

На правах рукописи

Аракчеев Владимир Генрихович

**КАРС-СПЕКТРОСКОПИЯ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ
ДВУОКСИ УГЛЕРОДА В СВОБОДНОМ ОБЪЕМЕ
И В НАНОПОРАХ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва 2008

Работа выполнена в Международном учебно-научном лазерном центре МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Морозов Вячеслав Борисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
профессор Очкин Владимир Николаевич

доктор физико-математических наук
гл. н. с. Першин Сергей Михайлович

Ведущая организация: Институт проблем лазерных
и информационных технологий РАН

Защита состоится 18 декабря 2008 г. в 17:30 на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, Корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан “18” ноября 2008 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.001.31, кандидат физико-математических наук, доцент

Т.М. Ильинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Построение последовательного описания дефазировки молекулярных резонансов в газообразном, жидком, а также в окологкритическом и сверхкритическом состояниях молекулярной среды представляет собой актуальную задачу. Данные об особенностях поведения колебательных молекулярных спектров в плотном газе и жидкости необходимы для идентификации и количественной оценки вкладов в спектр, обусловленных столкновительной дефазировкой и динамикой трансформации вращательной структуры колебательных резонансов¹.

Особенности физико-химических свойств вещества в непосредственной близости от критической точки, где, в частности, имеют место аномальный рост флуктуаций плотности и изотермической сжимаемости², представляют интерес как с точки зрения получения знаний фундаментального характера, так и для реализации технологических возможностей тонкого управления физико-химическими свойствами вещества и повышения эффективности существующих технологий применения в различных отраслях промышленности³. Диагностика веществ, находящихся в окологкритическом и сверхкритическом состояниях, с использованием метода КАРС-спектроскопии⁴, является весьма удобной благодаря возможности ее реализации без внесения существенных изменений в термодинамическое состояние среды, а также благодаря высокому пространственному разрешению. Данные о характере уширения колебательных спектров вблизи критической точки вещества позволяют судить о величине флуктуаций плотности⁵, а также о других

¹ A.I. Burshtein, S.I. Temkin, «Spectroscopy of Molecular Rotation in Gases and Liquids», *Cambridge University Press, Cambridge* (1994)

² М.А. Анисимов. «Критические феномены в Critical Phenomena in Fluids and Liquid Crystals», *Nauka: Moscow, in Russian* (1987)

³ Darr J.A., Poliakoff M., *Chemical Reviews*, **99** (2), p. 495 (1999)

⁴ С.А. Ахманов, Н.И. Коротеев, «Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света», *Наука, Москва*, (1981).

⁵ J.A. Schouten, M.I.M. Scheerboom, *International Journal of Thermophysics*. 16 (3), 585 (1995)

особенностях микроструктуры и молекулярной динамики среды вблизи критической точки⁶.

Интерес к нанопористым структурам в последние полтора десятилетия постоянно растет⁷, расширяется диапазон их применения. В настоящее время нанопористые структуры используются для целого ряда технологических и научных приложений, связанных с катализом⁸, ионообменом⁹, синтезом¹⁰, сепарацией и изоляцией молекул¹¹; на основе твердых объемных нанопористых структур создаются био-сенсоры¹², фотонные кристаллы. Благодаря большой площади внутренней поверхности пор, значительная доля заполняющих поры молекул газа или жидкости находится в адсорбированном состоянии, поэтому адсорбция в нанопористых структурах является предметом разносторонних исследований, производимых в основном с применением статистических методов¹³ («объемный» и «весовой» методы). Новейшие исследования показывают, что рассмотрение адсорбционных явлений в нанопористых структурах требует учета смещений точек фазовых переходов и особенностей проявления окологранных явлений¹⁴. Экспериментальные данные, касающиеся окологранных эффектов в нанопористых структурах с диаметром пор в несколько нанометров, в настоящее время очень малочисленны, и относятся в основном к структурам с размером пор более 5 нм. Задача разработки и развития новых подходов к изучению термодинамических и физико-химических свойств и особенностей поведения вещества в условиях нанопор, а также подходов к диагностике нанопористых структур является в настоящее время весьма актуальной.

⁶ D.W. Oxtoby. *Atom. Rev. Ph.vs. Chem*, **32**, 77 (1981).

⁷ Lu G.Q., Zhao X.S, (Eds). «Nanoporous Materials – Science and Engineering». *Series on Chemical Engineering, World Scientific, Singapore*, 2004.

⁸ Park S.-E., Sujandi, *Current Applied Physics* **8** (6), p. 664 (2008).

⁹ Grande D., Rohman G., Millot M.-C., *Polymer Bulletin* **61** (1), p. 129 (2008).

¹⁰ Sidorov A.I., Vinogradova O.P., Obyknovennaya I.E., Khrushchova T.A., *Technical Physics Letters* **33** (7), p. 581 (2007).

¹¹ Lu S., *Journal of Nanomaterials* 2006, art. no. 48548 (2006).

¹² Ansari A.A., Kaushik A., Solanki P.R., Malhotra B.D., *Electrochemistry Communications* **10** (9), pp. 1246-1249 (2008).

¹³ Burgess C.G.V., Everett D.H., Nuttall S., *Langmuir* **6** (12), pp. 1734-1738 (1990).

¹⁴ Pellenq R.J.-M., Coasne B., Denoyel R.O., Puihasset J., *Studies in Surface Science and Catalysis* **160**, pp. 1-8 (2006)

По сравнению со статистическими методами методы нелинейно-оптической спектроскопии, в частности КАРС, могут иметь преимущество, поскольку благодаря высокому пространственному разрешению позволяют получать информацию из локальной области, в частности, из далеких от поверхности областей. Это является существенно важным по причине значительного замедления динамики установления равновесного состояния в системах нанопор со сложной неупорядоченной структурой. Кроме того, одной из привлекательных сторон фундаментального и прикладного применения метода КАРС-спектроскопии является возможность его использования для характеристики нанопористых структур. Анализ соотношения величин сигналов от молекул, адсорбированных на поверхности пор и молекул, находящихся в их центральной части и не взаимодействующих со стенками, а также величина нерезонансного фона, обусловленного вкладом нанопористого материала, дает принципиальную возможность для диагностики параметров пористости образца.

Цели и задачи диссертационной работы

1. Получение данных о кинетике дефазировки Q-полос фермиевского дублета двуокиси углерода в широком диапазоне плотностей в сжатом газе, жидкости, в околокритическом и сверхкритическом состоянии и определение вклада различных механизмов дефазировки в спектр Q-полос.
2. Регистрация особенностей поведения колебательных спектров Q-полос фермиевского дублета околокритической двуокиси углерода.
3. Определение параметров спектрального уширения и сдвига спектров двуокиси углерода в адсорбированном и конденсированном состоянии внутри нанопор.
4. Применение КАРС-спектроскопии как метода исследования особенностей адсорбции, десорбции и фазовых переходов молекулярных веществ в нанопорах.

5. Разработка на основе метода КАРС-спектроскопии подхода к диагностике параметров нанопористых структур.

