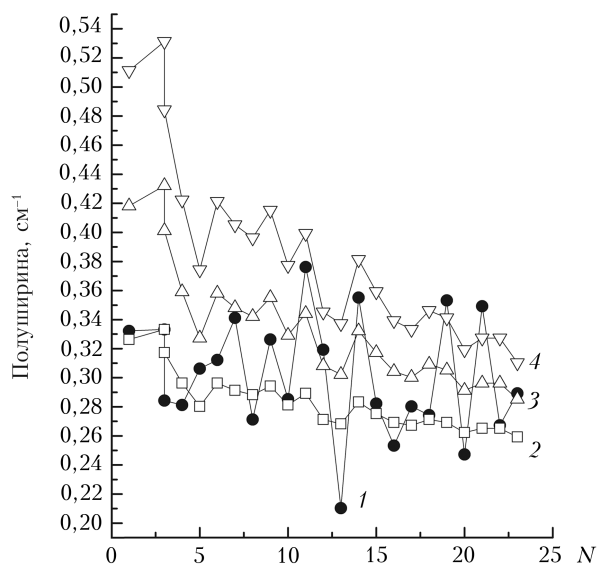


Рис. 2. Вычисленная вращательная зависимость полуширины линий H_2O , находящегося в нанопорах аэрогеля с $d = 20$ нм при $P = 10,0$ (кривая 2), 20,0 (кривая 3) и 30,0 мбар (кривая 4); экспериментальные данные (кривая 1) получены при $P = 10,0$ мбар и $d = 20$ нм

СО в нанопорах аэрогеля. Аналогичные расчеты были проведены для СО в нанопорах аэрогеля. По формуле (24) были пересчитаны значения полуширин линий Γ_{if} , вычисленных в [12] для колебательной полосы 2–0 СО в сферических нанопорах ($d = 25$ нм, $P = 50,0$ мбар, вращающиеся адсорбированные молекулы СО), для других значений диаметра нанопоры и других давлений. Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными (полученными для $P = 50,0$ мбар) достигается в порах с $d = 25$ нм (кривая 4 на рис. 4).

СО в нанопорах ксерогеля. Для СО в цилиндрических нанопорах ксерогеля есть экспериментальные данные, полученные для давлений от 5

до 920 мбар [5, 7]. Диаметр пор, в зависимости от способа расчета, оценен в 75 и 90 нм [5]. При оценке $d = 90$ нм использовалась наиболее вероятная скорость молекулы $v_0 = (2k_B T/m)^{1/2}$.

Расчеты для СО проведены по формуле (26), для вычисления Γ_{Wall} использовалась формула (2), и v_0 вместо v_m из этой формулы, коэффициенты самоуширения $\gamma_{if}(\text{mol})$ вычислялись методом Робера–Бонами с потенциалом, описанным выше. Для поверхностной плотности принято значение $\alpha_s = 13,0 \text{ нм}^{-2}$, приведенное в [5]. Результаты расчета полуширин линий Γ_{if} для цилиндрической нанопоры ксерогеля с $d = 90$ нм для различных P приведены

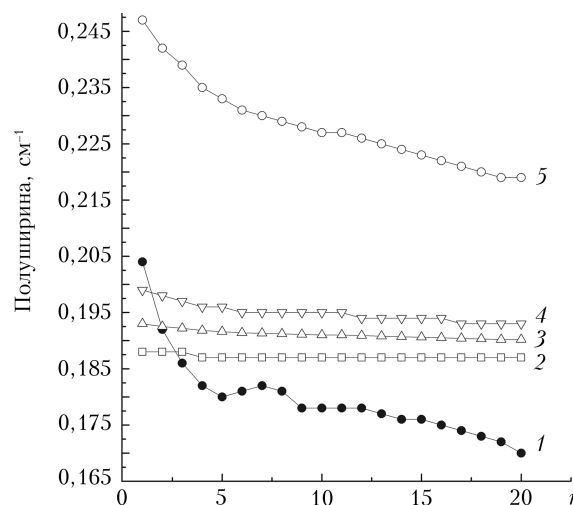


Рис. 3. Вычисленная для переходов $J \rightarrow J + 1$ вращательная зависимость полуширины линий СО, находящегося в нанопорах аэрогеля с $d = 20$ нм при $P = 1,0$ (кривая 2), 5,0 (кривая 3), 10,0 (кривая 4) и 50,0 мбар (кривая 5); экспериментальные данные (кривая 1) получены при $P = 50,0$ мбар и $d = 25$ нм [12]; $m = J + 1$ – вращательное квантовое число

