Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 11, с. 721 – 723 © 2014 г. 10 июня

Наблюдение запрещенной колебательной полосы поглощения H_2 в нанопорах аэрогеля

Ю. Н. Пономарев[+*1)], *Т. М. Петрова*[+], *А. А. Солодов*[+*], *А. М. Солодов*[+]

[+]*Институт оптики атмосферы им. Зуева СО РАН, 634055 Томск, Россия*

[*]*Национальный исследовательский томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

Поступила в редакцию 29 апреля 2014 г.

Проведены исследования спектров поглощения H_2 в нанопористом аэрогеле с диаметром пор ~ 20 нм на фурье-спектрометре в спектральной области 4000–4800 см$^{-1}$ при комнатной температуре. Обнаружено поглощение на запрещенных переходах колебательной полосы 0–1. Осуществлено сравнение регистрируемых в аэрогеле спектров H_2 со спектрами H_2 в газе высокого давления.

DOI: 10.7868/S0370274X14110022

В настоящее время все больший интерес проявляется к исследованию свойств молекулярных газов в природных и синтезированных микро- и нанопористых структурах, таких, как угольные пласты, пористые горные породы, лед, аэрозольные частицы, древесина, аэрогели, цеолиты, пористая керамика, нанотрубки, нанослои, нанопористые аккумуляторы водорода и т.п.

Молекулы газа в нанопористых материалах могут адсорбироваться на внутренней поверхности или находиться в газовой фазе [1, 2]. Некоторые синтетические пористые структуры имеют высокое пропускание в оптическом диапазоне спектра (например, аэрогель из диоксида кремния [1]). Это дает возможность исследования спектров молекул как адсорбированных на внутренней поверхности нанопор, так и находящихся внутри них в газовой фазе стандартными спектроскопическими методами.

Размер пор может быть значительно меньше длины свободного пробега молекулы. При таких условиях частота столкновений молекул со стенками нанопор на порядки превышает частоту столкновений молекул в газовой фазе. Это приводит к значительному уширению спектральных линий и к появлению особенностей в их сдвиге [1, 2]. В отличие от спектров поглощения адсорбированных молекул исследования спектров газовой фазы молекул, находящихся в объеме нанопор, начались недавно. В имеющихся публикациях сообщается только о исследованиях спектров молекул, имеющих разрешенные полосы поглощения в инфракрасной (ИК) области спектра [1–3]. Для симметричных двухатомных молекул (N_2, H_2, D_2), у которых переходы между вращательными и колебательно-вращательными уровнями запрещены, высокая частота столкновений может привести к появлению полос поглощения индуцированных столкновениями, как это наблюдается в газах высокого давления [4]. Инфракрасные спектры адсорбированных на стенках нанопор молекул водорода наблюдались ранее лишь при температурах ниже 100 K [5, 6].

В данной статье сообщается о наблюдении при комнатной температуре запрещенной ИК-полосы поглощения молекулярного водорода, находящегося в нанопорах аэрогеля. Исследования выполнены методом инфракрасной фурье-спектроскопии. Проведено сравнение регистрируемых спектров H_2 в аэрогеле со спектрами H_2 в газе высокого давления.

Экспериментальная установка и методика измерений. Измерения спектров поглощения H_2 в нанопористом аэрогеле были выполнены на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в области частот 4000–4800 см$^{-1}$ при комнатной температуре с разрешением 3 см$^{-1}$.

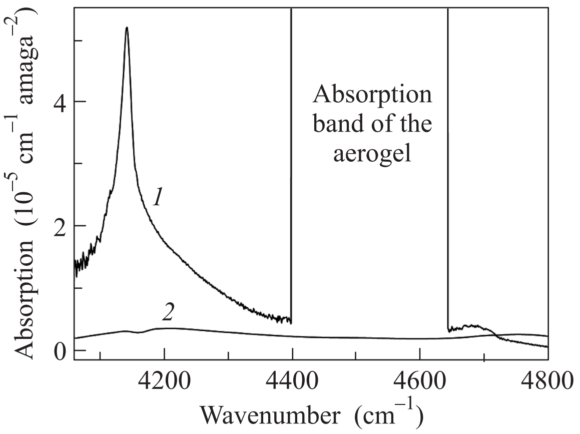
Образец аэрогеля был изготовлен в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Диаметр его пор составлял 20 нм. Плотность аэрогеля 0.25 г/см^3. Поры занимали 85 % объема образца. Длина образца 58 мм.

Перед началом измерений образец аэрогеля помещался в вакуумную кювету, которая откачивалась в течение 6 ч форвакуумным насосом. Затем проводилась регистрация спектра пропускания образца и определялась базовая линия. После этого кювета с образцом заполнялась H_2 до давления 1015 мбар и выдерживалась в течение часа для насыщения аэрогеля газом. Спектр пропускания образца аэрогеля,

1)e-mail: yupon@iao.ru

заполненного H_2, регистрировался и усреднялся по серии из 1000 сканов. Методика измерения спектра поглощения молекул, заполняющих нанопоры в образце, детально представлена в [1, 7].

