

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Бекин Алексей Николаевич

**КАРС-ДИАГНОСТИКА ДВУОКСИ УГЛЕРОДА
ПРИ АДСОРБЦИИ В МЕЗОПОРАХ:
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И
ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ**

Специальность 1.3.19 – лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

к.ф.-м.н., доцент Морозов Вячеслав Борисович

к.ф.-м.н. Аракчеев Владимир Генрихович

МОСКВА – 2022

Аннотация

Методом КАРС-спектроскопии исследована адсорбция двуокиси углерода в порах мезопористых стёкол при докритических и сверхкритических температурах. В измеренных КАРС-спектрах Q-ветви высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ идентифицированы вклады первого адсорбированного слоя, полимолекулярных слоёв и жидкой фазы, определены их спектральные характеристики. Анализ спектров позволил охарактеризовать долю каждой из сосуществующих в порах фаз, построить изотермы адсорбции в диапазоне давлений от субмонослойного покрытия пор до конденсации и провести оценку диаметра пор. Спектроскопически исследовано поведение плотности сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах при изохорическом нагреве. Выявлено, что вблизи критической точки плотность заполняющего поры флюида значительно превосходит значение в свободном объёме при тех же условиях.

Оглавление

Аннотация	2
Введение.....	5
Цель работы	7
Задачи работы	7
Научная новизна работы.....	8
Практическая значимость работы.....	8
Защищаемые положения.....	9
Публикации и апробация работы.....	9
Личный вклад автора.....	11
Глава 1. Поведение вещества в порах объёмных нанопористых материалов и возможности диагностики методом КАРС-спектроскопии	12
§1.1. Адсорбция в мезопорах.....	12
1.1.1. Общие сведения об адсорбции в нанопористых материалах	12
1.1.2. Модель полимолекулярной адсорбции БЭТ	16
1.1.3. Заполнение мезопор жидкой фазой.....	18
§1.2. Особенности адсорбции в нанопорах при сверхкритических условиях.....	20
1.2.1. Сверхкритическое состояние вещества в свободном объёме.....	20
1.2.2. Адсорбция при сверхкритических температурах	23
1.2.3. Сдвиг критической точки.....	25
§1.3. КАРС-спектроскопия двуокиси углерода в условиях мезопор	26
1.3.1. Метод КАРС.....	26
1.3.2. Колебательный спектр двуокиси углерода	31
1.3.3. Характерные КАРС-спектры двуокиси углерода в мезопорах	34
Краткие итоги главы 1	38
Глава 2. Экспериментальная установка и методика обработки данных.....	39
§2.1. Кювета высокого давления.....	39
2.1.1. Внутренний объём	39
2.1.2. Система напуска газа и датчик давления	40
2.1.3. Система терморегулирования и определение температуры.....	42
§2.2. Нанопористые образцы.....	43
2.2.1. Характеристики образцов	43
2.2.2. Подготовка образцов	44
2.2.3. Оптические особенности образца стекла Вайкор при адсорбции.....	45

§2.3. Описание КАРС-спектрометра	47
§2.4. Обработка и анализ спектров	53
Краткие итоги главы 2	55
Глава 3. КАРС-диагностика двуокиси углерода, адсорбированной в мезопорах.....	56
§3.1. Поведение КАРС-спектров в широком диапазоне давлений от субмонослойного покрытия стенок пор до заполнения их объёма жидкостью	56
§3.2. Спектральные характеристики фаз двуокиси углерода, возникающих в мезопорах	62
3.2.1. Монослой и полимолекулярные слои	62
3.2.2. Жидкая фаза: от начала капиллярной конденсации до полного заполнения пор	66
3.2.3. Зарождение жидкоподобной фазы при полислойной адсорбции	71
§3.3. Определение величин адсорбции сосуществующих фаз и построение изотерм адсорбции	77
3.3.1. Поведение амплитуд спектральных вкладов с давлением.....	77
3.3.2. Методика расчёта величин адсорбции и построение изотерм адсорбции	80
3.3.3. Величина поверхностной адсорбции	84
3.3.4. Заполнение пор жидкой фазой	85
§3.4. Оценка среднего размера пор	87
Краткие итоги главы 3	92
Глава 4. КАРС-диагностика сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах вблизи критической точки	94
§4.1. Поведение КАРС-спектров при изохорическом нагревании вблизи критической температуры	94
§4.2. Связь комбинационного сдвига с плотностью	96
§4.3. Определение плотности сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах по комбинационному сдвигу	98
§4.4. Определение плотности сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах по амплитуде	103
Краткие итоги главы 4	106
Заключение	107
Список используемых сокращений	110
Словарь терминов.....	111
Список литературы	112

Введение

Настоящая работа посвящена развитию КАРС-спектроскопии как лазерного нелинейно-оптического инструмента для изучения и диагностики адсорбции молекулярных сред в прозрачных мезопористых материалах, в том числе при околоскритических и сверхкритических условиях. На примере адсорбции двуокиси углерода в мезопористых стёклах продемонстрированы специфические возможности спектроскопического подхода и показана его комплементарность традиционным методикам.

Нанопористые материалы (НПМ) имеют широкий круг применений в различных областях химии, биомедицины, микроэлектроники, оптики. В частности, объёмные НПМ широко используются в технологиях, связанных с катализом [1], хранением [1-5], очисткой [1], адресной доставкой лекарств [6], а также сепарацией, изоляцией [7] и детектированием веществ [8]. Уникальные свойства НПМ в значительной степени определяются большой площадью поверхности пор, удельное значение которой может превышать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. К примеру, при гетерогенном (контактном) катализе активность катализатора, как правило, пропорциональна площади его поверхности. Её увеличение способствует улучшению условий для гетерофазных химических и каталитических реакций, что обеспечивает повышение производительности катализа. Другой особенностью НПМ являются нанометровые ограничения пространства, которые могут влиять на поведение молекулярной среды в нанопорах и на протекание тех или иных процессов и реакций. Адсорбция вещества в НПМ зависит от таких параметров, как топология, размер и форма пор, а также от химических свойств материала. Описание поведения среды в условиях нанопор, а также определение характеристик НПМ представляет собой важную задачу как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Для измерения адсорбции в НПМ в основном используются два экспериментальных метода: объёмный и весовой [9-13]. Эти методы опираются на измерение макроскопических параметров и, соответственно, не дают непосредственно информации о структуре адсорбированной фазы. Для получения же такой информации требуется использование модельных представлений об адсорбции в НПМ и о структуре пористой системы. Такое моделирование оказывается успешным для относительно больших нанопор с хорошо известной морфологией. С уменьшением их размера всё большую роль начинают играть эффекты нанометрового ограничения пространства [14-20]. Так, например, жидкая фаза в малых нанопорах более неоднородна, чем в свободном объёме, что затрудняет определение её плотности исходя из простых термодинамических соображений [21]. В результате моделирование как самой пористой сети, так и адсорбции в порах превращается в трудоёмкую нетривиальную задачу. Аналитические и численные методы для решения этой задачи

сопряжены с некоторой неоднозначностью, поскольку результат зависит от допущений, заложенных как в модель взаимодействия адсорбата с поверхностью пор, так и в модель пористой системы.

Благодаря широкому кругу прозрачных объёмных нанопористых материалов развиваются оптические методы диагностики адсорбции [22-28]. В частности, спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света позволяет получать сигнал непосредственно от молекул, находящихся внутри пор [29-32]. Регистрируемый спектр адсорбированных молекул зависит от их локального окружения, что даёт возможность диагностировать состояние адсорбата. Для подобных задач более привлекательным представляется метод когерентного антистоксового рассеяния света (КАРС), который является одним из наиболее распространённых и эффективных лазерных нелинейно-оптических методов. Он позволяет обеспечить достаточно высокую интенсивность сигнала и локализовать область его генерации внутри НПМ. Впервые открытый в 1965 году Мэйкером и Терхьюном [33] метод КАРС получил широкое развитие в семидесятих годах двадцатого столетия, превратившись в многообещающий спектроскопический метод. Стоит отметить, что огромный вклад в развитие КАРС-методики был внесён учёными Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова [34,35]. В частности, в 1972 году в работе [36] были впервые продемонстрированы уникальные возможности КАРС-спектроскопии с использованием перестраиваемых по частоте параметрических генераторов света (ПГС). КАРС-спектроскопия показала свою применимость в задачах диагностики газовых [37,38] и жидкостных сред [39,40], плазмы [41], пламён и продуктов горения [42,43], биологических объектов [44]. Работы [45,46] показали применимость КАРС-спектроскопии к диагностике молекулярных сред в порах НПМ. В дальнейшем цикл работ [47-54] продемонстрировал возможность различать сосуществующие в порах фазы адсорбата по соответствующим резонансным спектральным вкладам в регистрируемом спектре. При этом обсуждалось, что сопоставление интерферирующих резонансных вкладов даёт принципиальную возможность определить массовые доли сосуществующих в порах фаз. Кроме того, нерезонансный фон был в основном обусловлен материалом пористой матрицы, что позволило сформулировать идею о возможности количественно охарактеризовать параметры пористой сети в НПМ [47,50].

В данной диссертационной работе в качестве исследуемой адсорбируемой среды также была выбрана двуокись углерода. Благодаря своим физико-химическим свойствам, дешевизне и доступности, она имеет широкий круг применений [55], в том числе, связанных с пористыми материалами. Сверхкритическая двуокись углерода обладает управляемой растворяющей способностью и низкой вязкостью, что позволяет использовать её в прикладных задачах экстракции веществ из пористого материала, а также их доставки в поры – например, для

импрегнации прекурсорами металлов при создании композитов с металлическими включениями в порах [56-60]. Кроме того, она используется как вытесняющий агент при добыче углеводородов из пористых геологических пород [61-63]. Это позволяет также решать сопутствующую задачу захоронения двуокиси углерода, являющейся основным парниковым газом и выделяемой при сжигании ископаемых видов топлива [64,65]. При этом естественные условия в глубоких подземных хранилищах близки к критической точке двуокиси углерода. Таким образом, ввиду наличия широкого круга применений изучение поведения двуокиси углерода в условиях нанопор является актуальным.

В настоящей работе в качестве пористых матриц использовались прозрачные мезопористые силикатные стекла. Они имеют простую химическую композицию, достаточно хорошо изучены [66-68] и часто используются в качестве модельных НПМ в исследованиях адсорбции и фазового поведения вещества в нанопорах. Изучение поведения двуокиси углерода в таких стеклах может быть полезным для описания её поведения в других силикатных нанопористых системах, встречающихся в природе [69].

Цель работы

Целью данной работы являлась реализация на основе метода КАРС спектроскопической диагностики, позволяющей количественно охарактеризовать адсорбцию молекулярной среды в прозрачных мезопористых материалах в широком диапазоне давлений: от субмонослойного покрытия поверхности пор до заполнения их объёма жидкостью или сверхкритическим флюидом. Сопутствующей целью было провести оценку параметров пористой матрицы по спектроскопическим данным.

Задачи работы

В ходе выполнения настоящей работы решались следующие задачи:

1. Спектроскопическое наблюдение, основанное на использовании метода КАРС, формирования поверхностно-адсорбированных слоёв и поэтапного заполнения пор жидкой фазой на примере двуокиси углерода в мезопористых силикатных стеклах. Определение спектральных характеристик каждой из фаз.
2. Реализация количественного описания адсорбции в мезопорах с помощью КАРС-спектроскопии. Определение парциальных величин адсорбции, относящихся к поверхностно-адсорбированным слоям и к жидкой фазе.

3. Выявление возможности оценки диаметра пор мезопористого стекла на основании спектроскопических данных, полученных с помощью метода КАРС.
4. Спектроскопическое наблюдение и количественное описание поведения плотности сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах вблизи критической точки.

Научная новизна работы

1. В работе впервые на основе спектроскопического подхода проведена диагностика адсорбции двуокиси углерода в мезопорах в широком диапазоне давлений, начиная от субмонослойного покрытия поверхности пор и вплоть до заполнения их объёма жидкостью.
2. Продемонстрирована возможность метода КАРС спектроскопически различать первый приповерхностный слой, полимолекулярные слои и жидкость. Определены спектральные характеристики каждой из фаз.
3. Использование нерезонансного фона КАРС-сигнала в качестве референсной величины позволило количественно охарактеризовать парциальные вклады в адсорбцию каждой из сосуществующих фаз в нанопорах.
4. Продемонстрирована возможность оценки размера мезопор в пористом стекле на основании спектральных характеристик приповерхностного слоя и жидкой фазы.
5. Впервые с использованием метода нелинейно-оптической спектроскопии было количественно охарактеризовано уплотнение двуокиси углерода в мезопорах вблизи критической температуры.

Практическая значимость работы

Развитый в настоящей работе подход на основе метода КАРС расширяет возможности диагностики адсорбции в объёмных мезопористых материалах. В отличие от традиционных весового и объёмного методов, она позволяет идентифицировать различные фазы молекулярной среды при её адсорбции в малых мезопорах и количественно охарактеризовать их парциальные вклады в адсорбцию. Кроме того, разработанная методика даёт возможность диагностировать уплотнение среды в порах при сверхкритических температурах вблизи критической точки, не опираясь на определённую модель адсорбции. В целом, развитый подход имеет перспективы для исследования адсорбции в прикладных задачах, где важны знания о структуре адсорбата и его фазовом поведении в порах.

Защищаемые положения

1. При адсорбции двуокиси углерода в мезопористом стекле Вайкор с диаметром пор 4 нм при температурах порядка $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлениях меньше ~ 7 атм центральная частота и ширина спектра Q-ветви высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ молекул в монослое, формирующемся на стенках пор, составляют $\sim 1381\text{ см}^{-1}$ и $\sim 5.5\text{ см}^{-1}$ соответственно, при том что в жидкости эти значения равны $\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1.6\text{ см}^{-1}$.
2. При температурах порядка $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мезопористом стекле Вайкор с диаметром пор 4 нм начальный этап формирования, с ростом давления, жидкой фазы двуокиси углерода в объёме пор сопровождается появлением спектрального вклада на частоте $\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$ с шириной $\sim 4\text{ см}^{-1}$. При последующем заполнении пор жидкой фазой с переходом её от фрагментированного состояния к более однородному вклад на частоте $\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$ сужается до ширины $\sim 1.6\text{ см}^{-1}$, характерной для спектра жидкости.
3. Использование нерезонансного фона, обусловленного преимущественно мезопористым стеклом, в качестве референсного сигнала позволяет с помощью метода КАРС-спектроскопии количественно охарактеризовать адсорбцию двуокиси углерода в прозрачных мезопористых силикатных стёклах. При этом для пор с характерным радиусом несколько нанометров могут быть количественно определены вклады в адсорбцию сосуществующих в порах фаз во всём диапазоне давлений вплоть до полного заполнения пор жидкостью.
4. Плотность сверхкритической двуокиси углерода в порах мезопористых силикатных стёкол может быть определена по величине спектрального сдвига Q-ветви высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$. В стёклах со средним диаметром пор 4 нм и 7 нм полученная таким способом величина уплотнения двуокиси углерода относительно плотности в свободном объёме (~ 310 Амага) вблизи критической температуры ($\sim 31\text{ }^{\circ}\text{C}$) составила $\sim 50\%$.