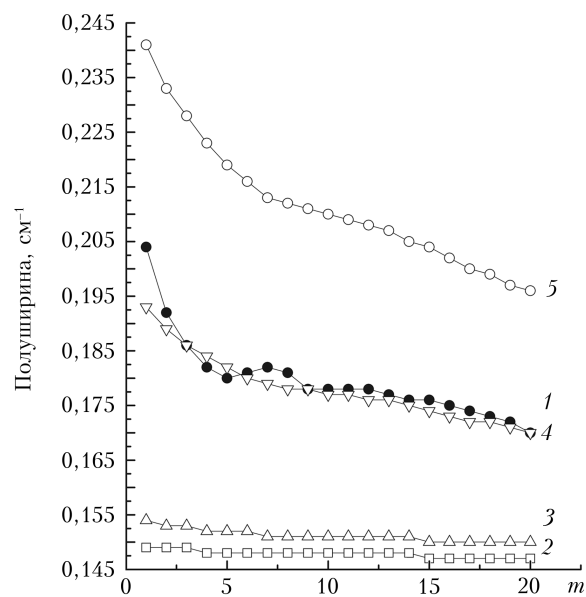


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для ячейки с $d = 25$ нм и при $P = 5,0$ (кривая 2), 10,0 (кривая 3), 50,0 (кривая 4) и 100,0 мбар (кривая 5)

на рис. 5, на котором видно, что при $P \leq 5$ мбар отсутствует зависимость полуширин линий от вращательного квантового числа m , т.е. полуширина линии полностью определяется постоянным для всех линий вкладом Γ_{Wall} .

Для $P = 5$ мбар расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными из [5, 7]. Это значит, что $\alpha_s = 13,0 \text{ нм}^{-2}$ можно использовать для расчета Γ_{if} других газов, находящихся в нанопорах ксерогеля различной формы, и для малых давлений. В этом случае для достижения согласия с экспериментальными данными нужен только один подгоночный параметр, Γ_{Wall} , или размер ячейки.

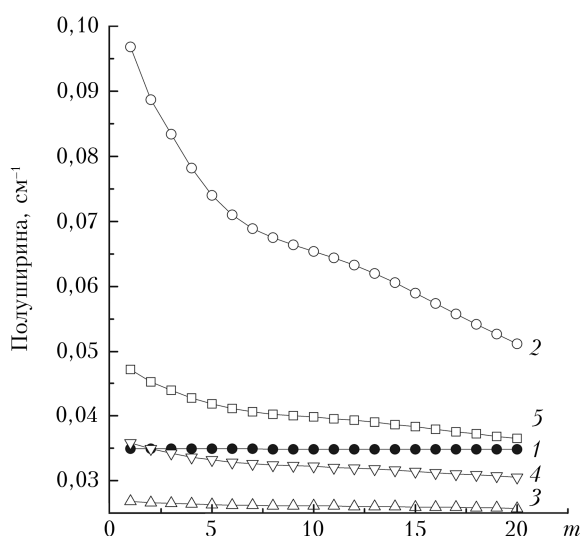


Рис. 5. Полуширина линий CO для свободных молекул ($P = 1$ атм, $T = 300$ К, кривая 2) и для молекул в цилиндрической нанопоре с $d = 90$ нм при $P = 1$ (кривая 3), 5 (кривая 4) и 10 мбар (кривая 5); экспериментальные данные (кривая 1) соответствуют $P \approx 5$ мбар

CO₂ в нанопорах ксерогеля. Для сравнения с экспериментальными данными, показанными кривой 2 на рисунке из [14], расчеты сделаны для сферических и цилиндрических нанопор различного диаметра при $P = 0,9$ мбар (форма и размер ячеек из ксерогеля в [14] не указаны). Результаты расчетов для сферических ячеек показаны на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что согласие с экспериментальными данными достигается, если последние получены для сферических ячеек с $d = 30$ нм. Кроме этого можно отметить, что при $P = 0,9$ мбар практически нет зависимости полуширин линий от m и полуширина линии определяется вкладом Γ_{Wall} , который не зависит от перехода. В аналогичных расчетах, проведенных для цилиндрических ячеек, согласие с экспериментом достигается для ячеек с $d = 25$ нм.