Научная новизна работы

1. Получены данные о величине и характере уширения спектров Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода и их трансформации в широком диапазоне плотностей в газовой, жидкой и сверхкритической фазе, а также в околоскритическом состоянии. Зарегистрировано сужение спектра Q-полосы низкочастотной компоненты фермиевского дублета в сжатой жидкости и в сверхкритическом состоянии, соответствующее проявлению коллапса ее вращательной структуры.
2. Методом КАРС-спектроскопии изучены особенности поведения спектров Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода в близком к критическому и сверхкритическом состояниях. Получена оценка проявления эффекта критического уширения спектров обеих Q-полос.
3. Измерены спектральные характеристики высокочастотной Q-полосы фермиевского дублета молекул двуокиси углерода, адсорбированных на поверхности пор в нанопористом стекле.
4. Установлено наличие гистерезиса интенсивности спектрального вклада, обусловленного молекулами в нанопорах, при адсорбции/десорбции двуокиси углерода в образцах из нанопористого стекла с диаметром пор несколько нанометров.
5. Зарегистрировано существенное изменение спектральных характеристик Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета двуокиси углерода в приграничном со стенками пор слое, обусловленное взаимодействием с адсорбированными из атмосферного воздуха примесными молекулами.

Практическая ценность

1. Показано, что метод КАРС-спектроскопии позволяет осуществлять диагностику особенностей состояния молекулярной среды вблизи критической точки.

2. Показано, что метод КАРС-спектроскопии позволяет осуществлять диагностику процессов адсорбции и конденсации молекулярной среды в нанопорах.
3. Показано, что метод КАРС-спектроскопии адекватен задаче исследования гистерезиса адсорбции-десорбции в нанопорах.
4. Продемонстрирована возможность измерения характеристик пористости нанопористых прозрачных объектов методом КАРС-спектроскопии.

Защищаемые положения

1. Спектр Q-полосы низкочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода в жидком состоянии испытывает значительное сужение при сжатии в диапазоне плотностей 310÷400 Амага. Ширина спектров при этом уменьшается до значения, близкого к спектральной ширине высокочастотной компоненты фермиевского дублета.
2. При околоскритической температуре 31.1 °С вблизи критического значения плотности двуокиси углерода дополнительное (критическое) уширение спектров обеих Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ составляет ~10%.
3. В диапазоне температур 20.4 °С < T < 26.4 °С ширина спектров Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода, адсорбированной на внутренней поверхности пор нанопористого стекла с диаметром пор несколько нанометров, составляет ~4 см⁻¹.
4. В диапазоне температур 20.4 °С < T < 26.4 °С при увеличении давления в сторону давления насыщения $P_{\text{нас}}$ ширина спектров Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода, находящейся в порах нанопористого стекла с диаметром пор несколько нанометров, уменьшается от значения ~4 см⁻¹, характерного для адсорбированных на поверхности пор слоев, до значения ~1.6 см⁻¹, характерного для жидкости в свободном объеме. Уменьшение ширины спектра Q-полосы происходит при давлении ~0.94÷0.97· $P_{\text{нас}}$ и соответствует переходу двуокиси углерода в нанопорах в конденсированное состояние.

Апробация результатов работы:

Основные результаты работы опубликованы в 6-ти научных статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК России: «Journal of Raman Spectroscopy», «Квантовая электроника», «Вестник МГУ. Физика. Астрономия» и докладывались автором на международных конференциях: *European Conference on Nonlinear Optical Spectroscopy (ECONOS'2003)*, Besancon, France, March 30-April 1 (2003); *European Conference on Nonlinear Optical Spectroscopy (ECONOS'2004)*, Erlangen, Germany, April 4-6, (2004); *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO'2005)*, St. Petersburg, Russia, May 11-15, (2005); *European Conference of Nonlinear Optical Spectroscopy ECONOS'2006*, Smolenice, Slovakia, April 9-11, (2006); *European Conference of Nonlinear Optical Spectroscopy (ECONOS'2007)*, St. Petersburg, Russia, May 12-15, (2007); *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2007)*, Minsk, Belarus, May 28- June 1, (2007); *3rd Russian-Finnish Meeting Photonics and Laser Symposium (PALS-2007)*, Moscow, Russia, June 14-17, (2007); *17th International Laser Physics Workshop (LPHYS'08)*, Trondheim, Norway, June 30 - July 4, (2008)

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, и списка цитируемой литературы. Объем работы составляет 166 страниц, включая 48 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 131 наименование, включая 6 авторских публикаций.

Личный вклад автора:

Все представленные в диссертации результаты являются оригинальными и получены автором лично или при его определяющем участии. Автором осуществлялось проведение экспериментов, анализ результатов и их интерпретация.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна и защищаемые положения.

В **первой главе «Дефазировка в плотных молекулярных средах и особенности поведения молекулярных сред в нанопорах»** дан краткий обзор состояния исследований дефазировки колебательных молекулярных резонансов в газовом и жидком состояниях вещества. Рассмотрены особенности состояния молекулярной среды вблизи критической точки и в нанопорах, приведены результаты ряда экспериментальных и теоретических работ, дающие представление о проявлении этих особенностей в структуре колебательных молекулярных спектров.

В §1.1 рассмотрены механизмы дефазировки в плотном газе. Кинетика дефазировки колебательных полос в газе определяется доплеровским уширением, столкновительным сбоем фазы и характером обмена энергией между вращательными компонентами колебательной полосы. В случае статистической независимости действующих механизмов функцию Грина системы, описывающую общую дефазировку, можно представить в виде:

$$H(t) = H_e(t)H_v(t)\sum_J H_J(t), \quad (1)$$

где H_e и H_v – функции, описывающие столкновительную и доплеровскую дефазировку, H_J – амплитуда компоненты Q-полосы с вращательным номером J . В параграфе обсуждаются особенности проявления вращательной структуры в уширении Q-полос в плотном газе и жидкости, рассмотрена возможность наступления или отсутствия столкновительного коллапса вращательной структуры в плотной молекулярной среде.

В §1.2 рассмотрены особенности термодинамического состояния вещества вблизи критической точки и в сверхкритическом состоянии (рис. 1). Приведены изображения нескольких характерных изотерм на диаграмме давления-плотности двуокиси углерода, построенных в соответствии с уравнением состояния (критические значения температуры и давления $T_{кр}=31.1$ °C, $P_{кр}=72.8$ атм).

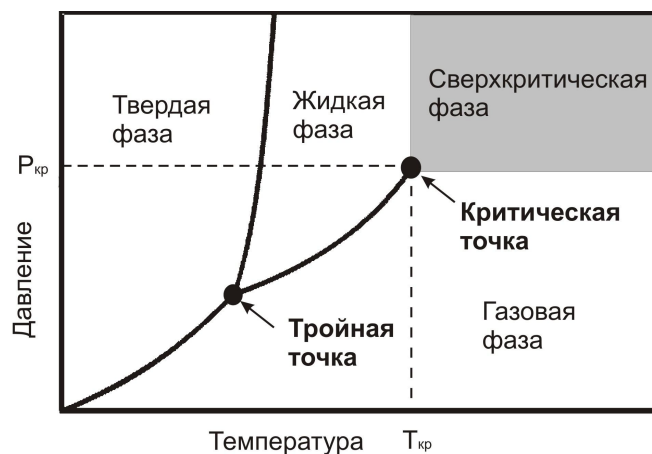


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний вещества

Описаны возможности проявления окологрлических особенностей состояния молекулярной среды в уширении или сужении колебательных спектров молекул, приведены результаты экспериментальных исследований для различных веществ. В частности, приведены данные, демонстрирующие наличие критического уширения обеих Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода¹⁵, а также более поздние данные, демонстрирующие отсутствие критического уширения Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета¹⁶.