Публикации и апробация работы

Основные результаты работы изложены в следующих статьях, опубликованных в рецензируемых высокоцитируемых научных журналах:

- 1) Arakcheev V. G., **Bekin A. N.**, Morozov V. B., «CARS detection of liquid-like phase appearance in small mesopores», Laser Physics, Vol. 27, № 11, DOI: 10.1088/1555-6611/aa8cd8, **2017**

- 2) V. G. Arakcheev, **A. N. Bekin** and V. B. Morozov, «Spectroscopic characterization of adsorbate confined in small mesopores: Distinction of first surface-adsorbed layer, polymolecular layers, and liquid clusters», Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 49, p. 1945-1952, DOI: 10.1002/jrs.5491, **2018**
- 3) V. Arakcheev, **A. Bekin** and V. Morozov, «Spectroscopic characterization of supercritical carbon dioxide density change under isochoric heating in mesoporous glass», Journal of Supercritical Fluids, Vol. 143, p. 353-357, DOI: 10.1016/j.supflu.2018.09.014, **2019**
- 4) Arakcheev V. G., **Bekin A. N.**, Morozov V. B., «CARS-measurement of adsorption isotherms of carbon dioxide in Vycor glass and CARS-porosimetry», Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 52, p. 1507-1514, DOI: 10.1002/jrs.6196, **2021**
- 5) Arakcheev V. G., **Bekin A. N.**, Morozov V. B., «CARS Diagnostics of Molecular Fluid Phase Behavior in Nanoporous Glasses», Springer Series in Chemical Physics, Vol. 125, p. 121-147, DOI: 10.1007/978-3-030-77646-6_8, **2021**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- 1) Arakcheev V.G., **Bekin A.N.**, Morozov V.B. «Spectroscopic Detection of Liquid-Like Phase of Carbon Dioxide in Small Mesopores», 26th International Laser Physic Workshop, 17-21 июля 2017, Казань, Россия
- 2) **Бекин А.Н.** «КАРС-диагностика двуокиси углерода в нанопорах пористого стекла», XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018». Секция «Физика», 9-13 апреля 2018, Москва, Россия
- 3) Arakcheev V.G., **Bekin A.N.**, Morozov V.B., «Spectroscopic characterization of surface adsorbate and liquid clusters in small mesopores», Laser Physics Workshop 27th, 16-20 июля 2018, Ноттингем, Великобритания
- 4) Arakcheev V.G., **Bekin A.N.**, Morozov V.B., «CARS diagnostics of molecular fluid phase behavior in nanoporous glasses», The Fourth STEPS symposium on Photon Science, 21-22 марта 2019, Токио, Япония

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, полученных Бекиным А.Н., обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных результатов, их совпадением с результатами численных расчётов, соответствием имеющимся данным, полученным на основе объёмного и

весового методов измерения адсорбции, а также высоким уровнем научных публикаций, в которых были изложены результаты работы.

Личный вклад автора

Лично автором работы были проведены все основные эксперименты, расчёты и анализ полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Глава 1. Поведение вещества в порах объёмных нанопористых материалов и возможности диагностики методом КАРС-спектроскопии

§1.1. Адсорбция в мезопорах

1.1.1. Общие сведения об адсорбции в нанопористых материалах

Явление адсорбции обусловлено тем, что молекула, помещённая на поверхность, испытывает действие адсорбционных сил физической или химической природы со стороны поверхности. При физической адсорбции адсорбат сохраняет свою молекулярную природу, то есть химически не изменяется. Химическая адсорбция происходит за счёт образования химической связи между адсорбатом и адсорбентом.

Физическая адсорбция возникает за счёт ван-дер-ваальсовых сил притяжения между молекулами адсорбата и адсорбента [70,71]. В основе этих сил лежит дипольное взаимодействие молекул, которое приводит к их притяжению. В общем случае, эта сила обусловлена тремя типами взаимодействий: ориентационное, индукционное и дисперсионное. Ориентационные силы притяжения проявляются в случае двух полярных молекул, имеющих собственные дипольные моменты. Индукционные силы возникают между полярной и неполярной молекулами. Электрическое поле диполя полярной молекулы наводит поляризацию в неполярной молекуле, создавая тем самым у неё индуцированный дипольный момент. Дисперсионное взаимодействие является самым общим для всех случаев, в том числе для случая взаимодействия неполярных молекул между собой. Оно проявляется независимо от природы и ориентации молекул, наличия электростатических зарядов, постоянных дипольных моментов. Дисперсионное взаимодействие является результатом того, что при сближении молекул у них наводятся связанные дипольные моменты с нулевым средним значением, энергия взаимодействия которых, однако, не равна нулю. В результате молекулы притягиваются друг к другу, занимая энергетически более выгодное состояние. Дисперсионная сила включает в себя также силу отталкивания, действующую на коротких расстояниях. Она возникает при сильном сближении молекул из-за перекрытия их электронных оболочек.

Описанные взаимодействия возможны не только между молекулами адсорбата и адсорбента, но и между молекулами самого адсорбата. В зависимости от характера взаимодействий и свойств поверхности адсорбция на поверхности может принимать разные формы (Рис. 1.1). Образование из адсорбированных молекул плотного монослоя – слоя толщиной в одну молекулу – характерно для химической адсорбции. Физическая адсорбция

является полимолекулярной или полислоистой, то есть при адсорбции происходит образование слоёв толщиной больше чем в одну молекулу. Такие слои называют полимолекулярными или полислоями.

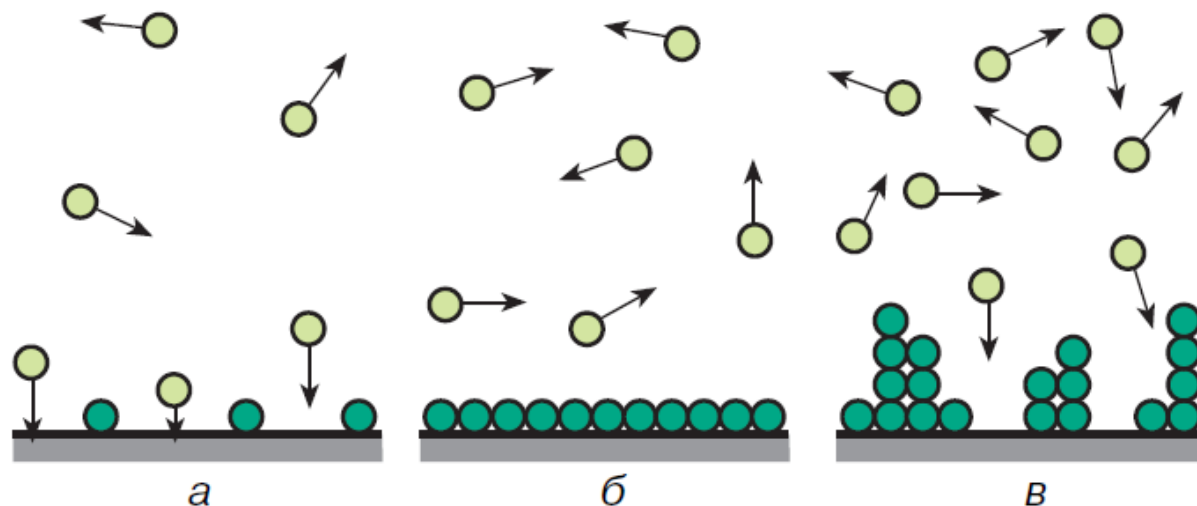


Рис. 1.1. Адсорбция молекул газа на поверхности твёрдого тела: а – малые количества адсорбированного вещества; б – монослойное покрытие поверхности; в – полимолекулярная адсорбция [72].

Адсорбция в нанопорах может быть более специфичной ввиду присущей им большой кривизны поверхности. Поэтому одной из важнейших характеристик пористых материалов, определяющих особенности протекания процесса адсорбции, является размер пор. Обычно за него принимается диаметр в случае цилиндрических пор или расстояние между противоположными стенками в случае щелевидных пор. В контексте физической адсорбции, в соответствии с классификацией пор по размеру, принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), поры разделяются на типы, представленные в таблице 1.1. Такая классификация основана на качественных различиях протекания процессов поверхностной адсорбции и заполнения объёма пор молекулами адсорбата. В мезопорах и макропорах с ростом давления сначала имеет место монослойная и полимолекулярная адсорбция, а затем происходит заполнение объёма пор по механизму капиллярной конденсации. При этом в макропорах капиллярную конденсацию экспериментально трудно отличить от конденсации в свободном объёме, поскольку, как правило, различие в давлениях насыщения в этих двух случаях мало. Нанопористые материалы также могут содержать поры разных типов – они, например, могут быть микромезопористыми или микромакропористыми. С уменьшением размера пор роль поверхности возрастает. У макропор приповерхностная область составляет малую долю их объёма, тогда как у мезопор она существенна. В микропорах

с поверхностью взаимодействуют практически все находящиеся в них молекулы. Ввиду этого заполнение микропор обычно происходит при существенно более низких давлениях и не по механизму капиллярной конденсации [70,71].

Таблица 1.1. Классификация пор по размеру [73]

Наименование пор по размеру	Диаметр пор, нм
микропоры	<2
мезопоры	2÷50
макропоры	>50

При изучении адсорбции в нанопористых материалах, как правило, проводят измерения изотерм адсорбции, характеризующих зависимость количества адсорбированного вещества от давления при постоянной температуре в равновесном состоянии [74]. При докритических температурах эти изотермы измеряют до значений давлений конденсации газа в свободном объёме. Интерпретация их формы позволяет извлекать информацию о площади внутренней поверхности пор, о структуре пористой системы и характере взаимодействий между молекулами адсорбата и адсорбентом. На практике традиционные методы измерения адсорбции (например, объёмный и весовой) не могут напрямую измерить полное количество вещества n_t , находящегося в порах, но позволяют найти величину избыточной (гиббсовской) адсорбции n_{ex} . Она характеризует избыток вещества в порах по сравнению с тем количеством, которое было бы в отсутствие адсорбции. Величины n_t и n_{ex} косвенно связаны следующим соотношением [75]:

$$n_t = n_{ex} + \rho_g V_p, \quad (1.1)$$

где ρ_g – плотность газа при равновесном давлении, V_p – полный объём пор. Количество вещества n_a , адсорбированного на поверхности поры, можно определить по следующей формуле [74]:

$$n_a = n_{ex} + \rho_g V_a, \quad (1.2)$$

где V_a – объём поверхностного слоя. Величину n_a называют абсолютной величиной адсорбции. В рамках весового и объёмного методов величина V_a не может быть измерена непосредственно, в связи с чем она оценивается на основе подходящей модели адсорбции. Соответственно, упомянутые методы не позволяют определять величину поверхностной адсорбции n_a без привлечения модельных соображений. При низких давлениях, что соответствует малым

плотностям ρ_g , величины n_t , n_a и n_{ex} могут рассматриваться как идентичные, в то время как при высоких давлениях они заметно отличаются.

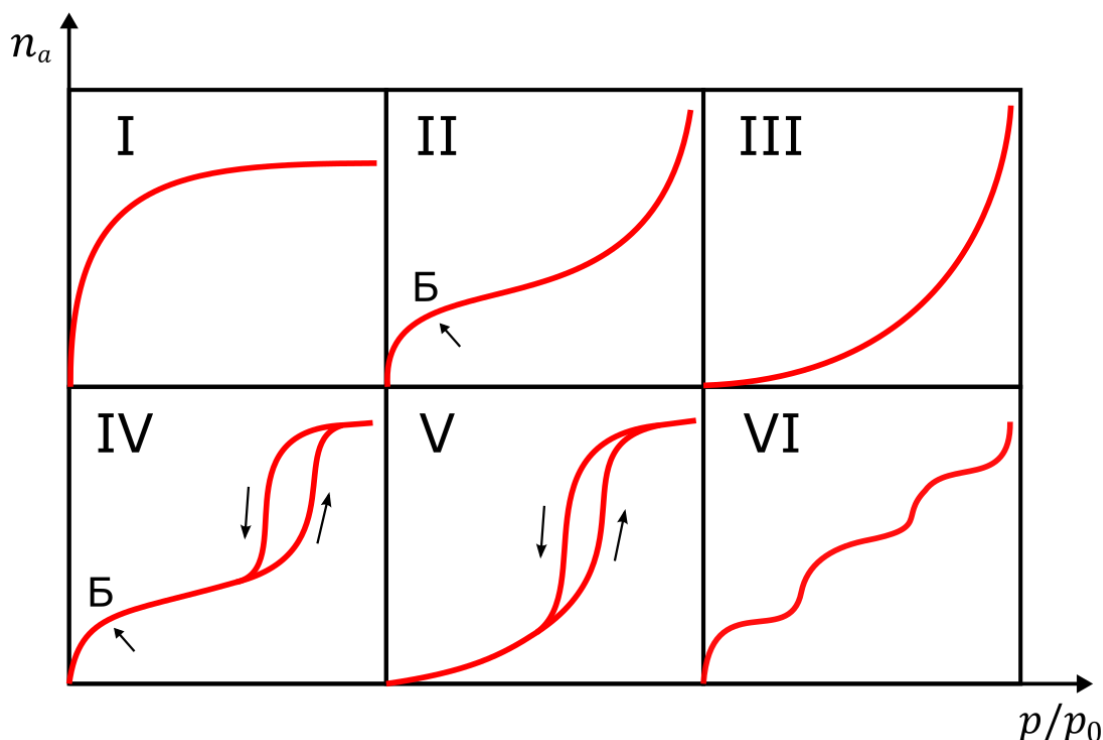


Рис. 1.2. Классификация изотерм адсорбции [73] (IUPAC).

В контексте величин n_a и n_t физической адсорбции соответствуют шесть основных типов изотерм, качественно различающихся по форме (Рис. 1.2). Микропористым телам соответствует изотерма типа I, демонстрирующая резкий рост при низких давлениях. Типы II и III изотерм присущи непористым и макропористым твёрдым телам и отражают процесс обратимой моно- и полимолекулярной адсорбции. Тип II соответствует сильному, а тип III – слабому взаимодействиям между адсорбатом и адсорбентом. Изотермы типа IV и V, аналогичные типам II и III соответственно, характерны для мезопористых твёрдых тел и могут содержать петлю гистерезиса, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах. Нижняя ветвь гистерезисной петли соответствует заполнению пор жидкой фазой, в то время как верхняя ветвь – ветвь десорбции – отражает процесс испарения жидкости в капиллярах. Гистерезис объясняется разными механизмами заполнения и опорожнения пор, которые могут быть обусловлены как неравномерной структурой пор, так и наличием метастабильных состояний [74]. Ступенчатая изотерма типа VI характерна для непористых тел с однородной поверхностью; «ступеньки» отражают последовательное заполнение отдельных монослоев. Для химической адсорбции характерна изотерма типа I, которая отражает монослойное заполнение пор.