CO₂ в нанопорах аэрогеля. В экспериментальных данных [14] по полуширинам линий CO₂, полученным для $P = 0,9$ мбар в нанопорах аэрогеля, найдено, что значения $\Gamma_{if}(\text{exp})$ различаются на 9% при минимальных и максимальных значениях m , т.е. найдена заметная вариация в $\Gamma_{if}(\text{exp})$. Использо-

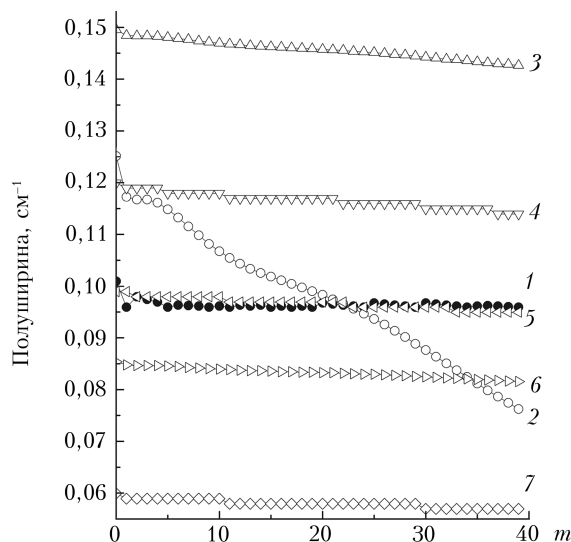


Рис. 6. Вычисленная для переходов $J \rightarrow J + 1$ вращательная зависимость полуширины линий CO₂ для свободных молекул ($P = 1$ атм, $T = 300$ К, кривая 2) и молекул, находящихся в сферических нанопорах ксерогеля при $P = 0,9$ мбар и $d = 20$ (кривая 3), 25 (кривая 4), 30 (кривая 5), 35 (кривая 6) и 50 нм (кривая 7); экспериментальные данные (кривая 1) получены при $P = 0,9$ мбар

вание этих данных для оценки поверхностной концентрации приводит к $\alpha_s = 31,4 \text{ нм}^{-2}$, которое в 26 раз больше среднего значения ($\alpha_s = 1,2 \text{ нм}^{-2}$), найденного из экспериментальных данных для H₂O и CO в нанопорах аэрогеля. Использование $\alpha_s = 1,2 \text{ нм}^{-2}$ для расчета полуширин Γ_{if} для CO₂ в нанопорах аэрогеля при $P = 0,9$ мбар приводит к результатам, в которых отсутствует заметная вариация Γ_{if} от m . Пример расчета Γ_{if} от m для сферических нанопор аэрогеля различного размера приведен на рис. 7.

В ячейках с $d = 35$ нм значения Γ_{if} различаются в пределах 1% для минимального ($m = 1$) и максимального ($m = 40$) значений m .

В настоящей работе была предпринята попытка согласовать вычисленные с $\alpha_s = 1,2 \text{ нм}^{-2}$ значения Γ_{if} с экспериментальными $\Gamma_{if}(\text{exp})$ за счет изменения потенциала взаимодействия $V(A-A')$ («свободная молекула CO₂ – адсорбированная молекула CO₂'») по сравнению с потенциалом $V(A-A)$ («свободная молекула CO₂ – свободная молекула CO₂») и использования в расчетах уравнения (24) вместо (26). Для расчета $\gamma_{if}(\text{ad})$ по полуклассическому методу Робера–Бонами потенциал взаимодействия в системе «CO₂–CO₂'» был взят в виде суммы слагаемых:

$$V = V_{\mu'-\mu} + V_{\mu'-q} + V_{q'-\mu} + V_{q'-q} + V_{\alpha-\alpha}, \quad (28)$$