В §1.3 приведена классификация нанопор по размерам и категории наиболее распространенных твердых нанопористых материалов, представлено качественное сравнение их ключевых характеристик. Особое внимание уделено нанопористым стеклам, являющимся оптимальными для применения методов нелинейной оптики. Рассмотрены особенности фазового состояния молекулярных сред в нанопорах. Описаны различные типы адсорбции и капиллярная конденсация (рис. 2). Кратко изложен современный взгляд на особенности фазовых переходов газ-жидкость в нанопорах. Описаны особенности адсорбции и десорбции, возникающие в системах нанопор с неупорядоченной структурой (например, VycorTM, рис. 3), связанные, в

¹⁵ Deacon C.G., Clouter M.J., Kiefe H., *The Journal of Chemical Physics* **83** (1), pp. 446 (1985)

¹⁶ Nakayama H., Saitow K.-I., Sakashita M., Ishii K., Nishikawa K., *Chemical Physics Letters* 320 (3-4), pp. 323-327 (2000)

частности, с замедленной динамикой установления равновесного состояния молекулярной среды в нанопорах.

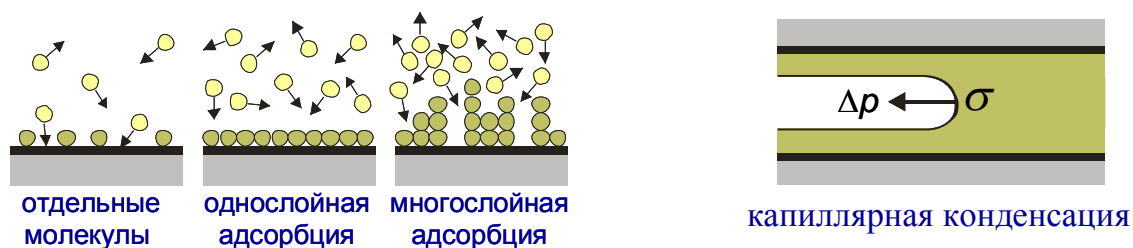


Рис. 2. Адсорбция на твердой поверхности и капиллярная конденсация

Рассмотрены преимущества применения нелинейно-оптических методов для диагностики молекулярной среды в нанопорах, а также для характеристики нанопористых структур.

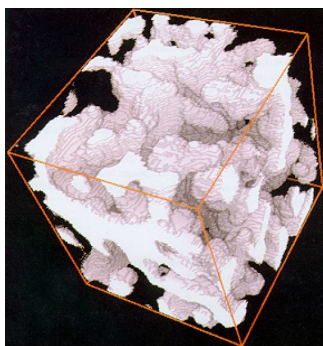


Рис. 3. Восстановленное изображение стекла YCOR^{TM17}

Во второй главе «Экспериментальная установка, исследуемые образцы и методика основных экспериментов» дано общее описание и характеристики основных компонент экспериментальной установки. Подробно описаны применяемые схемы, имеющие принципиальное значение в рамках решения поставленных задач. Обоснована адекватность применения используемого оборудования для решения поставленных задач.

В §2.1 дано описание используемого наносекундного КАРС-спектрометра. Излучения накачки ω_1 и ω_2 имели одинаковую линейную поляризацию и характеристики $\lambda=532$ нм, $\tau \approx 15$ нс, $W_{\text{макс}} \approx 0.2$ мДж, $\Delta\omega \leq 0.05$ см⁻¹ и $\lambda=570 \div 580$ нм, $\tau \approx 12$ нс, $W_{\text{макс}} \approx 0.5$ мДж, $\Delta\omega \approx 15$ см⁻¹ соответственно. Излучение ω_1 выступало также в качестве пробного.

¹⁷ Bentz D.P., Garboczi E.J., Quenard D.A., *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 6 (3), pp. 211-236 (1998).

Использовалась схема широкополосного КАРС, разностная частота ($\omega_1 - \omega_2$) сканировалась в окрестности молекулярного резонанса Ω в диапазоне $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ с шагом $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$. Антистоксово излучение отфильтровывалось двойным монохроматором МДР-6у с решетками 2400 штрихов/мм и с открытыми выходными щелями, работавшего в режиме широкополосного фильтра. Регистрация осуществлялась CCD-камерой с усилителем яркости.

В §2.2 дано описание рабочей кюветы (рис. 4), ее термостабилизирующей оболочки. Кювета имеет рабочий объем $\sim 1.6 \text{ см}^3$ и выдерживает давление до $\sim 200 \text{ атм}$. При проведении экспериментов с нанопористым стеклянным образцом он крепился между окнами кюветы.

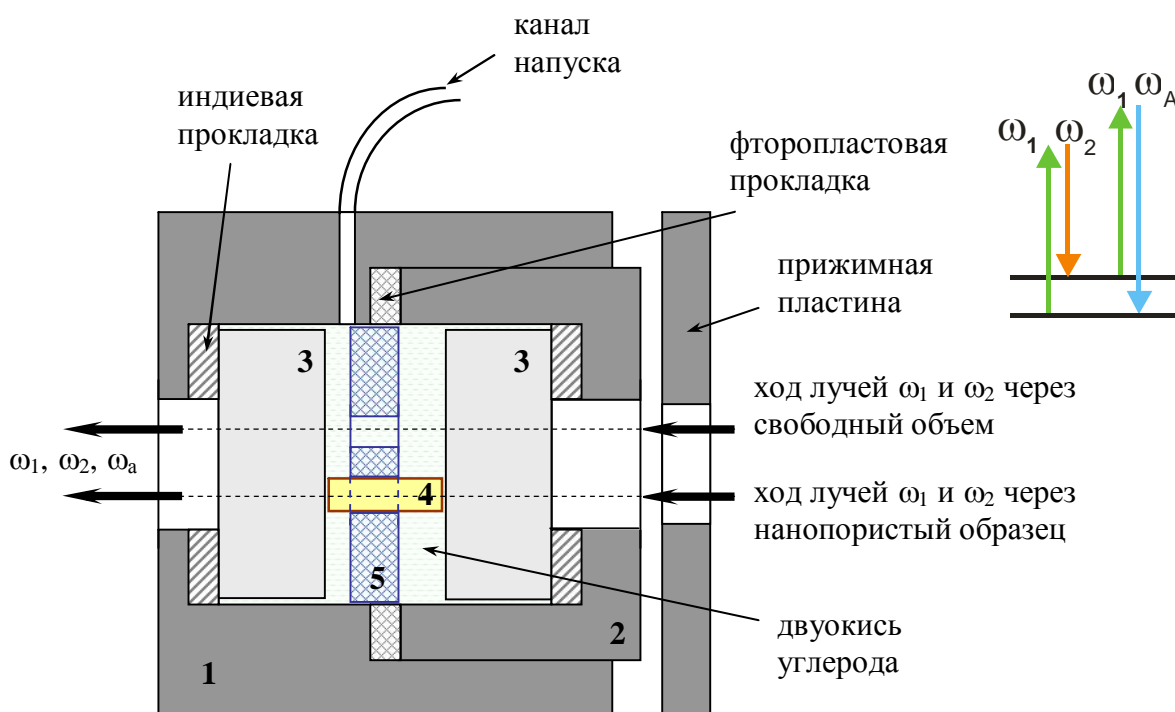


Рис. 4. Схематическое изображение кюветы высокого давления в разрезе: корпус (1), крышка (2), окна (3), нанопористый образец (4), фторопластовая оправа с отверстием для крепления нанопористого образца и пустым отверстием для проведения измерений в свободном объеме (5).