В настоящей работе проводилось исследование адсорбции двуокиси углерода в мезопористых силикатных стёклах. Двуокись углерода химически инертна по отношению диоксиду кремния и её адсорбция на нём рассматривается как физическая [76]. Соответственно, в мезопористых силикатных стеклах с очень малым содержанием щелочных оксидов, таких как Вайкор (Vycor), адсорбция двуокиси углерода является по существу физической и демонстрирует IV тип изотерм [77,78]. Далее будут подробно рассмотрены традиционные подходы к описанию полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации в мезопорах.

1.1.2. Модель полимолекулярной адсорбции БЭТ

Наиболее широко применяемым подходом для описания полимолекулярной адсорбции является модель БЭТ, предложенной Брунауэром, Эмметом, Теллером [70,71,79]. Согласно этой модели процесс адсорбции происходит одновременно как на ещё непокрытой поверхности твёрдого тела, так и поверх ранее адсорбированных первого, второго и последующих слоёв. В результате образуются адсорбционные комплексы, имеющие толщину в одну или нескольких молекул.

Теория БЭТ опирается на следующие допущения. Во-первых, поверхность считается энергетически однородной, то есть адсорбционные силы со стороны поверхности одинаковы в любой её точке. Во-вторых, предполагается отсутствие взаимодействия молекул адсорбата между собой в плоскости слоёв, а учитываются лишь взаимодействия, перпендикулярные поверхности. В-третьих, все слои, кроме первого, рассматриваются как идентичные. Под этим подразумевается, что только в первом слое теплота адсорбции Q имеет специфическое значение, а в остальных она одинакова и равна теплоте конденсации L .

В рамках описанных допущений уравнение БЭТ выглядит следующим образом [70,71]:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C}, \quad (1.3)$$

где p_0 – давление насыщенного пара адсорбата над плоской поверхностью (в свободном объёме), C – безразмерная энергетическая константа, n и n_m – абсолютная величина адсорбции и ёмкость монослоя. Под ёмкостью монослоя понимается количество вещества, адсорбированного в первом слое, полностью покрывающем поверхность. В первом приближении константа C определяется разностью теплот Q и L и может быть рассчитана по формуле:

$$C \approx e^{\frac{Q-L}{RT}}. \quad (1.4)$$

В прикладном аспекте модель БЭТ традиционно используют для определения площади поверхности непористых, макропористых и мезопористых тел. Она применима для случая сильного взаимодействия между адсорбатом и поверхностью, то есть для изотерм типа II и IV. Анализ измеренных изотерм адсорбции с помощью формулы (1.3) позволяет рассчитать величину n_m , необходимую для вычисления площади поверхности. Область значений относительных давлений p/p_0 , для которой модель БЭТ работает корректно, обычно составляет от 0.05 до 0.30. Точность соответствия рассчитанной величины n_m истинной ёмкости монослоя зависит от точности определения так называемой точки Б на изотерме адсорбции, которая является началом прямолинейного подъёма (Рис. 1.1). При этом рассчитываемая константа C связана с формой изотермы адсорбции и может быть полезной для определения её типа и, соответственно, для оценки применимости модели БЭТ [74]. Если значение C не меньше ~ 80 , то ёмкость монослоя n_m и точка Б определяются достаточно хорошо. В этом случае точка Б соответствует заполненному монослою и началу полимолекулярной адсорбции, а величина адсорбции n_B в этой точке согласуется со значением n_m с хорошей точностью. Если значение $C < \sim 50$, то точка Б не может быть определена достаточно точно. Это соответствует тому, что полимолекулярная адсорбция начинается ещё до заполнения монослоя. При таких значениях C интерпретация рассчитанной величины n_m вызывает затруднения. Когда $C < 2$, изотерма имеет тип III или тип V и метод БЭТ не применим. Высокие значения C , превышающие ~ 150 , обычно ассоциируются с заполнением микропор. Наличие микропор усложняет задачу определения n_m , однако в некоторых случаях с помощью модели БЭТ можно получать удовлетворительный результат [80].

Используя полученное значение ёмкости монослоя n_m , удельную площадь поверхности пор $S_{уд}$ вычисляют по следующей формуле [70, 71]:

$$S_{уд} = n_m N_A a_m, \quad (1.5)$$

где a_m – средняя площадь, приходящаяся на одну молекулу в заполненном монослое на поверхности пор, N_A – число Авогадро. Величина молекулярной посадочной площадки a_m зависит как от адсорбента, так и от адсорбата. Обычно для измерения $S_{уд}$ методом БЭТ используют адсорбтивы, у которых величина a_m имеет известное значение. Также величину a_m можно оценить по формуле [9,71]:

$$a_m = 1.091 \left(\frac{M}{N_A \rho_a} \right)^{2/3}, \quad (1.6)$$

где M – молярная масса адсорбата, ρ_a – объёмная плотность адсорбата. Традиционно плотность ρ_a принимается равной значению плотности жидкой фазы, что соответствует такой же

упаковке молекул в заполненном монослое, как в жидкости в свободном объёме. Однако адсорбированные молекулы в монослое могут располагаться только на активных адсорбционных центрах поверхности, из-за чего упаковка монослоя может отличаться от жидкости. Поэтому формула (1.6) может давать значения, которые отличаются от измеренных другими способами, что позволяет провести сравнение обсуждаемых двух типов упаковки молекул [78].

Хотя модель БЭТ основывается на допущениях, которые не в полной мере соответствуют реальной ситуации, для изотерм типа II и IV она позволяет получать хорошее приближение величины ёмкости монослоя [70, 71].

1.1.3. Заполнение мезопор жидкой фазой

В случае хорошо смачивающих поверхность жидкостей капиллярная конденсация в мезопорах связана с образованием вогнутых менисков адсорбированной фазы [70,81]. Они могут формироваться вследствие искривлённой поверхности пор или смыкания полимолекулярных слоёв. Давление насыщенных паров над вогнутыми менисками меньше, чем над плоской поверхностью, поскольку для молекулы пара, оказавшейся на вогнутой поверхности мениска, ван-дер-ваальсовое взаимодействие с молекулами жидкости оказывается больше. Поэтому жидкая фаза в мезопорах образуется при давлениях ниже давления насыщенных паров в свободном объёме при той же температуре. Давление конденсации в порах зависит от их размера и формы, а также от взаимодействия между адсорбатом и стенками пор.

Давление насыщенного пара p над сферической поверхностью вогнутого мениска обычно определяется из уравнения Кельвина [70,82]:

$$\ln(p/p_0) = - \frac{2 \sigma V_L}{r_m RT}, \quad (1.7)$$

где σ и V_L – поверхностное натяжение и молярный объём жидкого адсорбтива соответственно, r_m – радиус кривизны жидкого мениска, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. При этом допускается, что молярный объём V_L не зависит от давления, что соответствует случаю несжимаемой жидкости. В первом приближении величина r_m может приниматься равной радиусу поры r_p при оценке давления конденсации. Однако ещё до наступления капиллярной конденсации на поверхности пор образуется адсорбционная плёнка, что приводит к их эффективному сужению. Таким образом, капиллярная конденсация происходит собственно не в самой поре, а в её сердцевине, ограниченной поверхностью адсорбционной плёнки – в так

называемой *кóра*¹ [55,71,82]. Тогда в случае цилиндрических пор радиус кривизны мениска r_m можно определить с учётом уменьшения эффективного радиуса поры:

$$r_k = r_p - t, \quad (1.8)$$

$$r_k = r_m \cdot \cos \theta, \quad (1.9)$$

где r_k – радиус внутренней *кóры*, r_p – радиус цилиндрической поры, t – толщина адсорбционной плёнки, θ – краевой угол смачивания (Рис. 1.3). Обычно предполагается, что угол $\theta=0^\circ$, поскольку его прямое измерение в нанопорах фактически невозможно. С учётом соотношений (1.8) и (1.9), уравнение Кельвина (1.7) принимает следующий вид:

$$\ln(p/p_0) = - \frac{2 \sigma V_L}{(r_p - t)RT}. \quad (1.10)$$

Диапазон размеров мезопор (от 2 до 50 нм) соответствует области применимости уравнения Кельвина. Оно часто используется для анализа условий возникновения капиллярной конденсации [83,84], для определения среднего размера пор и толщины адсорбционной плёнки [85], а также распределения пор по размеру [86,87]. В частности, так определялись характеристики мезопористого стекла Вайкор [88-90]. Уравнение Кельвина в форме (1.10) использовалось в настоящей работе для оценки условий капиллярной конденсации в порах.

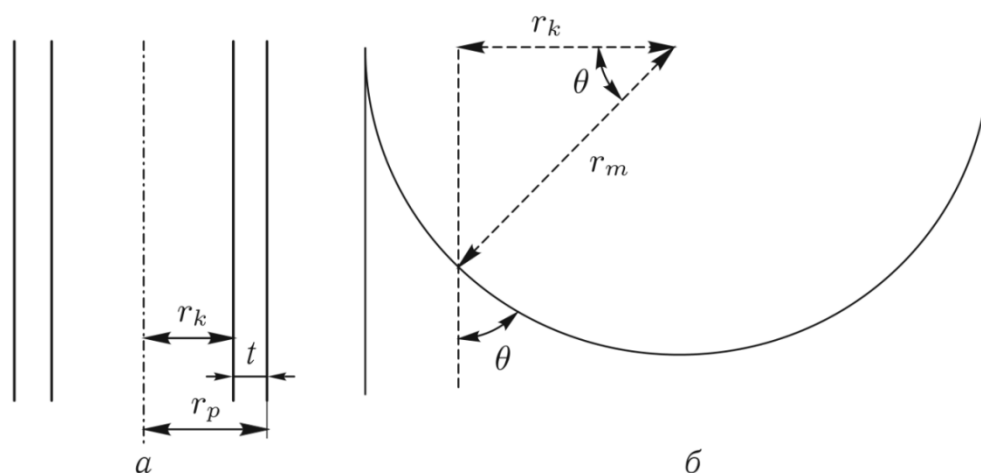


Рис. 1.3. а – сечение цилиндрической поры радиуса r_p , б – геометрическое соотношение между радиусом мениска r_m и радиусом *кóры* r_k [82].

¹ Термин «*кóра*», введенный Брунауэром, происходит от английского слова «core» – сердцевина. Он означает пространство поры, ограниченное поверхностью адсорбционной пленки. [70,71]

§1.2. Особенности адсорбции в нанопорах при сверхкритических условиях

В данном параграфе будут вкратце рассмотрены общие особенности адсорбции и фазового поведения вещества при сверхкритических температурах в нанопорах. В частности, особое внимание будет уделено описанию двуокиси углерода и её адсорбции в силикатных мезопористых материалах.

1.2.1. Сверхкритическое состояние вещества в свободном объёме

На фазовой диаграмме любого вещества существует критическая точка, выше которой по давлению и температуре вещество переходит в сверхкритическое состояние, становясь сверхкритическим флюидом (СКФ) (Рис. 1.4).

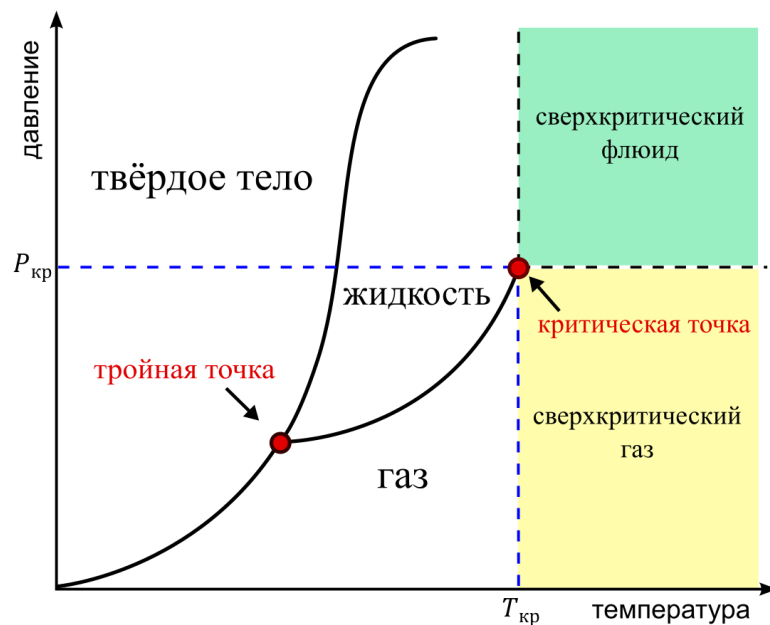


Рис. 1.4. Типичная фазовая диаграмма вещества в свободном объёме.

Вещество в сверхкритическом состоянии частично схоже с жидкостью, а частично с газом. С одной стороны СКФ, подобно жидкости, обладает высокой и, более того, управляемой растворяющей способностью, а с другой, подобно газу, имеет низкую вязкость и занимает весь предоставленный ему объём. Последнее позволяет СКФ легко проникать в поры малого размера. Благодаря этому СКФ находит множество применений в задачах экстракции и разделения веществ, транспортировки химических и наноразмерных компонентов внутрь пористых матриц, синтеза и получения новых материалов и т.д. [55]. Некоторые исследователи также используют в терминологии понятие «сверхкритического газа» [91], который представляет собой газ при температуре выше $T_{кр}$ и давлении ниже $P_{кр}$. Введение такого

понятия оказывается оправданным, поскольку сверхкритический газ не может быть переведён сжатием в жидкое состояние и давления насыщения для него не существует.

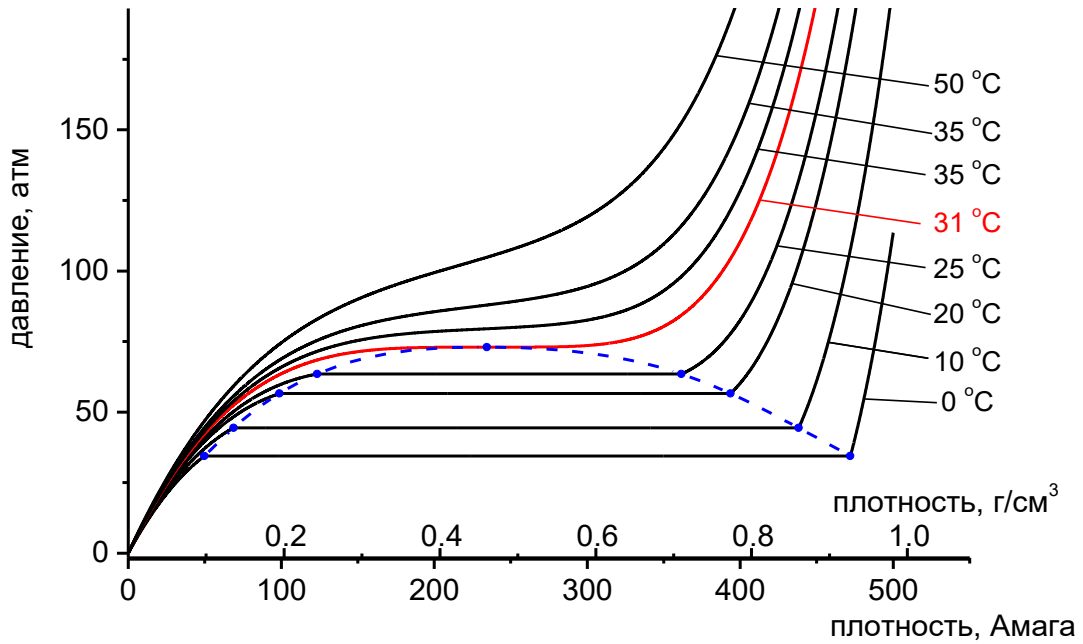


Рис. 1.5. Зависимость давления двуокиси углерода от плотности в свободном объёме при различных температурах. Пунктирной линией показано сужение области сосуществования насыщенного пара и жидкости при приближении к критическому значению температуры.