описывающих диполь-дипольное ($V_{\mu'-\mu}$), диполь-квадрупольное ($V_{\mu'-q}$), квадруполь-дипольное ($V_{q'-\mu}$), квадруполь-квадрупольное ($V_{q'-q}$) и поляризационное взаимодействия ($V_{\alpha-\alpha}$). Штрих у дипольного (μ) и квадрупольного (q) моментов, а также у средней поляризуемости (α) молекулы CO₂ означает, что эти величины могут иметь значения, отличные

от соответствующих значений из [18]. Явный вид отдельных слагаемых из потенциала (28) может быть найден, например, в [16].

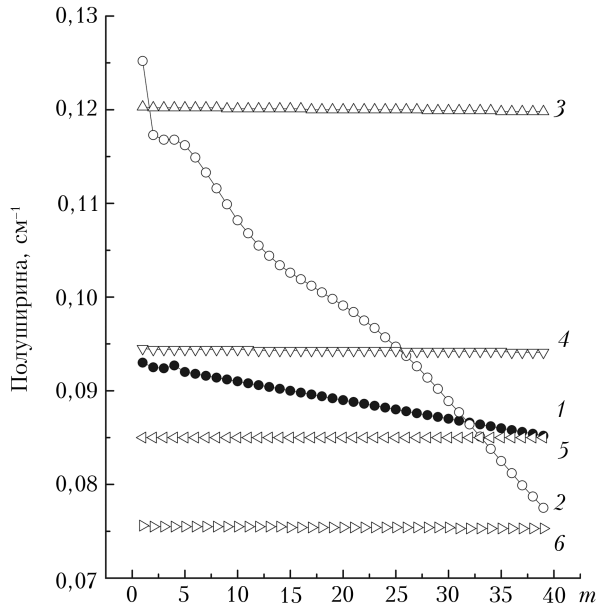


Рис. 7. Вычисленная для переходов $J \rightarrow J + 1$ вращательная зависимость полуширины линий CO_2 для свободных молекул ($P = 1$ атм, $T = 300$ К, кривая 2) и молекул, находящихся в сферических нанопорах аэрогеля при $P = 0,9$ мбар и $d = 25$ (кривая 3), 32 (кривая 4), 35 (кривая 5), 40 нм (кривая 6); экспериментальные данные (кривая 1, рисунок из [14]) получены для $P = 0,9$ мбар для ячеек с $d = 43$ нм [14]

Задача состояла в том, чтобы в формуле (24) при $\Gamma_{\text{wall}} = 0,072 \text{ см}^{-1}$ (это значение соответствует размеру сферической ячейки 40 нм) найти такие электрооптические параметры μ' , q' и α' для молекулы CO_2 , которые дают наилучшее (в смысле метода наименьших квадратов) описание экспериментальных данных для Γ , приведенных на рисунке в [14]. В расчетах значения μ' , q' и α' менялись в пределах: $0 \leq \mu' \leq 100 \text{ D}$, $0 \leq q' \leq 1800 \text{ D} \cdot \text{Å}$, $0 \leq \alpha' \leq 1200 \text{ Å}^3$. Одновременно рассматривались варианты вращающихся и невращающихся адсорбированных молекул CO_2 .

Результаты сводятся к следующему.

Вариация в Γ_{if} в несколько процентов появляется только при очень больших изменениях μ' , q' и α' , например для q' и α' , превышающих более чем в 100 раз те их значения, которые имеет свободная молекула CO_2 . Полученная при этом вариация в вычисляемых Γ_{if} плохо согласуется с наблюдаемой вариацией $\Gamma_{if}(\text{exp})$. Типичный пример расчета полуширин линий Γ_{if} в случае, когда адсорбированная молекула CO_2 имеет квадрупольный момент $q' = -800,0 \text{ D} \cdot \text{Å}$, т.е. в 186 раз превышающий квадрупольный момент $q = -4,3 \text{ D} \cdot \text{Å}$ свободной молекулы, показан на рис. 8.