Продольный размер внутреннего объема выбирался так, чтобы зазор между поверхностями образца и окон кюветы был минимальным для уменьшения сигнала от находящихся в них молекул.

В §2.3 приведены характеристики и результаты калибровки термостата и датчика давления. Описана методика определения критической температуры.

В §2.4 даны характеристики используемых образцов из нанопористых стекол VYCOR™ и ДВ-1М, охарактеризована технология их изготовления.

В §2.5 дано описание методики определения аппаратной функции. Приведены примеры регистрации и анализа КАРС-спектров, измеренных в газе, жидкости и околокритическом состоянии в свободном объеме, а также в нанопорах. В свободном объеме спектры обеих Q-полос фермиевского дублета имеют близкую к лоренцевой форму во всем исследуемом диапазоне плотностей газа, жидкости и сверхкритического флюида. В случае экспериментов с нанопористыми образцами измеряемые КАРС-спектры имеют более сложную структуру, состоящую из нескольких интерферирующих спектральных вкладов. Это обусловлено тем, что резонансные вклады в регистрируемый сигнал одновременно дают несколько групп молекул, находящихся внутри нанопор и в зазорах между поверхностями образца и окон кюветы. Кроме того, существует нерезонансный фон, обусловленный нанопористым материалом. В параграфе описана методика подгонки спектров, формируемых несколькими интерферирующими вкладками.

В третьей главе «Особенности дефазировки Q-полос двуокиси углерода в плотном газообразном, жидком, сверхкритическом и околокритическом состоянии» представлены результаты изучения дефазировки и структуры уширения Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода в широком диапазоне плотностей газа, в жидкости, а также в околокритическом и сверхкритическом состояниях в свободном объеме.

В §3.1 описаны вращательные структуры Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода (рис. 6). Распределения амплитуд вращательных компонент обеих Q-полос, соответствующие больцмановскому распределению молекул по вращательным уровням в невозбужденном колебательном состоянии, показаны на рисунке 6. Эффективно заселенные при больцмановском распределении компоненты вращательной структуры высокочастотной Q-полосы сосредоточены в спектральном интервале $\sim 0.013 \text{ см}^{-1}$, в то время как компоненты вращательной структуры

низкочастотной Q-полосы сосредоточены в значительно более широком интервале $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$. Наглядно видна петлеобразная структура Q-полосы высокочастотной компоненты, в то время как петлеобразная структура Q-полосы низкочастотной компоненты видна только в логарифмическом масштабе (рис. 5).

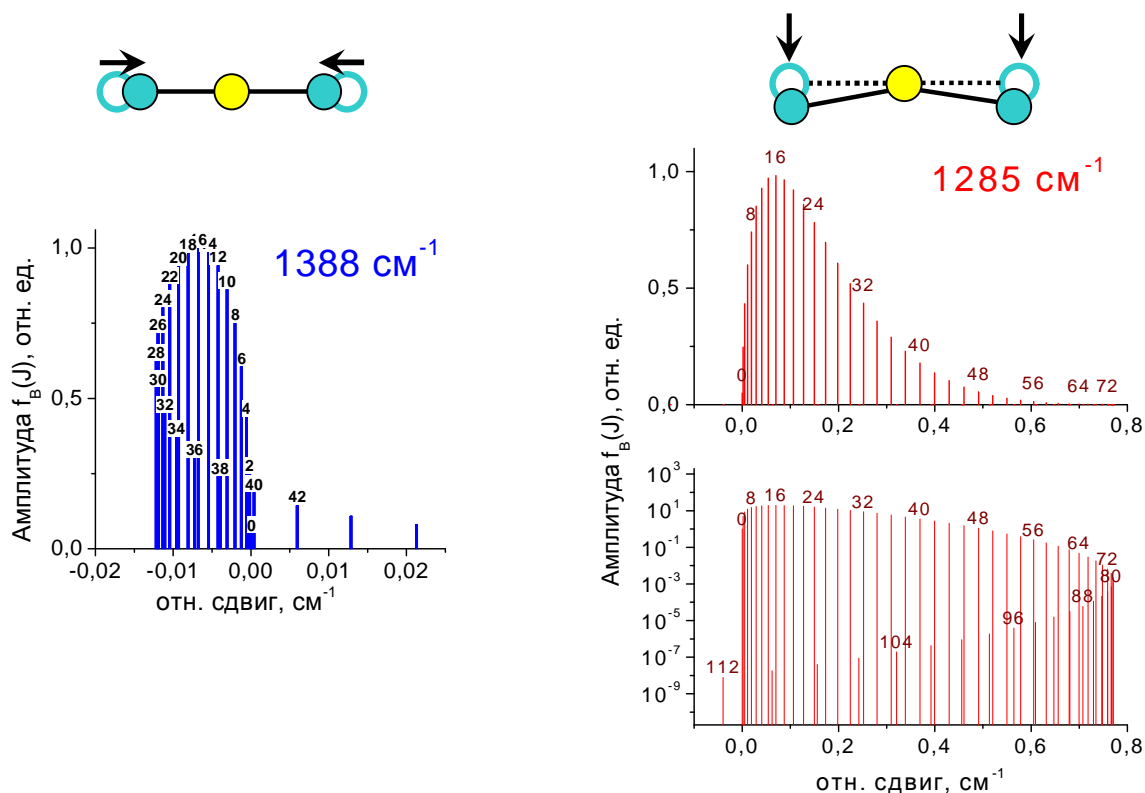


Рис. 5. Растяжная (ν_1 , слева) и изгибная (ν_2 , справа) моды колебаний молекулы CO_2 и вращательные структуры Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$.

В параграфе приведены данные по нестационарной КАРС-спектроскопии^{18,19}, демонстрирующие проявление вращательных структур обеих Q-полос в биениях импульсных откликов в разреженном газе.

В §3.2 представлены результаты измерения КАРС-спектров Q-полос фермиевского дублета двуокиси углерода в свободном объеме в широком диапазоне плотностей газа $\sim 20 \div 160$ Амага вплоть до конденсации, а также в жидкости в диапазоне плотностей $\sim 310 \div 460$ Амага. Измерения в газе и в жидкости производились при докритических температурах $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $29.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что в диапазоне плотностей жидкости $310 \div 400$ Амага ширина

¹⁸ D. Kuznetsov, V. Morozov, A. Olenin, V. Tunkin, *Chemical Physics* **257**(1), p. 117 (2000).

¹⁹ V. Morozov, S. Mochalov, A. Olenin, V. Tunkin, A. Kouzov, *Journal of Raman Spectroscopy* **34**(12), p. 983 (2003).