Наиболее часто используемым и исследуемым СКФ является двуокись углерода. По сравнению с другими веществами она имеет легко достижимые критические значения температуры $T_{кр} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ (304 К) и давления $P_{кр} = 72.8 \text{ атм}$. Этим параметрам соответствует критическая плотность $\rho_{кр} = 0.467 \text{ г/см}^3$ (238 Амага). На Рис. 1.5 изображены изотермы в координатах $P(\rho)$ при докритической, критической и сверхкритической температурах, построенные в соответствии с уравнением состояния [92]. Горизонтальные участки изотермы при $T < T_{кр}$ соответствуют сосуществованию двух фаз – жидкости и насыщенного пара. Начало и конец прямолинейного участка соответствуют плотностям насыщенного пара $\rho_{г}$ и несжатой жидкости $\rho_{ж}$ соответственно. С ростом температуры эта область сосуществования сужается и при температуре $T = T_{кр}$ вырождается в критическую точку. Она является точкой перегиба и, соответственно, характеризуется следующими соотношениями:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T=T_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{T=T_{кр}} = 0. \quad (1.11)$$

В критической точке $\rho_{г} = \rho_{ж} = \rho_{кр}$, что отражает факт исчезновения различия между газовой и жидкой фазой. При $T > T_{кр}$ двуокись углерода оказывается в сверхкритическом состоянии.

При приближении к критической точке наблюдается anomальное поведение ряда физико-химических характеристик [93], которое выражается в их резком росте или падении и связано с ростом флуктуаций плотности. Например, изотермическая сжимаемость K_T , характеризующая относительное изменение плотности при изменении давления и определяемая следующей формулой [94]

$$K_T = \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (1.12)$$

стремительно увеличивается при подходе к критической точке в соответствии с (1.11). В частности, такой рост величины K_T для двуокиси углерода при различных сверхкритических температурах приведён на Рис. 1.6. Описанное поведение величины K_T говорит о том, что незначительные изменения давления приводят к существенным изменениям плотности среды в критической области.

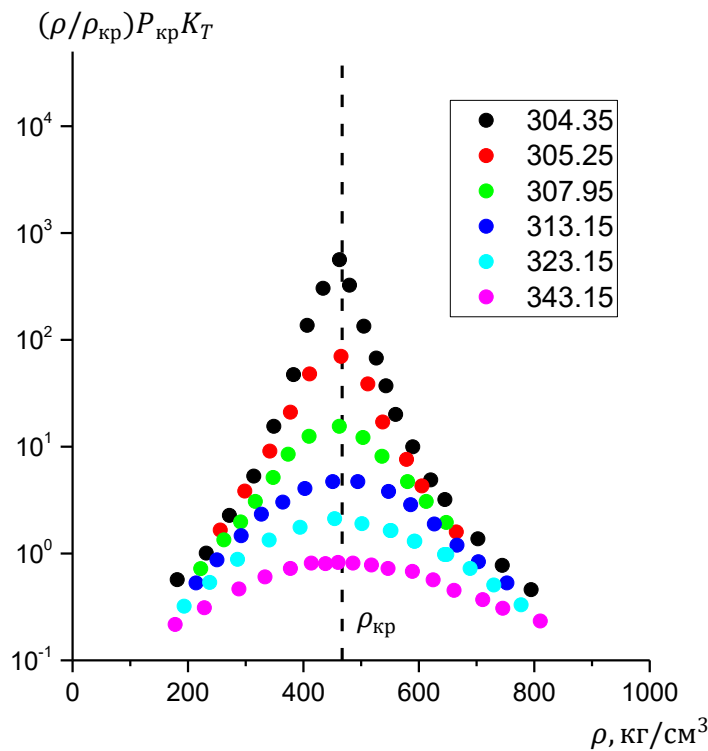


Рис. 1.6. Изотермическая сжимаемость сверхкритической двуокиси углерода вблизи критической точки при разных сверхкритических температурах [93]. Температуры указаны в градусах Кельвина.

1.2.2. Адсорбция при сверхкритических температурах

В п.1.1.1 рассматривалась адсорбция при докритических температурах, в то время как адсорбция при сверхкритических температурах заметно отличается [69,91,95]. Из-за высокой сжимаемости вблизи критической точки сверхкритическая среда под действием адсорбционных сил может существенно уплотняться в условиях нанопор, создавая области со средней плотностью выше, чем в случае свободного объёма при том же давлении [96]. Причём размер этих областей может расти по мере приближения к критической точке.

Как и в случае докритических температур, изотермы сверхкритической адсорбции также зависят от характера взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью и между собой. Поскольку сверхкритический газ не может конденсироваться в жидкость, то его адсорбция не может происходить по механизмам полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации [95]. В случае сильного взаимодействия сверхкритической среды с поверхностью изотермы избыточной адсорбции n_{ex} демонстрируют обычно наличие максимума, который растёт при приближении к критической температуре. Теоретические расчёты [97,98] и эксперименты [99,100] подтверждают такое поведение адсорбции. Наличие максимума является привлекательным с точки зрения задач хранения газов в нанопорах, поскольку позволяет оптимизировать ёмкость пористого резервуара путём правильного выбора давления и температуры. Также вблизи критических значений давления и температуры может наблюдаться резкий рост величины n_{ex} [100-102], а в некоторых случаях её резкое падение [103,104].

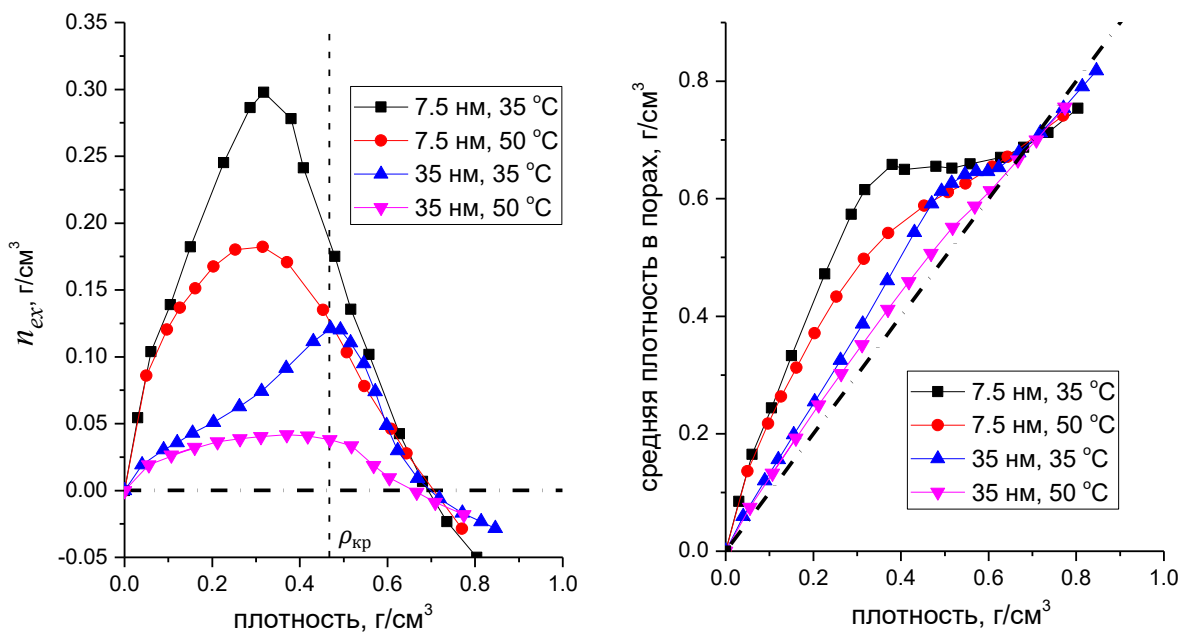


Рис. 1.7. Изотермы избыточной адсорбции (нормированной на объём пор) и средняя плотность сверхкритической двуокиси углерода в пористых силикатных стёклах (радиус пор 7.5 нм и 35 нм) при разных температурах [105].

Качественное объяснение наличия максимума у изотерм избыточной адсорбции следует из самого определения избыточной адсорбции. На основании формулы (1.2) избыточная адсорбция n_{ex} может быть выражена через среднюю плотность адсорбированной фазы ρ_a :

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = (\rho_a - \rho_g) V_a. \quad (1.13)$$

При сверхкритических температурах нет давления насыщения, поэтому измерение адсорбции проводится в более широком диапазоне давлений и плотностей ρ_g сверхкритической фазы. При малых плотностях ρ_g разница $\rho_a - \rho_g$ увеличивается с ростом ρ_g . В то же время максимальная плотность адсорбата ограничена расстоянием между молекулами и силой его взаимодействия с поверхностью. Поэтому при больших давлениях разница $\rho_a - \rho_g$ и, соответственно, n_{ex} перестаёт расти и начинает уменьшаться с ростом ρ_g , что и приводит к появлению максимума. Причём n_{ex} может достигать и отрицательных значений, что может, например, быть связано с формированием поверхностного слоя меньшей плотности [105] (Рис. 1.7).

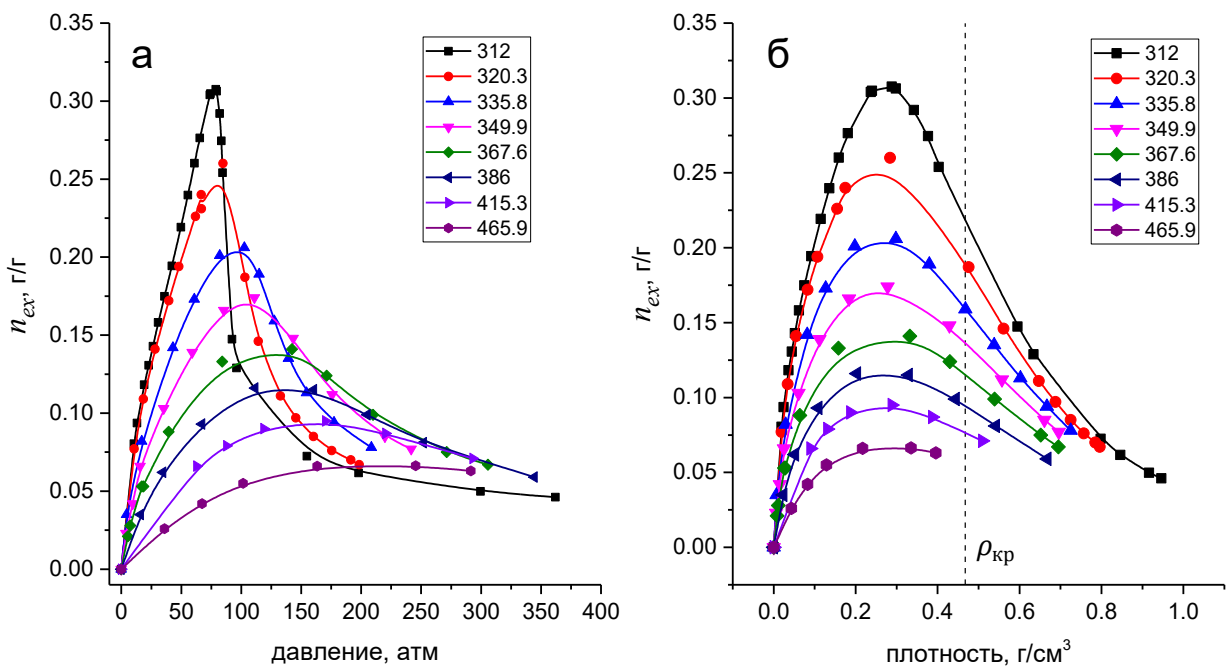


Рис. 1.8. Изотермы избыточной адсорбции двуокиси углерода в силикагеле при температурах выше критической (304 К) [106]. а – зависимость n_{ex} от давления, б – от плотности двуокиси углерода вне образца. Средний радиус пор – 6 нм. Температуры указаны в градусах Кельвина.

Наличие максимума величины n_{ex} в критической области и его рост при приближении к критической температуре имеет место и при адсорбции двуокиси углерода в силикатных мезопористых материалах [105-109]. Например, в работе [106] при сверхкритических температурах изотермы демонстрируют максимум, который растёт при приближении к критической температуре сверху (Рис. 1.8), что указывает на эффективную упаковку двуокиси

углерода в порах вблизи критических температур. Также на эффективность уплотнения влияет и размер пор: в работе [105] показано, что сверхкритическая двуокись углерода оказывается плотнее в более мелких порах (Рис. 1.7). Отличительной чертой изотерм адсорбции также является то, что максимум находится при плотности ниже критического значения в свободном объеме, что подтверждается расчётами [110].

1.2.3. Сдвиг критической точки

Важной особенностью фазового поведения вещества в нанопорах является сдвиг точек фазовых переходов, в частности и сдвиг критической точки [111]. К этому приводит как нанометровое ограничение пространства, так и взаимодействие молекул с поверхностью. Результаты экспериментов и численных расчётов [112-115] демонстрируют характерную фазовую диаграмму вещества в порах, представленную на Рис. 1.9. С уменьшением размера пор тройная точка T_0 и критическая точка C_0 монотонно сдвигаются в область меньших температур и давлений.