Результаты и их обсуждение. Зарегистрированный спектр поглощения H_2 в аэрогеле приведен на рисунке. В нем наблюдается сильная полоса по-



Спектры поглощения H_2 в аэрогеле (*1*) и в газе высокого давления (*2*) при комнатной температуре при их одинаковой оптической толщине

глощения с шириной около 25 см$^{-1}$ и максимумом на частоте 4142 см$^{-1}$. Этот максимум сдвинут по частоте относительно максимума сигнала комбинационного рассеяния света в H_2 в газовой фазе приблизительно на 15 см$^{-1}$. Подобный пик наблюдался в [5, 6] при исследовании адсорбции водорода в пористом стекле при температурах жидкого азота. Он относится к Q-ветви чисто колебательной полосы 0–1, проявляющейся при ориентации оси молекулы водорода перпендикулярно поверхности. Согласно [6] O- и S-ветви этой полосы наблюдаться не должны. Объясняется это следующим образом. Такая Q-ветвь соответствует колебаниям атомов в молекуле водорода перпендикулярно плоскости поверхности. Электрическое поле вблизи поверхности индуцирует дипольный момент, и переход, соответствующий Q-ветви, становится разрешенным. Для формирования же O и S-ветвей необходимо пространственное вращение вектора дипольного момента, которое ограничено поверхностью.

В регистрируемом спектре на частоте около 4700 см$^{-1}$ наблюдается слабый максимум, отвечающий переходу $S1$. Данный переход соответствует колебанию атомов в молекуле H_2 в плоскости поверхности, когда возможно вращение молекулы в той же плоскости. Видно, что интенсивность перехода ветви $S1$ значительно меньше, чем для Q-ветви. Это связано с анизотропией поляризуемости H_2 вдоль и поперек оси молекулы.

Проведем сравнение зарегистрированного спектра поглощения водорода в аэрогеле и спектра водорода, индуцированного столкновениями [4, 8]. Для корректного сравнения необходимо привести спектры поглощения к одним и тем же длине оптического пути и давлению. Длина образца аэрогеля равнялась 58 мм. Поры занимали примерно 0.85 от всего объема образца. Поэтому длина оптического пути была принята равной 49.3 мм.

Оценим “эффективное” давление водорода внутри нанопор. Под “эффективным” давлением мы будем понимать такое давление, при котором частота столкновений молекул в газе равна частоте столкновений молекул со стенками.

Частота столкновений молекул в газе определяется выражением

$$\nu_{\mathrm{mol}} = \frac{v_{\mathrm{av}}}{l} = v_{\mathrm{av}}\sqrt{2}\pi d^2 n, \tag{1}$$

где v_{av} – средняя скорость движения молекул, l – длина свободного пробега, d – эффективный диаметр молекулы водорода, n – концентрация молекул.

Частота столкновений молекул со стенками нанопор может быть оценена следующим образом [9]:

$$\nu_{\mathrm{wall}} = \frac{A}{V}\sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} = \frac{A}{4V}v_{\mathrm{av}}, \tag{2}$$

где A и V – площадь и объем нанопоры соответственно, K – постоянная Больцмана, T – температура, m – масса молекулы.

Вычисление отношения выражений (2) и (1) показывает, что в нанопорах диаметром 20 нм частота столкновений молекул водорода со стенками в 12 раз выше, чем в свободном газе при давлении 1 атм. Такое “эффективное” давление может приводить к появлению индуцированных столкновениями со стенками спектров поглощения.

Сравнение зарегистрированного спектра водорода в образце аэрогеля и спектра водорода, индуцированного давлением [4, 8], приведенных к одним и тем же длине пути и давлению, показывает, что для перехода $S1$ их интенсивности сравнимы. Таким образом, поглощение может быть обусловлено как физической адсорбцией на поверхности нанопор, так и столкновениями молекул с ней.

Итак, в данной работе впервые получен ИК-спектр поглощения H_2, являющийся суперпозицией спектра физически адсорбированного H_2 и спектра, индуцированного столкновениями молекул водорода со стенками нанопор при комнатной температуре.

Разделить эти спекетры сложнее, чем спектры молекул, имеющих разрешенные в ИК-области переходы, когда на фоне широкого неселективного контура полосы поглощения адсорбированных молекул наблюдаются тонкие спектральные линии молекул, находящихся в газовой фазе внутри нанопор [1, 2]. В рассмотренных нами условиях оба типа спектров имеют широкие контуры. Для выделения вклада каждого из них необходим ряд экспериментальных исследований (например, температурных зависимостей спектров). Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизмов взаимодействия газов с поверхностями в нанопористых структурах и для разработок газовых сенсоров на основе нанопористых материалов.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.Ф. Данилюку за предоставленный образец аэрогеля. Работа выполнена при поддержке программы ФНИ СО РАН VIII.80 и программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

1. Yu. N. Ponomarev, T. M. Petrova, A. M. Solodov, and A. A. Solodov, Opt. Expr. **18**, 26062 (2010).
2. J. V. Auwera, N. H. Ngo, H. El. Hamzaoui, B. Capoen, M. Bouazaoui, P. Ausset, C. Boulet, and J.-M. Hartmann, Phys. Rev. A **88**, 042506 (2013).
3. T. Svensson and Z. Shen, Appl. Phys. Lett. **96**, 021107 (2010).
4. D. A. Chisholm and H. L.Wolsh, Can. J. Phys. **32**, 291 (1954).
5. T. E. Huber and C. A. Huber, Appl. Phys. A **51**, 137 (1990).
6. N. Sheppard and D. J. C. Yates, Proc. R. Soc. A **238**, 69 (1956).
7. Ю. Н. Пономарев, Т. М. Петрова, А. М. Солодов, А. А. Солодов, А. Ф. Данилюк, Опт. атмосферы и океана **23**, 270 (2010).
8. L. Frommhold, *Collision-induced Spectroscopy, Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3h ed., Academic Press (2001).
9. S. C. M. Luijendijkt, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **8**, 2995 (1975).