спектров низкочастотной Q-полосы испытывает значительный спад вплоть до значения, близкого к ширине спектров высокочастотной Q-полосы (рис. 6).

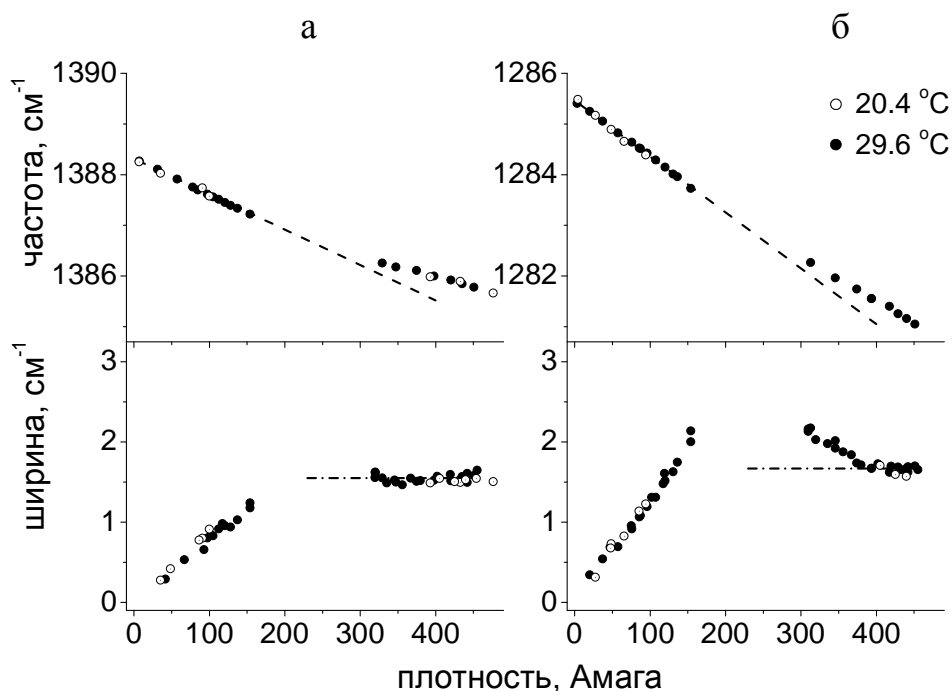


Рис. 6. Зависимости от плотности центральной частоты и ширины КАРС-спектров высокочастотной (слева) и низкочастотной» (справа) Q-полос Ферми-дублета, измеренных в сжатом газе и жидкости при 20 °С и 29.6 °С. Линейная аппроксимация зависимости сдвига центральной частоты от плотности в газовой фазе показана штрихпунктирной линией. Уровень, соответствующий среднему значению ширины спектров в сжатой жидкости, показан пунктирной линией.

На основе совокупности представленных результатов и данных, приведенных в §3.1, произведен анализ условий наступления коллапса вращательной структуры низкочастотной Q-полосы фермиевского дублета. Полученные значения коэффициентов однородного столкновительного уширения и сдвига в газе, а также вклада вращательной структуры для обеих Q-полос в плотном газе, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты уширения и сдвига обеих Q-полос фермиевского дублета в газе; вклад в уширение вращательной структуры в плотном газе.

	Q-полоса, 1388 см ⁻¹	Q-полоса, 1285 см ⁻¹
$\gamma_{ст}, \text{см}^{-1}/\text{Амага}$	$7.5(6) \cdot 10^{-3}$	$10.3(8) \cdot 10^{-3}$
$\delta^{газ}, \text{см}^{-1}/\text{Амага}$	$-7.0(5) \cdot 10^{-3}$	$-10.8(7) \cdot 10^{-3}$
$\Delta\Gamma_{вр}, \text{см}^{-1}$	<0.015 (при $\rho > 1$ Амага)	~0.4 (при $\rho > 20$ Амага)

В §3.3 представлены результаты измерений КАРС-спектров при околокритической 31.1 °С и сверхкритической 33 °С температурах в диапазоне плотностей вблизи критического значения. Получены оценки дополнительного (критического) уширения спектров вблизи критической точки двуокиси углерода, значение которого составило $\approx 10\%$ для обеих Q-полос (рис. 7).

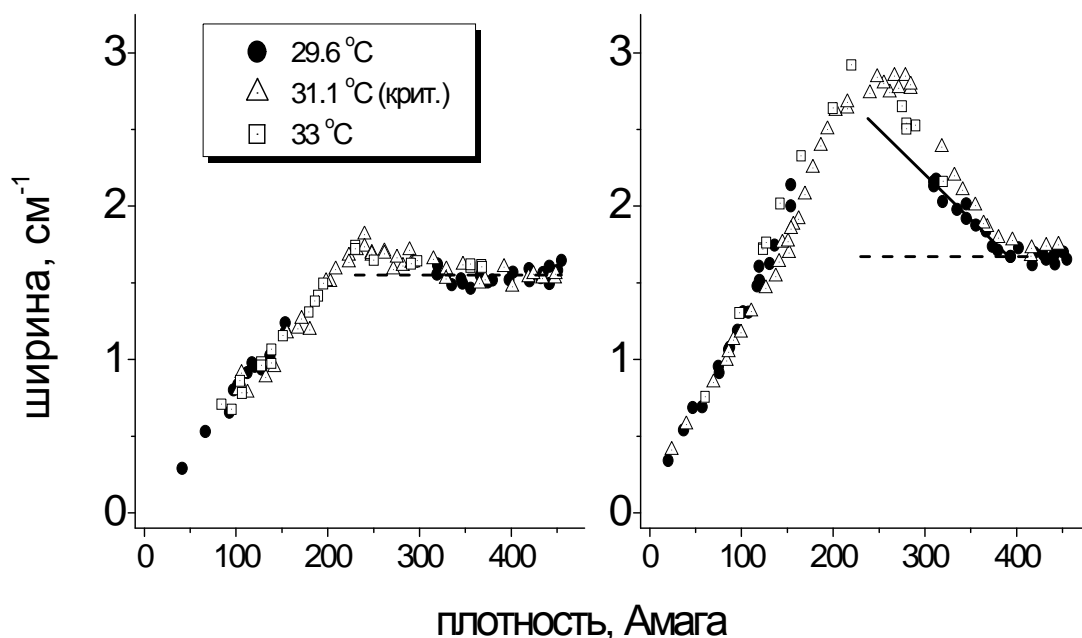


Рис. 7. Зависимости от плотности ширины КАРС-спектров высокочастотной (слева) и низкочастотной (справа) Q-полос Ферми-дублета, измеренных в сжатом газе, жидкости, сверхкритическом флюиде при 33 °С и в непосредственной близости от критической точки при 31.1 °С. Линейная аппроксимация зависимости сдвига центральной частоты от плотности в газовой фазе показана пунктирной линией. Уровень, соответствующий среднему значению ширины спектров в жидкости, показан пунктирной линией. Линейная аппроксимация спада ширины спектров низкочастотной Q-полосы в жидкости в диапазоне плотностей 310÷400 Амага показана сплошной линией.