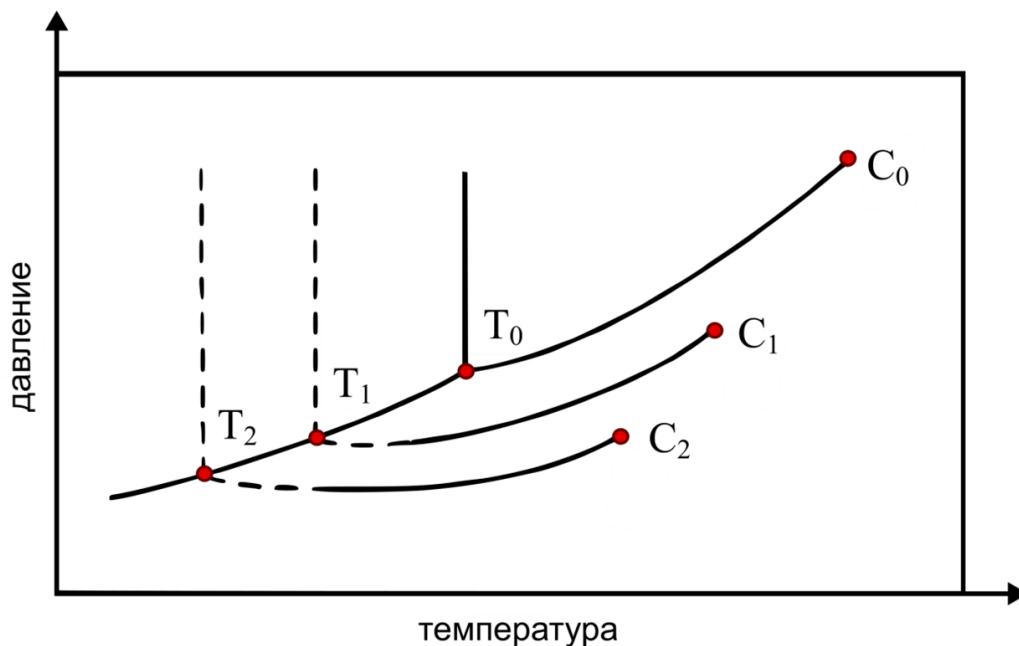


Рис. 1.9. Схематическое изображение фазовой диаграммы вещества в свободном объеме и в нанопорах размера r_1 и r_2 ($r_1 > r_2$) [115].

Критическая температура в порах $T_{кр}^{(p)}$ определяется как температура, при которой исчезает резкий скачок в изотермах адсорбции, связанный с капиллярной конденсацией. При достаточно широком распределении пор по размеру нахождение значения $T_{кр}^{(p)}$ таким способом становится проблематичным. Другой подход к определению критической температуры был основан на исчезновении петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (Рис. 1.2).

Действительно, при увеличении температуры петля гистерезиса сужается и при некоторой температуре $T_{кр}^{(h)}$, называемой гистерезисной критической, исчезает. Например, в работах [77,78] значение критической температуры двуокиси углерода в порах стекла Вайкор с радиусом пор $\sim 2\div 3$ нм определялось по исчезновению гистерезиса изотерм адсорбции и составило $T_{кр}^{(h)} \sim 260$ К. В течение длительного времени в большинстве работ температуры $T_{кр}^{(h)}$ и $T_{кр}^{(p)}$ отождествлялись [83,110,113,116-118]. Однако в работе [119] результаты экспериментов по адсорбции и десорбции в силикатном материале МСМ-41 продемонстрировали, что эти температуры заметно отличаются, причём $T_{кр}^{(h)} < T_{кр}^{(p)}$. При адсорбции двуокиси углерода в мезопористых силикатных образцах с радиусом пор 2 нм и 3 нм величины $T_{кр}^{(p)}$ составили ~ 274 К и ~ 292 К соответственно [107], что заметно выше значения $T_{кр}^{(h)} \sim 260$ К для стекла Вайкор.

Таким образом, даже само понятие критической температуры вещества в условиях нанопор оказывается неоднозначным. Следовательно, и описание критических явлений в нанопорах представляет собой более сложную задачу по сравнению со случаем свободного объёма. Поэтому разработка экспериментальных методик, оперирующих сигналом, генерируемым непосредственно находящимся в нанопорах веществом, актуальна для достижения понимания критического поведения среды в условиях нанометровых пространственных ограничений.

§1.3. КАРС-спектроскопия двуокиси углерода в условиях мезопор

1.3.1. Метод КАРС

Спектроскопия когерентного антистоксового рассеяния света (КАРС) [34,120,121], как лазерный нелинейно-оптический метод, широко используется для исследования вещества в работах фундаментального и прикладного характера. Данный метод является в известном смысле аналогом спектроскопии спонтанного комбинационного (рамановского) рассеяния света (СКР) и позволяет получать спектроскопическую информацию о комбинационно-активных резонансах диагностируемой среды, что даёт возможность определить, например, её химический состав, температуру и плотность.

Суть метода КАРС состоит в когерентном бигармоническом возбуждении молекулярных колебаний и зондировании наведённого возбужденного состояния с помощью рассеяния пробного излучения. Квантовая диаграмма процесса КАРС представлена на Рис. 1.10 а. Две

волны накачки с частотами ω_1 и ω_2 возбуждают в комбинационно-активной среде сфазированные молекулярные колебания на частоте $\omega_1 - \omega_2 = \Omega_R$. Третья пробная волна с частотой ω_{np} рассеивается на этих колебаниях, в результате на выходе из среды возникает когерентное излучение на частотах $\omega_{a,c} = \omega_{np} \pm (\omega_1 - \omega_2)$, где знак «+» соответствует рассеянию в антистоксовую область, а знак «-» – в стоксовую. При этом регистрируется антистоксово излучение, лежащее по сравнению с исходными излучениями в более коротковолновой области спектра. В качестве пробного излучения часто используется то же самое излучение на частоте ω_1 , и именно на этом варианте будет сфокусировано внимание далее. В этом случае выполняется упрощенное соотношение $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$. Перестраивая частоту ω_2 , можно осуществить сканирование разности $\omega_1 - \omega_2$ в области выбранного молекулярного перехода и записать спектр КАРС, содержащий в себе информацию о состоянии и характеристиках среды.

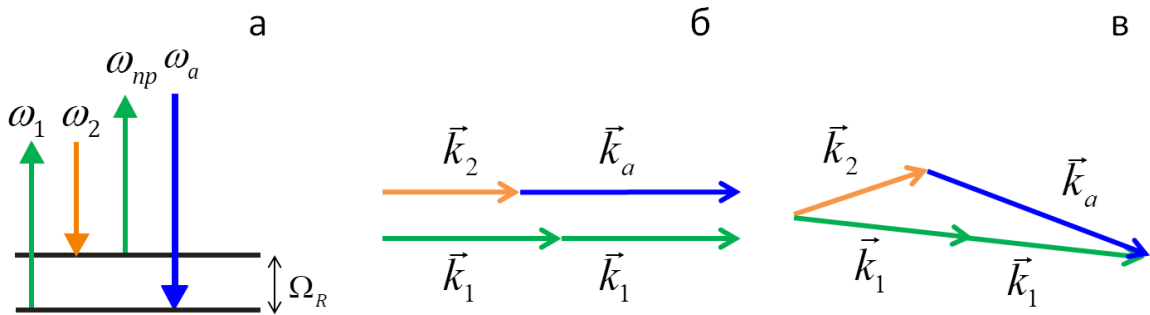


Рис. 1.10. а – схема уровней, иллюстрирующая явление КАРС ($\omega_{np} = \omega_1$), б – диаграмма волновых векторов, отвечающих условию фазового синхронизма в пренебрежении дисперсии, в – условие фазового синхронизма в среде с заметной дисперсией.

Для эффективной генерации сигнала КАРС необходимо выполнение условия фазового синхронизма:

$$\vec{k}_a + \vec{k}_2 - 2\vec{k}_1 = 0, \quad (1.14)$$

где \vec{k}_a , \vec{k}_1 и \vec{k}_2 – волновые вектора генерируемого антистоксового излучения и излучений накачек на частотах ω_1 и ω_2 соответственно. В газах это условие хорошо выполняется при коллинеарной схеме сведения пучков (Рис. 1.10 б), поскольку дисперсия показателя преломления мала. В то же время в плотных средах с заметно большей дисперсией, например в жидкостях, условие (1.14) не может быть выполнено при такой схеме. Если $|\vec{k}_a| + |\vec{k}_2| > |2\vec{k}_1|$, то условие (1.14) достигается при сведении пучков накачки под небольшим углом (Рис. 1.10 в). Если данное неравенство не выполняется, то для фазового синхронизма пучок накачки на

частоте ω_1 можно разбить на два, после чего второй пучок использовать в качестве пробного излучения, направив его под необходимым углом. Последние два варианта соответствуют неколлинеарной схеме.

КАРС является процессом четырёхволнового смешения и, соответственно, характеризуется нелинейной восприимчивостью третьего порядка $\chi^{(3)}$. Эта восприимчивость стоит в третьем члене разложения макроскопического вектора поляризации $\vec{P}(\omega)$, наводимой световыми волнами, по степеням электрических полей этих волн:

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) + \dots, \quad (1.15)$$

где $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ – тензоры диэлектрической восприимчивости, $E_{j,k,l}(\omega)$ – компоненты электрических полей накачек. Индексы i, j, k, l обозначают декартовы координаты x, y, z . Именно тензор четвертого порядка $\chi_{ijkl}^{(3)}$ ответствен за процесс $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$. Вблизи комбинационного резонанса, то есть когда $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_R$, компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)}$ могут быть представлены в виде

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)R} + \chi_{ijkl}^{(3)NR}. \quad (1.16)$$

Компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ содержат все резонансные члены, отвечающие за генерацию КАРС. Они имеют комплексные значения и зависят от разности частот $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. В то же время компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ соответствуют нерезонансной составляющей, обусловленной удалёнными резонансами, которые в основном связаны с электронными переходами. Эти компоненты не зависят существенно от $\Delta\omega$, и их мнимой частью пренебрегают, поскольку она убывает при удалении от резонанса значительно быстрее действительной. В приближении плоских монохроматических волн более удобно вместо тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ ввести скалярную величину $\lambda(\Delta\omega)$ согласно следующему определению [34]:

$$\lambda(\Delta\omega) \equiv \frac{\vec{e}_a^* \cdot \vec{P}^{(3)}(\omega_a)}{E_1^2 E_2^*} = e_{ai}^* D \chi_{ijkl}^{(3)} e_{1j} e_{1k} e_{2l}^*, \quad (1.17)$$

где \vec{e}_a, \vec{e}_1 и \vec{e}_2 – единичные вектора поляризации поля антистоксовой волны и волн накачек, $\vec{P}^{(3)}(\omega_a) = \chi^{(3)} \vec{E}^3(\omega_a)$ – спектральная компонента нелинейной поляризации на частоте ω_a , E_1 и E_2 – комплексные амплитуды волн накачек, D – константа, равная трём для случая $\omega_{пр} = \omega_1$. Введённая величина $\lambda(\Delta\omega)$ фактически является коэффициентом нелинейной связи четырёхфотонного процесса $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$. Она определяет интенсивность сигнала КАРС и

его зависимость от поляризаций взаимодействующих волн и разностной частоты $\Delta\omega$. По аналогии с тензором $\chi^{(3)}$ функцию $\lambda(\Delta\omega)$ можно представить в виде суммы

$$\lambda(\Delta\omega) = \lambda_R(\Delta\omega) + \lambda_{NR} , \quad (1.18)$$

где $\lambda_R(\Delta\omega)$ и λ_{NR} – резонансная и нерезонансная составляющая коэффициента нелинейной связи, которые определяются следующим образом:

$$\lambda_{R,NR} = e_{ai}^* D \chi_{ijkl}^{(3)R,NR} e_{1j} e_{1k} e_{2l}^* . \quad (1.19)$$

Тогда согласно [34] спектральная интенсивность сигнала КАРС при выполнении условия фазового синхронизма (1.14) определяется квадратом модуля коэффициента нелинейной связи $\lambda(\Delta\omega)$:

$$I_a(\Delta\omega) \sim |\lambda(\Delta\omega)|^2 I_1^2 I_2 = |\lambda_R(\Delta\omega) + \lambda_{NR}|^2 I_1^2 I_2 , \quad (1.20)$$

где I_a , I_1 и I_2 – интенсивности антистоксового излучения и излучений накачек. Сигнал КАРС является результатом интерференции резонансных вкладов как между собой, так и с нерезонансным вкладом, который также называют нерезонансным фоном. При наличии нескольких однородно уширенных комбинационных резонансов функция $\lambda_R(\Delta\omega)$ может быть представлена их суперпозиция:

$$\lambda_R(\Delta\omega) = \sum_k \lambda_k(\Delta\omega) = \sum_k \frac{A_k}{-i\Gamma_k/2 - (\Delta\omega - \Omega_k)} , \quad (1.21)$$

где A_k – амплитуда k -ого спектрального вклада, Γ_k – ширина k -ого спектрального вклада, Ω_k – комбинационный сдвиг (частота комбинационного перехода) для k -ого спектрального вклада. Величины A_k , как и соответствующие им компоненты тензора $\chi^{(3)}$, пропорциональны соответственно концентрациям зондируемых молекул N_k и сечениям рассеяния, а также зависят от поляризаций взаимодействующих волн [34].

В случае уединённого k -ого вклада в отсутствии нерезонансного фона спектральная интенсивность КАРС определяется как $|\lambda_k(\Delta\omega)|^2$ и имеет лоренцеву форму подобно обычному спектру СКР:

$$I_a(\Delta\omega) \sim |\lambda_k(\Delta\omega)|^2 = \frac{(A_k)^2}{(\Gamma_k/2)^2 + (\Delta\omega - \Omega_k)^2} . \quad (1.22)$$

Более того, мнимая часть $\lambda_k''(\Delta\omega)$ описывает соответствующий спектр СКР:

$$\lambda_k''(\Delta\omega) \equiv \text{Im}(\lambda_k(\Delta\omega)) = \frac{A_k \Gamma_k / 2}{(\Gamma_k / 2)^2 + (\Delta\omega - \Omega_k)^2}. \quad (1.23)$$

Благодаря квадратичной зависимости интенсивности от амплитуды A_k , сигнал КАРС оказывается гораздо более интенсивным, чем сигнал СКР.

При наличии нерезонансного фона происходит интерференция с ним резонансных вкладов, что приводит к искажению формы измеряемого спектра КАРС. В частности, это можно увидеть на примере уединенного резонанса. Интенсивность в этом случае имеет простое выражение:

$$I_a(\Delta\omega) \sim |\lambda_1(\Delta\omega) + \lambda_{NR}|^2 = |\lambda_{NR}|^2 + |\lambda_1(\Delta\omega)|^2 + 2 \cdot \text{Re}(\lambda_1(\Delta\omega)) \cdot \lambda_{NR}. \quad (1.24)$$

Перекрёстный член $2 \cdot \text{Re}(\lambda_1(\Delta\omega)) \cdot \lambda_{NR}$ приводит к асимметричной форме спектра, а также к сдвигу его максимума относительно положения частоты Ω_1 (Рис. 1.11). С увеличением λ_{NR} спектр всё более контрастно демонстрирует асимметричную форму, при этом одно крыло спектра становится всё более пологим, чем другое. Оба крыла при удалении от резонанса асимптотически стремятся к величине $|\lambda_{NR}|^2$, называемой нерезонансным пьедесталом.