Таким образом, в расчетах с измененным потенциалом взаимодействия можно получить значи-

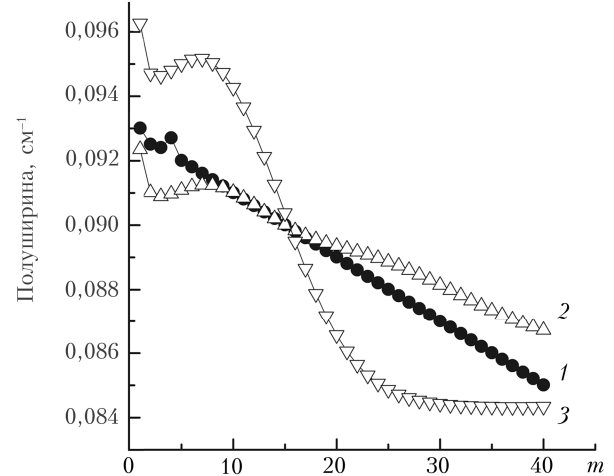


Рис. 8. Вычисленная для переходов $J \rightarrow J + 1$ вращательная зависимость полуширины линий CO_2 , находящегося в сферических нанопорах аэрогеля при $P = 0,9$ мбар и $d = 40$ нм в модели вращающейся (кривая 2) и невращающейся (кривая 3) адсорбированной молекулы CO_2 , имеющей квадрупольный момент $q' = -800,0 \text{ D} \cdot \text{Å}$; экспериментальные данные (кривая 1) получены при $P = 0,9$ мбар для ячеек с $d = 43$ нм [14]

тельную вариацию в вычисляемых для $P = 0,9$ мбар полуширинах линий Γ_{if} , но она плохо согласуется с наблюдаемой вариацией $\Gamma_{if}(\text{exp})$ и достигается при значительных (более чем на два порядка) изменениях в электрооптических параметрах адсорбированной молекулы CO_2 .

Заключение

Основной результат работы заключается в соотношениях (24)–(27). В отличие от соотношений (9), (10), полученных ранее в [9, 10, 12], они позволяют:

1) по известным экспериментальным данным для полуширин $\Gamma_{if}(\text{exp})$ и сдвигов $\Delta_{if}(\text{exp})$, полученных для конкретных давлений P , находить оптимальные значения размеров ячейки (через Γ_{wall}) и поверхностной концентрации α_s центров адсорбции на поверхности нанопоры;

2) с найденной концентрацией α_s проводить расчеты для других типов ячеек из данного материала и других давлений. Примеры расчетов приведены на рис. 1–7. Модель расчета справедлива для малых давлений, при которых поверхностная концентрация адсорбированных молекул пропорциональна давлению. Применение такой модели к H_2O и CO , находящихся в нанопорах аэрогеля при $P = 10,0$ и $50,0$ мбар соответственно, приводит к близким значениям $\alpha_s \approx 1,2 \text{ нм}^{-2}$ для поверхностной концентрации центров адсорбции в нанопорах аэрогеля, что свидетельствует о справедливости соотношений (25)–(27) для давлений до 50 мбар. Вариация в 9% в вычисленных полуширинах линий CO_2 в порах аэрогеля с $d = 40$ нм при $P = 0,9$ мбар достигается при $\alpha_s = 31,4 \text{ нм}^{-2}$, что значительно больше найденного для H_2O и CO значения $\alpha_s \sim 1,2 \text{ нм}^{-2}$. Одно из возможных объяснений этого связано с тем, что

разные газы при одинаковом P могут занимать разное количество центров адсорбции.

Вместе с тем в рамках этой модели не удается получить наблюдаемую при $P = 0,9$ мбар в эксперименте [14] вариацию в 9% полуширин линий CO_2 газа, находящегося в нанопорах аэрогеля.

Следует отметить, что, например, для газа CO в нанопорах ксерогеля, в основе которого также лежит диоксид кремния SiO_2 , нет вариации в экспериментальных полуширинах $\Gamma_{if}(\text{exp})$ уже при $P \cong \cong 5,0$ мбар. Поэтому вопрос о вращательной зависимости полуширин линий Γ_{if} углекислого газа в нанопорах аэрогеля при малых давлениях нуждается в дополнительном изучении.