В четвертой главе «КАРС-диагностика состояния молекулярной среды в нанопорах» представлены результаты исследования спектров Q-полос фермиевского дублета двуокиси углерода, заполняющей поры образцов из нанопористого стекла с диаметрами пор 4 нм и 7 нм. Измерения проводились для нескольких значений докритических температур в диапазоне от 20.4 °С до 26.4 °С, при субкритической температуре 30.5 °С (критическое значение составляет ~ 31.1 °С), а также при сверхкритической температуре 33 °С.

Диапазон давлений газа в кювете составлял от ~ 40 атм вплоть до давлений насыщения $P_{\text{нас}}$ (имеющих существенно различные значения для разных температур), при которых в кювете появлялся мениск. Измерения в жидкости и сверхкритической фазе производились вплоть до давления 200 атм.

В §4.1 представлены результаты измерений КАРС-спектров Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета двуокиси углерода в нанопорах в диапазоне температур $20.4^\circ\text{C} < T < 26.4^\circ\text{C}$. Трансформация с изменением давления КАРС-спектров, измеренных в экспериментах с нанопористыми образцами с размером пор 4 и 7 нм, представлены на рисунке 8.

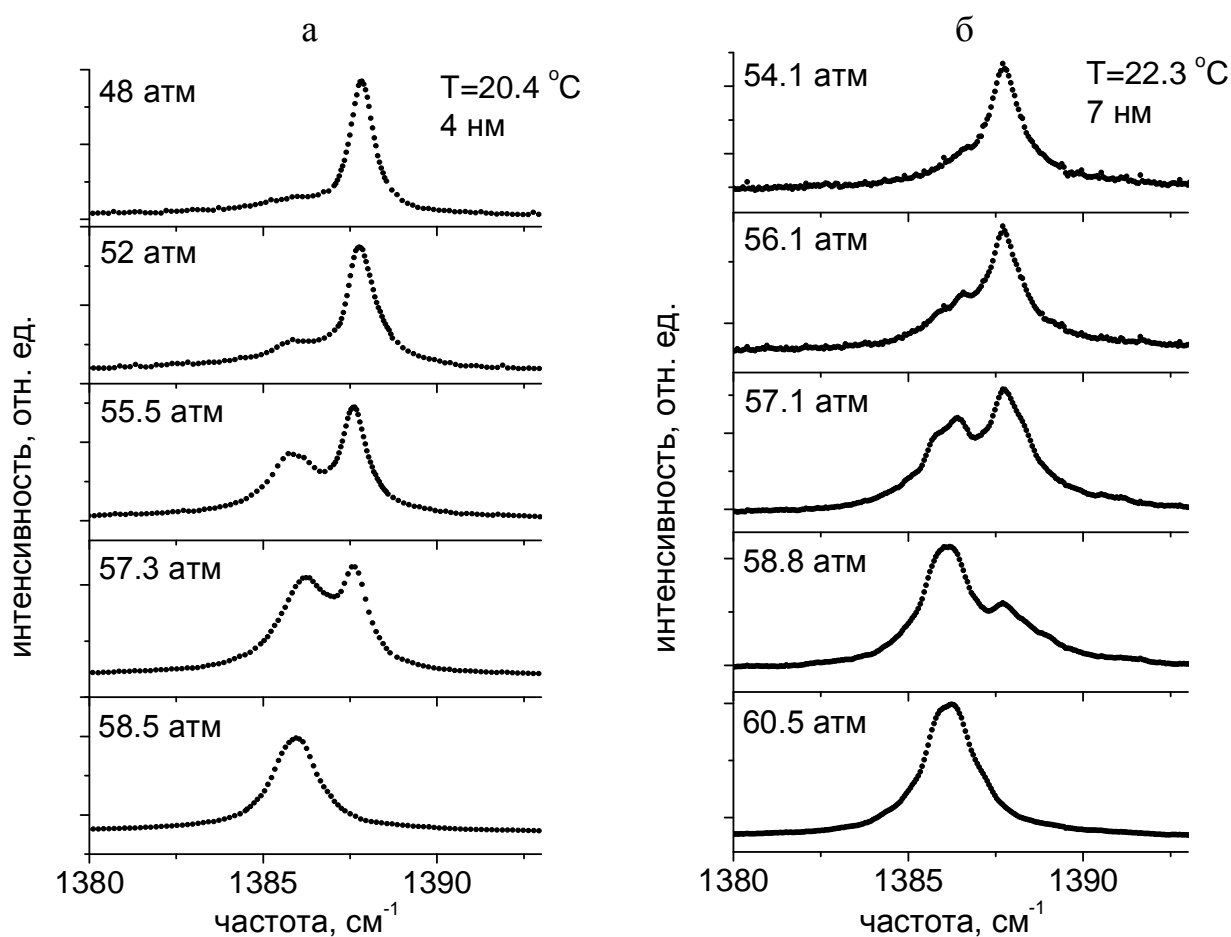


Рис. 8. КАРС-спектры высокочастотной Q-полосы, измеренные при докритических температурах в экспериментах с нанопористым образцом с диаметром пор 4 нм (а) при 20.4°C ($P_{\text{нас}}=57.3$) и 7 нм (б) при 22.3°C ($P_{\text{нас}}=59.7$ атм.).

При относительно низких давлениях спектры обусловлены молекулами газа, находящимися в центральной части пор, а также в зазорах между поверхностями нанопористого образца и окон кюветы, и близки к измеренным

в свободном объеме при тех же значениях температуры и давления. Однако в обоих случаях хорошо заметна асимметрия, выраженная в наличии пьедестала в низкочастотном крыле. Эта асимметрия вызвана проявлением спектрального вклада молекул двуокиси углерода, адсорбированных на стенках пор. При повышении давления размер пьедестала в низкочастотном крыле спектров увеличивается, что обусловлено увеличением количества адсорбированных молекул. При приближении давления к давлению насыщения он трансформируется во второй пик, сдвинутый в низкочастотную область относительно основного пика.

Анализ спектров производился согласно двухкомпонентной модели, включающей две интерферирующие компоненты с лоренцевой формой спектров:

$$I_a \propto \left| \frac{\bar{\chi}_{P1}^{(3)}}{-i - \Delta_1} + \frac{\bar{\chi}_{P2}^{(3)}}{-i - \Delta_2} + \chi_{HP}^{(3)} \right|^2 I_1 I_2 I_{np}, \quad (2)$$

где $\bar{\chi}_{P1}^{(3)}$ и $\bar{\chi}_{P2}^{(3)}$ определяют относительные яркости резонансных вкладов, $\Delta_1 = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega_1}{\Gamma_1}$ и $\Delta_2 = \frac{\omega_1 - \omega_2 - \Omega_2}{\Gamma_2}$ – их частотные отстройки, Γ_1 и Γ_2 – ширины, Ω_1 и Ω_2 – соответствующие частоты колебательного перехода, $\chi_{HP}^{(3)}$ – относительная яркость нерезонансного фона, I_a , I_1 , I_2 , I_{np} – интенсивности антистоксова излучения, накачки и пробного излучения соответственно.

Результаты анализа (примеры подгонок и восстановленных спектров вкладов показаны на рисунке 9) показали, что ширина спектров Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета двуокиси углерода, адсорбированной на поверхности стенок пор, составляет $\sim 4 \text{ см}^{-1}$, что более, чем в 2 раза превосходит значение, соответствующее жидкости (рис. 10).