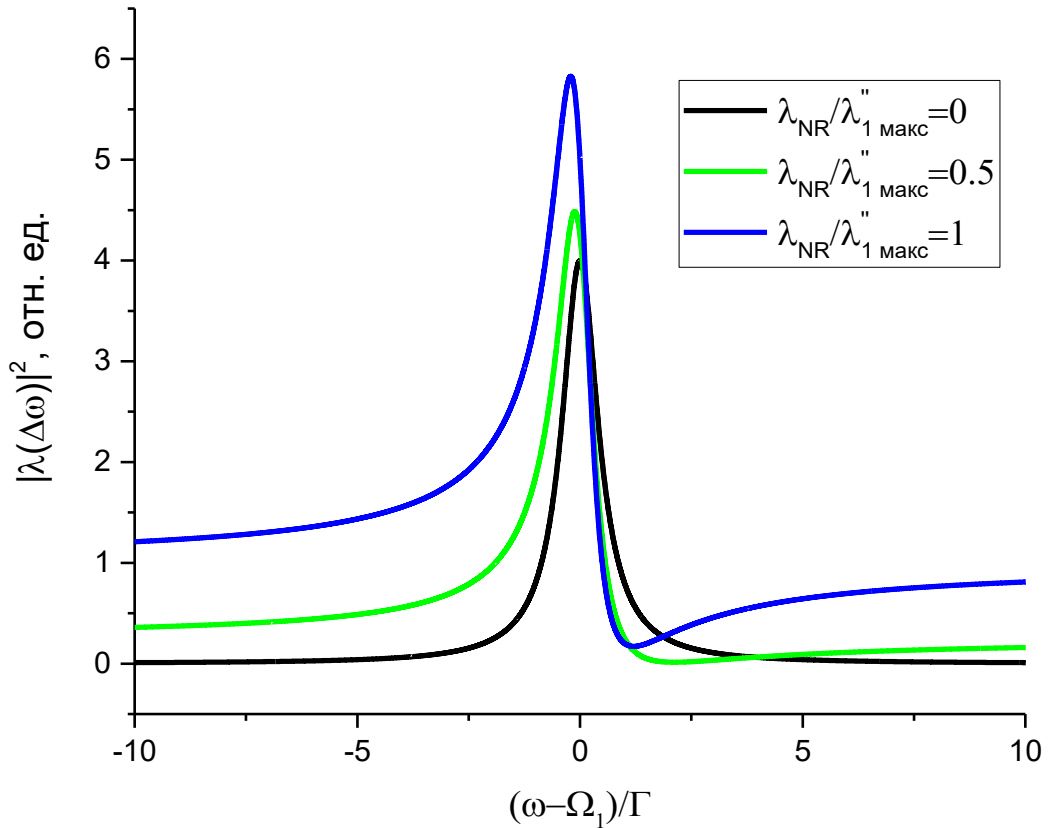


Рис. 1.11. КАРС-спектры одиночного комбинационного резонанса, рассчитанные при разных соотношениях $\lambda_{NR}/(\lambda_1'')_{\text{макс}}$, где $(\lambda_1'')_{\text{макс}}$ - максимальное значение функции $\lambda_1''(\Delta\omega)$.

КАРС-спектроскопия по сравнению со спектроскопией СКР может иметь определённые преимущества [121]. Во-первых, интенсивность КАРС-сигнала, как правило, на порядки превосходит интенсивности СКР, что позволяет детектировать малые концентрации веществ. Во-вторых, КАРС-сигнал когерентен и, в соответствии с условием синхронизма (1.14), генерируется в определённом направлении, поэтому имеет малую расходимость и подобен лазерному сигналу. Вследствие этого КАРС-сигнал легче детектировать по сравнению с СКР, где рассеяние происходит во всех направлениях. В-третьих, при реализации КАРС использование фокусированных излучений даёт возможность добиваться высоких значений пространственного разрешения или селективности. В частности, это позволяет изучать пространственное распределение температуры и концентрации газов в процессе горения [42,43, 122]. Кроме того, антистоксова частота сдвинута в сторону бóльших значений, что позволяет избежать помех со стороны люминесценции при регистрации спектров.

К недостаткам КАРС-спектроскопии относят сложность оборудования, наличие нерезонансного фона, а также необходимость использования, как правило, нескольких мощных лазерных источников. В связи с последним образцы должны быть прозрачны и устойчивы к воздействию сильного лазерного излучения. Кроме того, сигнал КАРС может насыщаться при высоких уровнях интенсивностей накачек, что приводит к искажению профилей спектров и, как следствие, к их уширению. Также требуется хорошая стабильность лазерных источников или соответствующее количество усреднений.

Как было показано выше, нерезонансный фон влияет на положение максимума линии и её форму, что может затруднять анализ. В связи с этим существуют различные экспериментальные методики, позволяющие значительно снизить вклад нерезонансного фона в КАРС-спектр [123-126]. Однако он может играть и позитивную роль в качестве референсной величины. Нормировка на нерезонансный фон делает результаты анализа спектра КАРС независимыми от таких экспериментальных параметров, как, например, мощности лазерных источников и время накопления сигнала [127-129].

1.3.2. Колебательный спектр двуокиси углерода

Молекула CO_2 является линейной трёхатомной, поэтому имеет 4 колебательные степени свободы. В соответствии с этим нормальные колебания молекулы двуокиси углерода разделяют на симметричное валентное ν_1 , деформационное ν_2 , которое дважды вырождено, и антисимметричное валентное ν_3 (Рис. 1.12 а).

Инфракрасный спектр двуокиси углерода содержит две интенсивные линии на основных частотах 2349.3 см^{-1} и 667.3 см^{-1} , которые отвечают антисимметричному валентному ν_3 и деформационному ν_2 колебаниям [130,131]. В комбинационном спектре двуокиси углерода наблюдается интенсивный дублет $\nu_1/2\nu_2$ на частотах 1285.5 см^{-1} и 1388.3 см^{-1} [130-133]. Его низкочастотная и высокочастотная компонента отвечают переходам между колебательными уровнями $(00^0) \rightarrow (02^0)$ и $(00^0) \rightarrow (10^0)$ соответственно² (Рис. 1.12 б). Образование такого дублета является результатом резонанса Ферми [134], который возникает при наличии колебательных уровней, имеющих близкие энергии перехода, то есть в случае случайного вырождения. Для молекулы двуокиси углерода расчётные частоты ν_1 симметричного валентного колебания и $2\nu_2$ слабого первого обертона деформационного колебания почти равны – $\nu_1=1351.2 \text{ см}^{-1}$, $2\nu_2=1334.6 \text{ см}^{-1} \approx \nu_1$ [135], что и обуславливает возникновение резонанса Ферми.

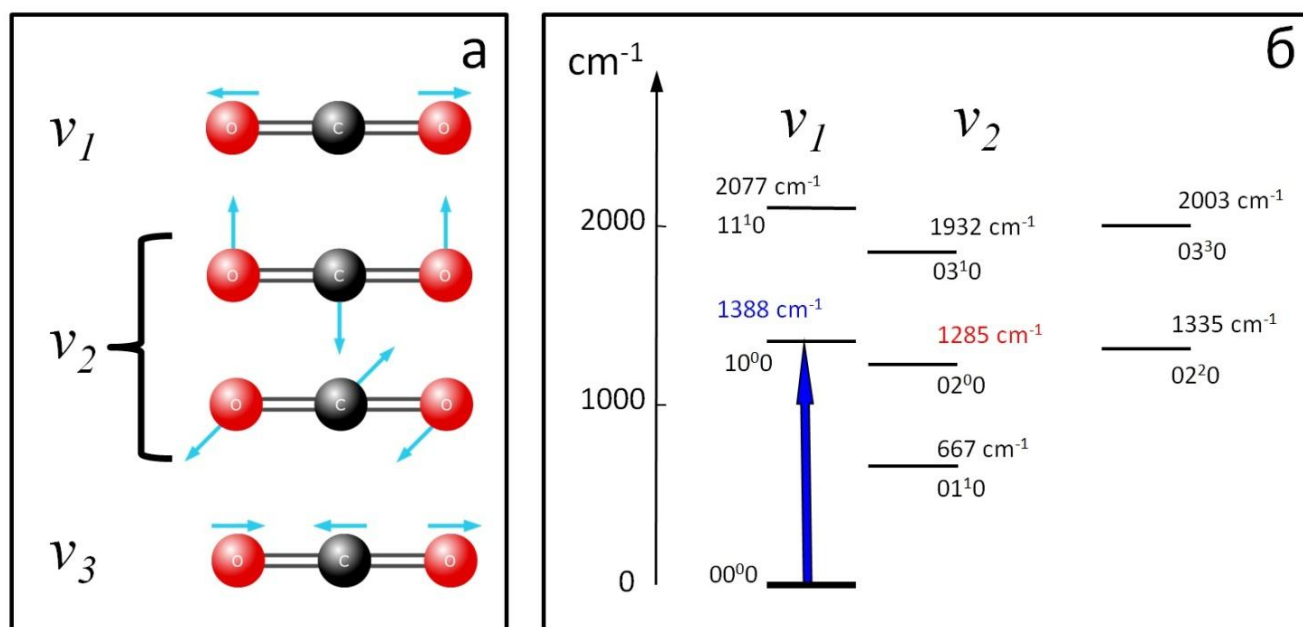


Рис. 1.12. Нормальные колебания (а) и схема колебательных уровней (б) молекулы двуокиси углерода. Синяя стрелка соответствует комбинационному переходу на частоте 1388.3 см^{-1} , который использовался в качестве индикатора для анализа поведения двуокиси углерода в мезопорах.

В настоящей работе исследуется спектр Q-ветви³ высокочастотной (1388.3 см^{-1}) компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода, заполняющей поры мезопористых

² Колебательные состояния молекулы двуокиси углерода характеризуются квантовыми числами (m, n, k) , где каждое из чисел m, n, k отвечает колебательным модам ν_1, ν_2 и ν_3 соответственно, а число l описывает угловой момент молекулы. Так, например, состояние (10^0) соответствует симметричному валентному колебанию на частоте ν_1 , а состояние (02^0) – деформационному колебанию на частоте $2\nu_2$. [130,131]

³ Q-ветвью называют совокупность спектральных линий, которая соответствует переходам без изменения квантового вращательного числа, то есть чисто колебательным переходам [130,131].

стёкол. Ранее её поведение было детально исследовано для газообразного, жидкого и сверхкритического состояний в свободном объёме [136-140], что даёт возможность анализировать поведение спектров и в более сложной ситуации – при нахождении двуокиси углерода в нанопорах.

Как было ранее показано в работах [136,137], положение спектральной линии и её ширина отражают фазовое состояние и плотность среды. В первом приближении зависимости частоты и ширины от плотности включают в себя два линейных участка, стыкующихся в окрестности критической плотности (Рис. 1.13). С ростом плотности комбинационный сдвиг уменьшается, что обусловлено возрастающим сопротивлением колебаниям со стороны молекулярного окружения. Причём в газе уменьшение частоты с ростом плотности происходит быстрее, чем в жидкости и в СКФ. Уширение спектра газа при плотностях больше 1 Амага близко к однородному и обусловлено преимущественно упругой столкновительной дефазировкой колебаний [140]. Ширина линии спектра жидкости практически не меняется с ростом давления, что обусловлено малостью взаимных перемещений молекул жидкости и неизменностью молекулярного окружения. Спектры жидкости и СКФ практически неразличимы по частоте и ширине в широком диапазоне плотностей. Лишь вблизи критической плотности наблюдается некоторое дополнительное уширение спектра СКФ.

Результаты работ [138,139], в которых исследование спектральной линии проводилось при более высоких сверхкритических температурах 34 °С и 50 °С, демонстрируют качественно похожие зависимости частоты и ширины спектра СКФ от плотности (Рис. 1.13), хотя количественные значения ширин слегка отличаются. При этом характерные линейные участки зависимости комбинационного сдвига от плотности практически идентичны с измеренными в работах [136,137]. Различие в абсолютных величинах сдвига не играет существенной роли и может быть связано лишь с привязкой спектрометра по частоте.

Зависимости центральной частоты ω от плотности ρ , представленные на Рис. 1.13, демонстрируют отсутствие сколь-нибудь заметного влияния температуры. В линейном приближении зависимости $\omega(\rho)$ в газе и в жидкости (СКФ) могут быть аппроксимированы следующими выражениями [136]:

$$\frac{\omega_{\Gamma}(\rho)}{2\pi c} = \frac{\omega_0}{2\pi c} + \delta_{\Gamma} \cdot (\rho - \rho_{\text{кр}}), \quad (1.25)$$

$$\frac{\omega_{\text{ж,с}}(\rho)}{2\pi c} = \frac{\omega_{\Gamma}(\rho_{\text{с}})}{2\pi c} + \delta_{\text{ж,с}} \cdot (\rho - \rho_{\text{кр}}), \quad (1.26)$$

где δ_r , $\delta_{ж}$, δ_c – коэффициенты сдвига частоты с плотностью в газе, в жидкости и в СКФ соответственно, $\frac{\omega_0}{2\pi c} \approx 1388.3 \text{ см}^{-1}$, $\rho_{кр}$ – критическая плотность, c – скорость света. По совокупности результатов рассмотренных работ [136-139] характерные значения коэффициентов сдвига частоты оказываются в газе $\delta_r \approx -0.007 \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$, а в жидкости и СКФ – $\delta_{ж,с} \approx -0.004 \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$.

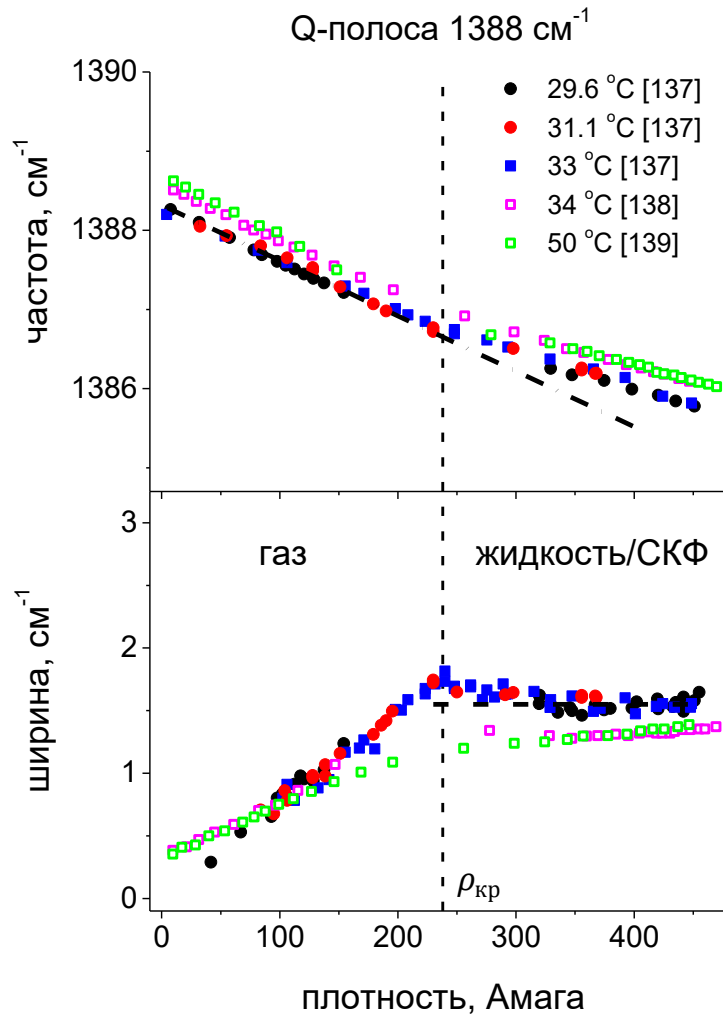


Рис. 1.13. Зависимости от плотности центральной частоты и ширины спектров Q-ветви высокочастотной компоненты Ферми-дублета двуокиси углерода, измеренных при околоскритических и сверхкритических температурах. Пунктирная вертикальная линия соответствует критической плотности. Линейная аппроксимация зависимости комбинационного сдвига от плотности в газовой фазе показана штрихпунктирной линией. Уровень, соответствующий среднему значению ширины спектров в жидкости, показан пунктирной линией. Для каждой температуры указана ссылка на соответствующую работу.