1. *Wagner P.E., Somers R.M., Jenkins J.L.* Line broadening and relaxation of three microwave transitions in ammonia by wall and intermolecular collisions // *J. Phys. B.* 1981. V. 14, iss. 24. P. 4763–4770.
2. *Luijendijk S.C.M.* The effect of wall collisions on the shape of microwave absorption lines // *J. Phys. B.* 1975. V. 8, iss. 18. P. 2995–3000.
3. *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, iss. 25. P. 26062–26067.
4. *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, iss. 16. P. 16460–16473.
5. *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.
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_2 gas // *Phys. Rev. A.* 2013. V. 87, iss. 3. P. 032510-1–10.
7. *Svensson T., Adolffson E., Buresi 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.
8. *Лузина Н.Э., Стариков В.И.* Уширение колебательно-вращательных линий поглощения молекул углекислого и угарного газов вследствие соударений со стенками // *Изв. вузов. Физика.* 2012. Т. 55, № 6. С. 657–663.
9. *Солодов А.А., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Стариков В.И.* Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля: измерения и расчеты // *Оптика атмосфер. 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. *Солодов А.А., Петрова Т.М., Солодов А.А., Стариков В.И.* Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 2: Расчет уширенных линий и сдвига спектральных линий при столкновениях с адсорбированными молекулами // *Оптика атмосфер. и океана.* 2015. Т. 28, № 1. С. 32–36; *Solodov A.M., Petrova T.M., Solodov A.A., Starikov V.I.* Fourier spectroscopy of water vapor in the volume of aerogel nanopores. Part 2. Calculation of Broadening and Shift of Spectral Lines by Adsorbed Molecules // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 3. P. 232–235.
11. *Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M.* Influence of nanoconfinement on the relaxation dependence of line half-width for 2–0 band of carbon oxide // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 637. P. 18–21.
12. *Стариков В.И., Солодов А.А.* Уширение линий окиси углерода в объеме нанопор аэрогеля // *Оптика атмосфер. и океана.* 2017. Т. 30, № 4. С. 269–273; *Starikov V.I., Solodov A.A.* Line broadening of carbon oxide in the volume of aerogel nanopores // *Atmos. Ocean. Opt.* 2017. V. 30, N 5. P. 417–421.
13. *Стариков В.И.* Уширение и сдвиг линий поглощения водяного пара и окиси углерода в условиях нанопор // *Оптика атмосфер. и океана.* 2019. Т. 32, № 2. С. 1–9; *Starikov V.I.* Water vapor and carbon monoxide broadening and line shifts inside aerogel nanopores // *Atmos. Ocean. Opt.* 2019. V. 32, N 3. P. 266–274.
14. *Солодов А.А., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Шальгин А.С.* Вращательная зависимость полуширин линий фундаментальной полосы 00011–0001 углекислого газа, находящегося в нанопорах аэрогеля // *Оптика атмосфер. 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 11–0 0 0 01 fundamental band of CO_2 confined in aerogel nanopores // *Atmos. Ocean. Opt.* 2019. V. 32, N 6. P. 619–621.
15. *Таунс Ч., Шавлов А.* Радиоспектроскопия. М.: Иностранная литература. 1959. 757 с.
16. *Leavitt R.P.* Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, N 11. P. 5432–5450.
17. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J. Phys.* 1979. V. 40, iss. 10. P. 923–943.
18. *Радицг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
19. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.

V.I. Starikov. The broadening of H_2O , CO , and CO_2 spectral lines confined in aerogel and xerogel nanoporous.

The calculation results of the broadening of absorption lines of H_2O , CO , and CO_2 confined in long cylindrical and spherical porous xerogel and aerogel 20 to 90 nm diameter at a room temperature and pressures from 1 and 50 mbar are presented. The collisions of free H_2O , CO , and CO_2 molecules with walls and with physically adsorbed on the surface molecules are discussed. The surface density of the adsorbed centers in porous silica aerogel is estimated. The comparison with the available experimental data is discussed.