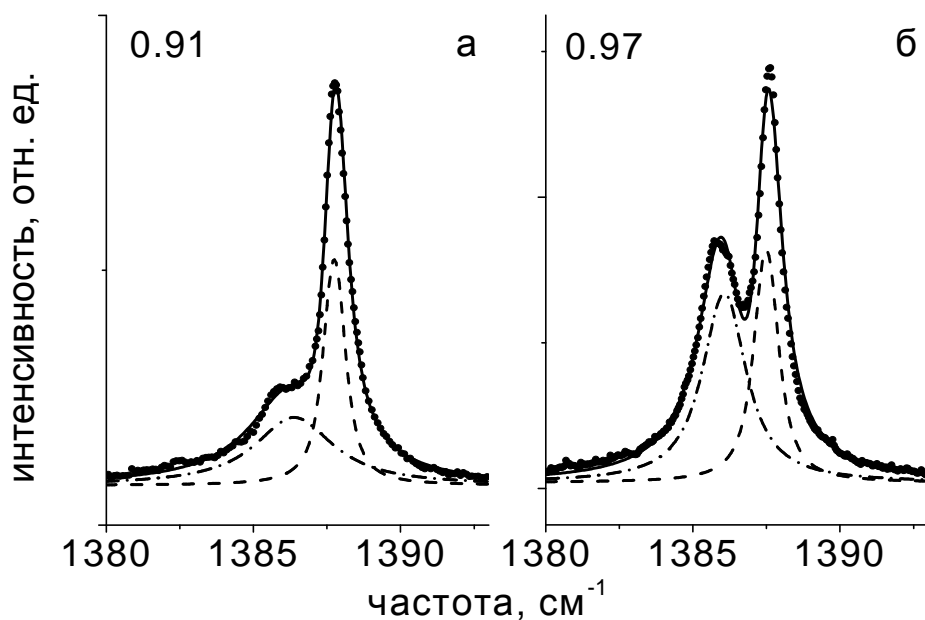


Рис. 9. КАРС-спектры высокочастотной Q-полосы, измеренные при 20.4 °С в экспериментах с нанопористым образцом с диаметром пор 4 нм при нормированных значениях давления $P/P_{\text{нас}}$ 0.91 (а) и 0.97 (б). Сплошной линией показаны расчетные спектры, построенные по двухкомпонентной модели. Пунктирной линией показаны восстановленные спектры вклада молекул газа. Штрихпунктирной линией показаны восстановленные спектры низкочастотного вклада, обусловленного адсорбированными на поверхности пор молекулами (а) и конденсированными в объеме пор молекулами (б).

Ширина спектра двуокиси углерода, перешедшей в порах при приближении давления к давлению насыщения в конденсированное состояние, близка к измеренной в жидкости. Таким образом, уменьшение ширины спектра высокочастотного вклада позволяет диагностировать переход молекул в порах в конденсированное состояние (рис. 11). Переход в конденсированное состояние в порах с диаметром 4 и 7 нм наблюдается при значениях нормированного давления $P/P_{\text{нас}} \sim 0.95$ и ~ 0.97 соответственно.

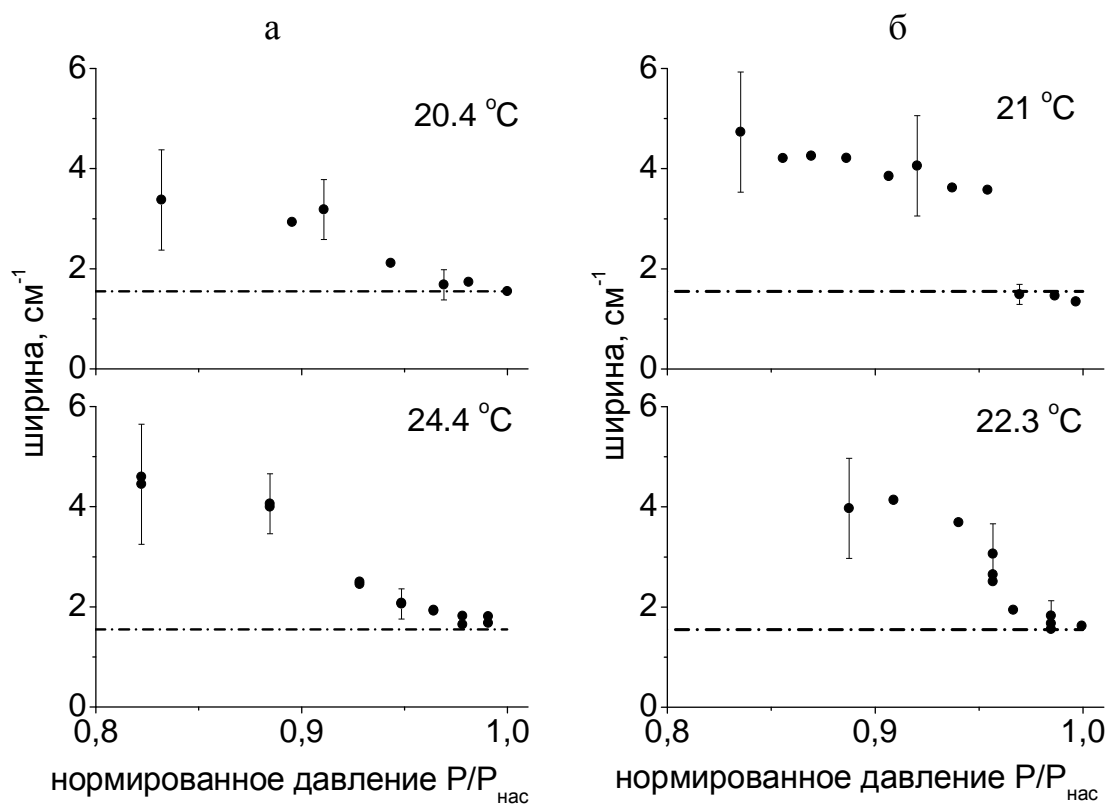


Рис. 10. Расчетные зависимости центральной частоты и ширины низкочастотного вклада от нормированного давления $P/P_{\text{нас}}$, измеренные в экспериментах с нанопористыми образцами с диаметром пор 4 нм (а) и 7 нм (б).

В §4.2 представлены результаты измерения гистерезиса интенсивности спектрального вклада молекул двуокиси углерода, находящихся в нанопорах диаметром 4 и 7 нм, в процессе адсорбции-десорбции, а также при повторной адсорбции.

В §4.3 представлены результаты измерений КАРС-спектров Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета двуокиси углерода при ее нахождении в нанопорах при субкритической температуре 30.5 °C и при сверхкритической температуре 33 °C. Поведение с ростом давления ширины и сдвига спектрального вклада молекул двуокиси углерода, находящейся в нанопорах, демонстрирует проявление сдвига критической точки в условиях нанопор в сторону меньших значений температуры и давления.

В §4.4 представлены результаты исследования влияния адсорбированных на поверхности нанопор молекул атмосферных примесей на спектральный

вклад молекул конденсированной в нанопорах двуокиси углерода, находящихся в приповерхностных слоях. Ширина спектров обеих компонент приповерхностных фермиевского дублета двуокиси углерода, находящейся в приповерхностных слоях и взаимодействующих с молекулами атмосферных примесей составила $\sim 5 \div 10 \text{ см}^{-1}$. Сравнение ширин спектров Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода в различных состояниях в свободном объеме и в нанопорах приведена в таблице 2.