1.3.3. Характерные КАРС-спектры двуокиси углерода в мезопорах

Предшествующие настоящей работе исследования [47-54] продемонстрировали возможности КАРС-спектроскопии, в частности для диагностики поверхностной

адсорбции [47] и конденсации [48-50] в оптически прозрачных мезопористых средах. В этих работах исследовалось поведение двуокиси углерода при её адсорбции в силикатных стёклах при относительно высоких давлениях.

В работе [50] при давлениях порядка 50 атм, что несколько ниже давления капиллярной конденсации, в КАРС-спектрах наблюдался только один вклад, обусловленный находящимися в порах молекулами (Рис. 1.14 а,б). Он был намного шире и значительно сдвинут в низкочастотную область относительно яркого пика газа на частоте 1388 см^{-1} [47-51]. Этот широкий вклад демонстрировал плавный рост с увеличением давления, что позволило с уверенностью приписать его к поверхностно-адсорбированным слоям. Газовый пик был обусловлен в основном молекулами двуокиси углерода из зазоров между окнами кюветы и образцом (Рис. 1.14 а), поскольку использовалась коллинеарная схема КАРС и, соответственно, условия фазового синхронизма лучше выполнялись именно в свободном объёме, а не внутри пористого образца.

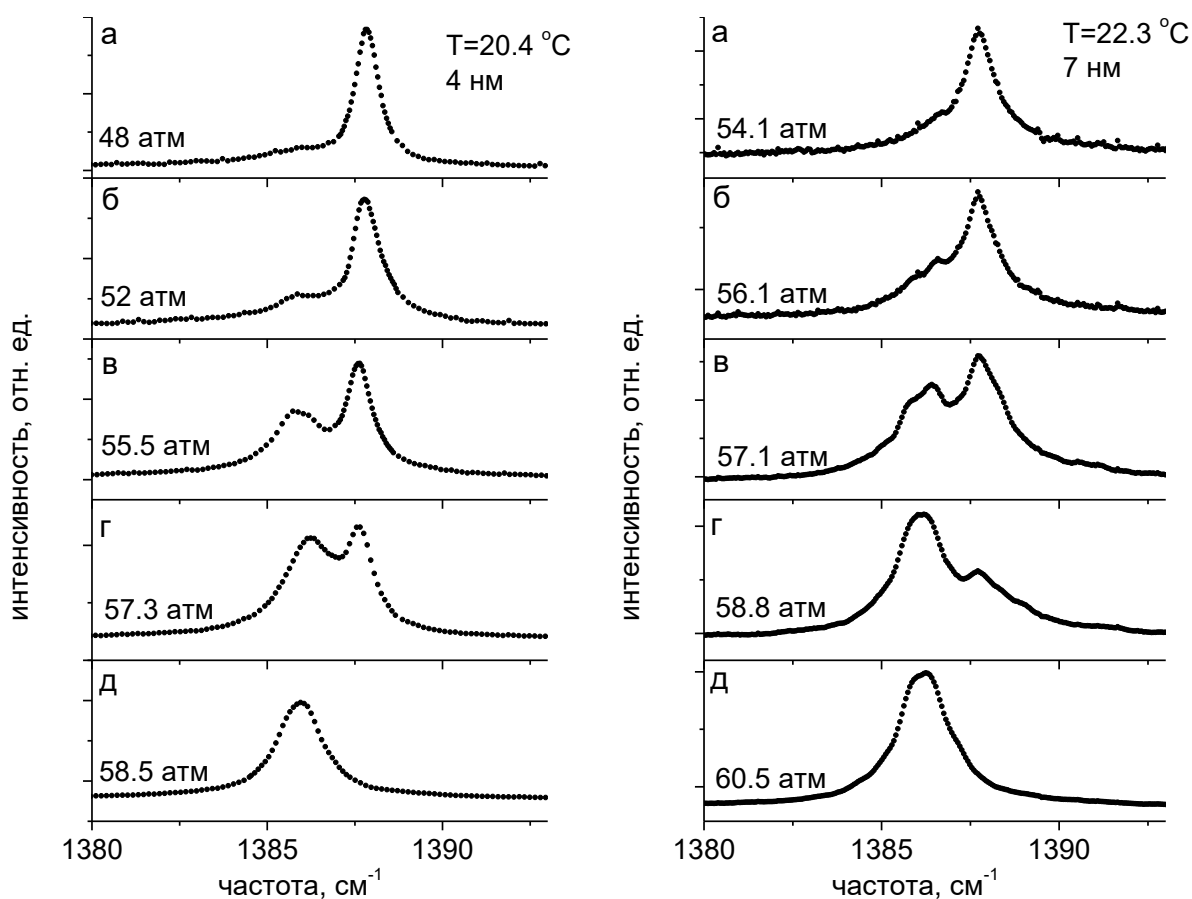


Рис. 1.14. КАРС-спектры Q-ветви высокочастотной компоненты (1388 см^{-1}) Ферми-дублета двуокиси углерода в порах стекла Вайкор (слева) и ДВ-1М (справа) с диаметром пор 4 нм и 7 нм соответственно [50].

При достижении давления капиллярной конденсации появление жидкости сопровождалось заметным ростом соответствующего пика в КАРС-спектре. По наблюдаемой интенсивности вклад заполняющей поры жидкости быстро становился сопоставим с вкладом газа (Рис. 1.14 в,г). При достижении давления насыщения конденсация происходила во всём объёме кюветы, и вклад жидкой фазы доминировал в КАРС-спектре (Рис. 1.14 д). Спектроскопические наблюдения конденсации были подтверждены расчётами, которые опирались на уравнение Кельвина и модель цилиндрических пор [51], причём хорошее соответствие было получено для пор двух разных диаметров: 4 и 7 нм [50]. Было также отмечено, что спектр адсорбированных молекул при зарождении в порах жидкости имел ширину $\sim 4\div 5 \text{ см}^{-1}$ и с ростом давления сужался и достигал при полном заполнении пор жидкостью значения $\sim 1.6 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемого в свободном объёме [47-49]. Причём частота спектра составляла $\sim 1386 \text{ см}^{-1}$, что близко к значению в жидкости в свободном объёме при данных температурах.

Таким образом, представленные выше результаты продемонстрировали возможность спектроскопически наблюдать в порах поверхностный адсорбат и жидкую фазу. В последующих работах [52,53] исследовался переход двуокиси углерода в сверхкритическое состояние в мезопористых стёклах. Образование сверхкритической фазы внутри пор сопровождалось появлением соответствующего спектрального вклада, сдвинутого в низкочастотную область относительно пика газа. Условия, при котором появлялась сверхкритическая фаза, указывали на наличие сдвига критической точки в порах в область более низких давлений и температур. Тем самым спектроскопический подход на основе КАРС показал применимость для исследования и диагностики критических явлений в нанопорах.

В работах [48-53] применение коллинеарной схемы неизбежно приводило к тому, что значительная часть регистрируемого сигнала генерировалась вне образца, а именно в щелях между образцом и окнами кюветы, где выполнялись условия фазового синхронизма. Именно поэтому во всех спектрах, измеренных при давлениях ниже давления насыщения, присутствовал яркий сигнал из газа. Его пик оказывался полезным, поскольку он использовался для осуществления привязки спектров по частоте. Однако, различить в нём вклад газа, находящегося в порах, не представлялось возможным. Следовательно, было невозможно оценить количество газа в порах. Кроме того, определить спектральные характеристики вклада адсорбированных слоёв, сигнал от которых значительно уступал по величине сигналу из газа, оказалось возможным лишь при достаточно высоких давлениях. При относительно низких же давлениях он оказывался неразличим на фоне нерегулярных искажений профиля спектров. При давлениях выше давления насыщения также было невозможно различить вклады жидкости, находящейся внутри и снаружи образца. В целом, наличие яркого сигнала из свободного

объёма усложняло описание фазовой композиции в порах при относительно высоких давлениях и делало его невозможным при относительно низких.

В работах [47,54] неколлинеарная схема КАРС продемонстрировала свои преимущества по сравнению с коллинеарной схемой. Она позволила приблизиться к выполнению условий фазового синхронизма в объёме образца и тем самым увеличить сигнал из пор, а также уменьшить сигнал из свободного объёма. В результате удалось наблюдать вклад поверхностного адсорбата при значительно более низких давлениях (Рис. 1.15). При исследовании десорбции в стекле Вайкор было показано, что с уменьшением давления его комбинационная частота ещё сильнее сдвигалась в низкочастотную область, достигая значения $\sim 1382 \text{ см}^{-1}$ [54]. Полученные результаты наглядно продемонстрировали, что неколлинеарная схема является более предпочтительной для исследования поведения среды в пористом стекле, поскольку она позволяет локализовать генерацию КАРС-сигнала внутри пор. Поэтому в настоящей работе была реализована неколлинеарная схема, при которой генерация сигнала от среды вне образца практически отсутствовала. Как будет показано в главе 3, это дало возможность извлечь спектроскопическую информацию при значительно более низких давлениях и упростило анализ регистрируемых КАРС-спектров. Также избавление сигнала из свободного объёма позволило количественно охарактеризовать критическое сжатие СКФ в порах при приближении к критической температуре, что будет рассмотрено в главе 4.

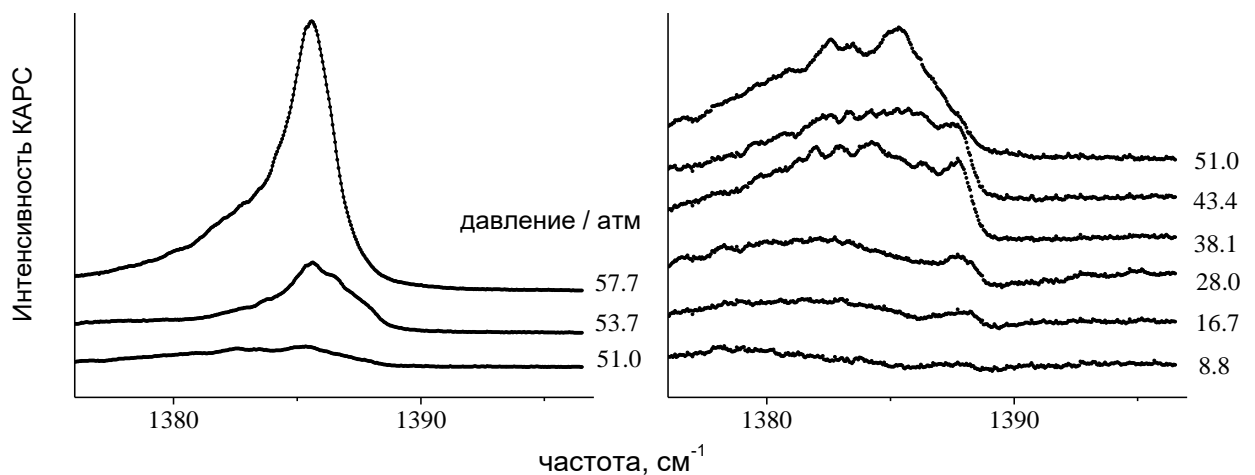


Рис. 1.15. КАРС-спектры Q-ветви высокочастотной компоненты (1388 см^{-1}) Ферми-дублета двуокиси углерода при десорбции в порах стекла Вайкор с диаметром пор 4 нм [54]. Температура – $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Краткие итоги главы 1

1. Адсорбция в мезопористых материалах при докритических температурах включает в себя образование монослоя, адсорбированных поверх него слоёв и жидкой фазы, заполняющей поры по механизму капиллярной конденсации. При этом традиционные методы измерения адсорбции не позволяют напрямую количественно определить доли этих фаз в мезопорах без использования модельных представлений об адсорбции. Поэтому создание экспериментальных методик, дающих возможность различить фазовые состояния среды, заполняющей мезопоры, является актуальной задачей.
2. Критическое поведение вещества в мезопорах, в частности уплотнение СКФ вблизи критической точки, является нетривиальным и интересным с практической точки зрения предметом исследования. Разработка экспериментальных подходов для наблюдения и количественного описания особенностей критических явлений в условиях нанопор также является актуальной задачей.
3. Метод КАРС-спектроскопии позволяет проводить диагностику фазового состояния двуокиси углерода, заполняющей мезопоры, по колебательным спектрам. Анализ поведения спектров позволяет различать возникающие в порах фазы и исследовать поведение каждой из них. Неколлинеарная схема КАРС даёт возможность локализовать генерацию сигнала внутри образца и, благодаря этому, существенно уменьшить сигнал из среды, находящейся вне образца.

Глава 2. Экспериментальная установка и методика обработки данных

В этой главе приведено общее описание и характеристики основных частей экспериментальной установки, даны характеристики исследуемых образцов, описана их подготовка к экспериментам.