Таблица 2. Ширина спектров Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода в различных состояниях в свободном объеме и в нанопорах

	Q-полоса 1388 см^{-1}	Q-полоса 1285 см^{-1}
газ	вплоть до 1.5 см^{-1}	вплоть до $\sim 2.5 \text{ см}^{-1}$
сжатая жидкость (плотность до 460 Амага)	$1.55(7) \text{ см}^{-1}$	$1.67(7) \text{ см}^{-1}$
молекулы, адсорбированные из газа на поверхности нанопор	$4(1) \text{ см}^{-1}$	-
конденсированная в нанопорах двуокись углерода	$1.6(3) \text{ см}^{-1}$	-
приповерхностный слой конденсированной в нанопорах двуокиси углерода, взаимодействующий с атмосферными примесями	$5 \div 10 \text{ см}^{-1}$	$5 \div 10 \text{ см}^{-1}$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Получены данные об уширении и сдвиге КАРС-спектров Q-полос фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ (1388 см^{-1} и 1285 см^{-1} соответственно) двуокиси углерода при докритических температурах в газовой фазе и в сжатой жидкости в диапазоне плотностей от 20 до 460 Амага.
2. Вблизи перехода газ—жидкость и в окрестности критической точки уширение Q-полосы высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ обусловлено практически полностью столкновительным сбоем фазы вследствие упругих столкновений, в то время как значительный вклад в уширение

Q-полосы низкочастотной компоненты обусловлен вкладом вращательной структуры.

3. Характер уширения спектров Q-полос фемиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ в жидкой фазе качественно различен. Ширина спектров Q-полосы высокочастотной компоненты остается неизменной во всем исследованном диапазоне плотностей жидкости 310÷460 Амага. Ширина спектров Q-полосы низкочастотной компоненты в несжатой жидкости (при плотности до 310 Амага) значительно превосходит ширину спектров высокочастотной Q-полосы. В диапазоне плотностей жидкости 310÷400 Амага ширина спектров Q-полосы низкочастотной компоненты испытывает значительный спад, что, очевидно, соответствует проявлению коллапса ее вращательной структуры. В сильно сжатой жидкости в диапазоне плотностей 400÷460 Амага спектральные ширины обеих Q-полос практически не меняются и совпадают по величине.

4. Характер поведения и параметры уширения и сдвига КАРС-спектров Q-полос фемиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода близки при окологкритической 31.1 °С и сверхкритической 33 °С температурах в диапазоне плотностей 100÷450 Амага. Вблизи критического значения плотности ширина спектра Q-полосы высокочастотной компоненты на ~10% превосходит значение, измеренное в жидкости при субкритических температурах. Оценка дополнительного уширения Q-полосы низкочастотной компоненты вблизи критической точки, произведенная на основании полученных результатов, также дает значение ~10%.

5. Анализ КАРС-спектров, измеренных в экспериментах с нанопористыми стеклянными образцами с характерными размерами пор 4 нм и 7 нм, позволил определить величину уширения спектров Q-полосы высокочастотной компоненты фемиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ молекул двуокиси углерода в адсорбированных на поверхности пор слоях. Она составила $\sim 4 \text{ см}^{-1}$, что превосходит ширину в жидкости более чем в 2 раза.

6. При приближении к давлению насыщения молекулы внутри пор переходят в конденсированное состояние при нормированных значениях

давления $P/P_{\text{нас}} \sim 0.95$ и ~ 0.97 в случаях пор с диаметрами 4 и 7 нм соответственно, что соответствует эффекту капиллярной конденсации. Ширина и сдвиг спектров молекул в конденсированном состоянии соответствуют значениям ширины и сдвига, измеренным в жидкости в свободном объеме.

7. В процессе адсорбции-десорбции в образцах с размерами пор 4 и 7 нм наблюдается проявление гистерезиса в зависимости интенсивности сигнала рассеяния от давления, соответствующее наличию остаточного количества молекул двуокиси углерода в порах и проявлению медленной динамики установления равновесия в молекулярной среде, заполняющей нанопоры.

8. Ширина и частота спектров молекул, находящихся в нанопорах при субкритической температуре $30.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлениях ниже давления насыщения и при сверхкритической температуре $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлениях, соответствующих докритическим плотностям, близки к значениям ширины и частоты, измеренным в сверхкритическом флюиде, что является проявлением сдвига критической точки вниз по давлению и температуре в условиях нанопор.

9. Спектр молекул жидкой двуокиси углерода, заполняющей нанопористый образец с порами размера 4 нм, насыщенный молекулами атмосферных примесей, содержит резонансный вклад с шириной $5\div 10\text{ см}^{-1}$, сдвинутый в низкочастотную область относительно спектральной компоненты жидкости на $\sim 2\div 5\text{ см}^{-1}$, соответствующий, очевидно, молекулам приграничного со стенками пор слоя, взаимодействующим с молекулами примеси, адсорбированными на стенках пор.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ

1. V.G.Arakcheev, V.N.Bagratashvili, A.A.Valeev, V.M.Gordiyenko, V.V.Kireev, V.B.Morozov, A.N.Olenin, V.K.Popov, V.G.Tunkin and D.V.Yakovlev «Linewidths and shifts of carbon dioxide CARS spectra near the critical point». *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, 952-956, (2003);
2. В.Г.Аракчеев, В.Н.Баграташвили, А.А.Валеев, В.М.Гордиенко, В.В.Киреев, В.Б.Морозов, А.Н.Оленин, В.К.Попов, В.Г.Тункин, Д.В.Яковлев «КАРС-спектроскопия двуокиси углерода в окрестности критической точки». *Квантовая электроника*, **34**(1), (2004);
3. V.G. Arakcheev, V.V. Kireev, V.B. Morozov, A.N. Olenin, V.G. Tunkin, A.A. Valeev, D.V. Yakovlev «Collisionally induced dephasing and rotational energy transfer in CO₂ Fermi dyad “red” Q-branch 1285 cm⁻¹». *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 1046-1051, (2007);
4. V.G. Arakcheev, V.V. Kireev, V.B. Morozov, A.N. Olenin, V.G. Tunkin, A.A. Valeev, D.V. Yakovlev «Collisionally induced dephasing and rotational energy transfer in CO₂ Fermi dyad “blue” Q-branch 1388 cm⁻¹». *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 1038-1045, (2007);
5. V.G. Arakcheev, V.N.Bagratashvili, S.A. Dubyanskiy, V.B. Morozov, A.N. Olenin, V.K.Popov, V.G. Tunkin, A.A. Valeev, D.V. Yakovlev «Vibrational line shapes of liquid and sub-critical carbon dioxide in nano-pores». *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, pp. 750–755, (2008);
6. В.Г. Аракчеев, В.Н. Баграташвили, А.А. Валеев, В.Б. Морозов, А.Н. Оленин, В.К. Попов, В.Г. Тункин «Уширение колебательных спектров двуокиси углерода при адсорбции и конденсации в нанопорах». *Вестник МГУ. Физика. Астрономия*, №6, 20-24, (2008).