§2.1. Кювета высокого давления

2.1.1. Внутренний объём

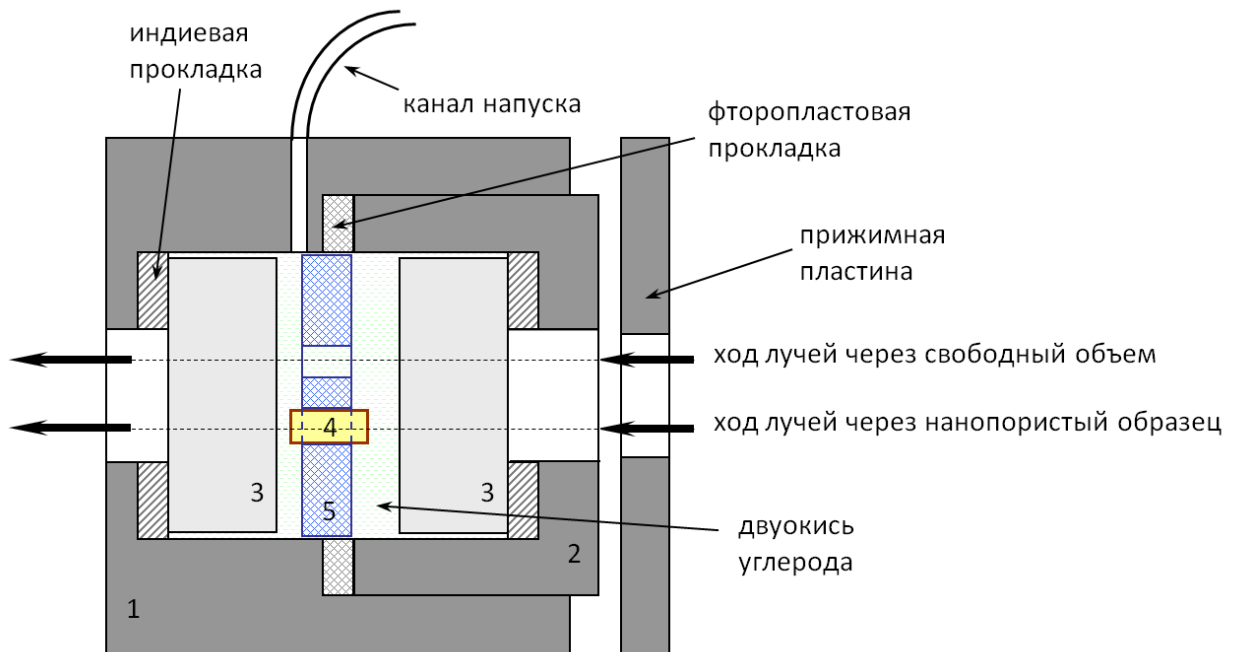


Рис. 2.1. Схематическое изображение кюветы в разрезе: 1 – корпус, 2 – крышка, 3 – кварцевое окно, 4 – нанопористый образец, 5 – фторопластовая оправа с отверстием для крепления образца и с пустым отверстием.

Схема кюветы представлена на Рис. 2.1. Корпус, крышка и прижимная пластина (Рис. 2.2) были изготовлены из нержавеющей стали. Крышка кюветы вставлялась в корпус и прижималась прижимной пластиной. Стыковка прижимных поверхностей корпуса и крышки кюветы осуществлялась через фторопластовую прокладку. Посадка крышки в основной корпус являлась скользящей, чтобы избежать выдавливания фторопласта через зазор между стенками крышки и кюветы. Напуск газа проводился через отверстие в боковой части кюветы. Кварцевые

окна герметично крепились с помощью индиевых прокладок к соответствующей прижимной поверхности.



Рис. 2.2. Корпус, крышка, прижимная пластина рабочей кюветы.

Внутреннее пространство кюветы имело продольный размер между окнами ~ 9.5 и ~ 10.5 мм в зависимости от длины используемого образца, диаметр ~ 16 мм, и, соответственно, её внутренний объём ~ 2 см³. При испытаниях кювета оставалась герметичной вплоть до давлений 250 атм, что позволяло проводить исследования с жидкой или сверхкритической двуокисью углерода. Для проведения измерений в свободном объёме и в нанопористом образце между окнами кюветы устанавливалась фторопластовая оправа с двумя отверстиями (элемент 5 на Рис. 2.1), в одно из которых помещался нанопористый образец (элемент 4 на Рис. 2.1). Объём этой оправы составлял ~ 0.4 см³. Таким образом, рабочий объём кюветы с учётом объёма оправы составлял ~ 1.6 см³.

2.1.2. Система напуска газа и датчик давления

Система подачи газа в кювету включала в себя манометр, баллон с двуокисью углерода высокой очистки 99.99% и пресс (Рис. 2.3), соединённые между собой системой гибких капилляров из нержавеющей стали с внутренним диаметром ~ 1 мм и внешним ~ 2.5 мм. Двуокись углерода из баллона, давление в котором составляло ~ 50 атм, напускалась в кювету через открытые вентили 1, 2 и 4 до необходимого давления. Между вентилями 2 и 4 был подключён мембранный цифровой манометр ДМ-5002 для определения давления в кювете при открытом вентиле 4. Вентиль 5 использовался для сброса давления двуокиси углерода в кювете.

Для реализации в кювете давлений, превышающих давление в баллоне, применялся ручной пневматический пресс. Пресс заполнялся двуокисью углерода из баллона через открытый вентиль 3. Сжатие проводилось при открытых ventилях 2, 3 и 4 и при закрытом вентиле 1. Рабочий объём прессы ~ 200 см³ значительно превосходит совокупный объём

системы напуска, что позволяло за один цикл компрессии наращивать плотность двуокиси углерода в кювете в несколько раз и обеспечивать переход в состояние сжатой жидкости или сверхкритического флюида, в зависимости от температуры. В экспериментах с изохорическим нагревом кювета сначала заполнялась вплоть до необходимого значения давления, а затем отключалась от системы напуска вентилем 4.

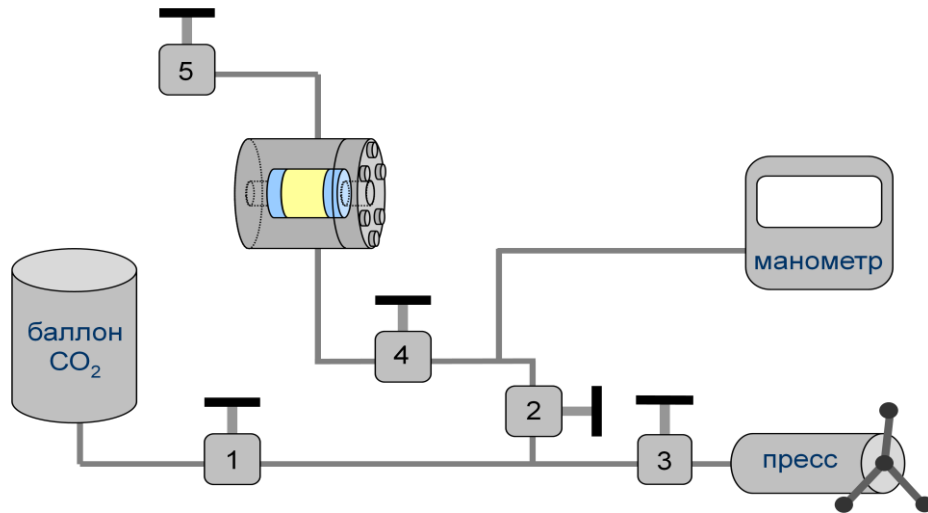


Рис. 2.3. Схематическое изображение системы напуска газа.

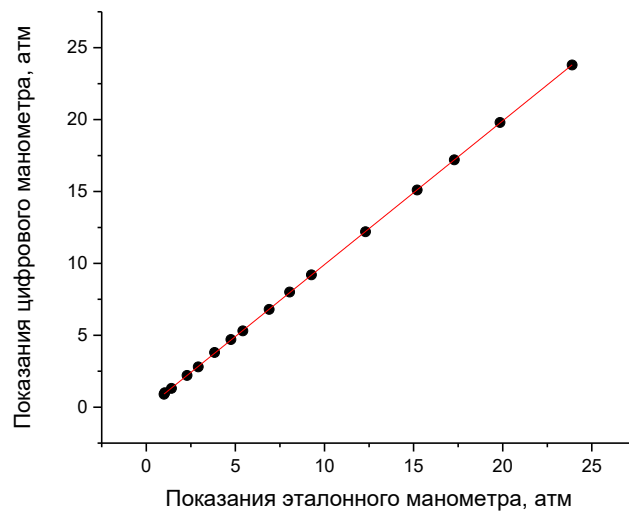


Рис. 2.4. Калибровочная зависимость показаний цифрового манометра ДМ-5002 от показаний эталонного манометра МО 1227.

Используемый цифровой манометр ДМ-5002 позволял измерять давление в диапазоне от 1 до 200 атмосфер. Его калибровка была проведена по эталонному манометру МО 1227 с классом точности 0.15 в диапазоне давлений 1÷25 атм. Линейная аппроксимация зависимости

показаний датчика P_d от показаний эталонного манометра $P_э$ (Рис. 2.4) производилась по формуле

$$P_d = A + B \cdot P_э . \quad (2.1)$$

Были получены значения коэффициентов $A = -0.084 \pm 0.012$ атм, и $B = 0.9999 \pm 0.0011$. Погрешность измерений цифрового манометра согласно его паспорту составляла 0.25 %.

2.1.3. Система терморегулирования и определение температуры

Кювета располагалась внутри алюминиевой оболочки (Рис. 2.5) для выравнивания температуры по всему корпусу кюветы. Для охлаждения и нагревания кюветы по бокам оболочки были размещены элементы Пельтье TEC1-12706. Сила тока через них регулировалась с помощью реостата. Для эффективной теплопередачи между элементами Пельтье и алюминиевой оболочкой, а также между оболочкой и рабочей кюветой использовалась теплопроводная паста марки КПТ-8. Алюминиевая оболочка с кюветой внутри помещалась в пенопластовый кожух с прорезями для лучей и элементов терморегулирования (Рис. 2.5). Внешние поверхности элементов Пельтье охлаждались с помощью вентиляторов. Нижний достижимый предел температуры рабочей кюветы для рассмотренной конструкции составил около -13 °С. Температура в кювете измерялась с точностью до 0.1 °С с помощью термопары, которая контактировала с алюминиевой оболочкой.

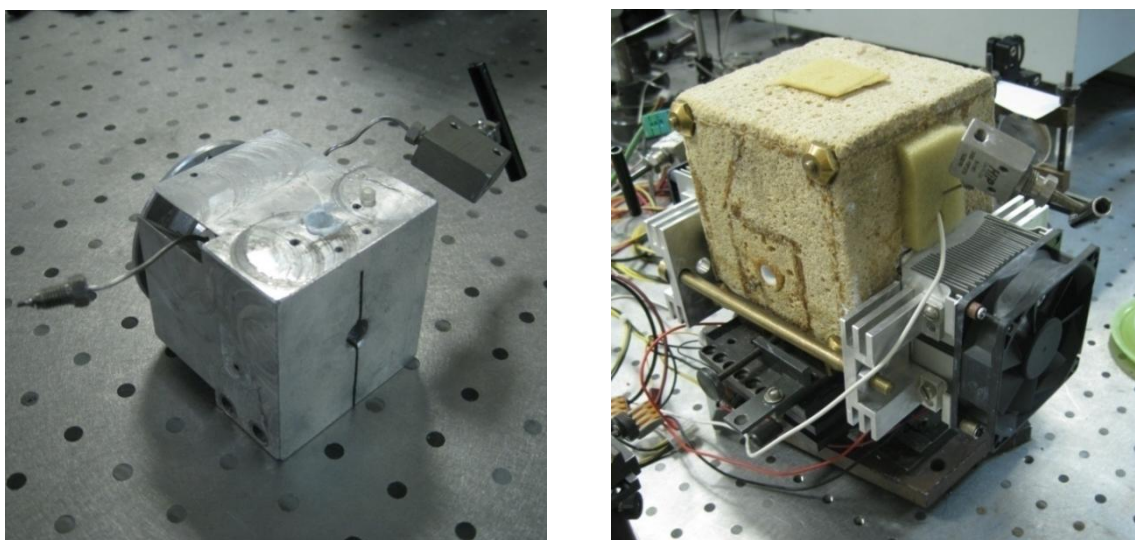


Рис. 2.5. Слева – кювета высокого давления в алюминиевой оболочке. Справа – система термостабилизации.

§2.2. Нанопористые образцы

2.2.1. Характеристики образцов

Одними из доступных и перспективных твёрдых нанопористых материалов являются пористые стёкла. Они обладают губчатой структурой (Рис. 2.6), то есть их пористая система представляет собой сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения [70]. Пористые стекла характеризуются высокой механической, химической и термической стабильностью. Размер пор варьируется от 0.4 нм до 1 мкм, удельная площадь поверхности пор – от 10 до 300 м²/г. Они могут быть изготовлены с узким распределением пор по размеру, с различной их морфологией и с высокими значениями пористости (до 70%), что делает их привлекательными для использования в качестве модельных нанопористых матриц. Пористые стёкла оптически прозрачны, что делает их оптимальными для исследования адсорбции методами нелинейной оптики [28-32].

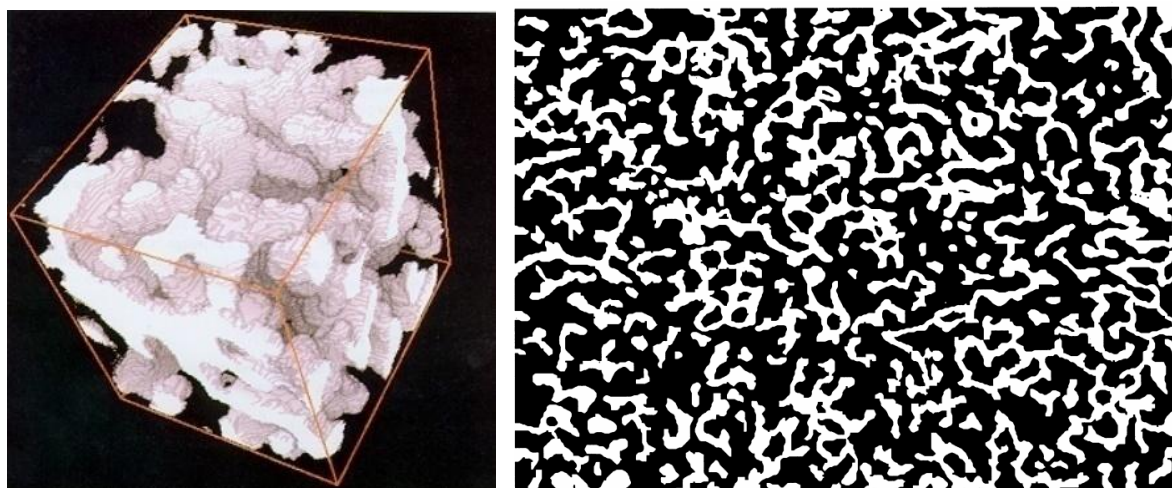


Рис. 2.6. Слева – восстановленное изображение пористой системы стекла Вайкор [141]. Справа – изображение пористой системы стекла Вайкор, полученное с помощью ПЭМ [142]. Черным цветом обозначены пустоты.

В экспериментах использовались образцы двух различных мезопористых стёкол. Образцы были изготовлены в форме прямоугольных параллелепипедов. Характеристики используемых пористых стёкол и размеры образцов представлены в таблице 2.1. Оба типа пористых стёкол преимущественно состоят из SiO₂ и получают путём термообработки и химического травления стекла состава SiO₂-B₂O₃-Na₂O, в результате которого создаётся сквозная неупорядоченная система сообщающихся пор [143,144]. Чистые образцы бесцветны и прозрачны (Рис. 2.7), и благодаря оптической обработке поверхностей имеют коэффициент пропускания ~90 % в окрестности значений рабочих длин волн накачки, стоксовой и антистоксовой компонент (532 нм, 570 нм и 495 нм соответственно).

Таблица 2.1. Характеристики образцов

Образец	1	2
Марка стекла	Вайкор (Vycor)	ДВ-1М
Содержание SiO ₂ , %	96	96
Диаметр пор, нм	4	7
Ширина распределения пор по диаметру, нм	~1	~1
Поперечный размер, мм ²	4x4	6x6
Продольный размер, мм	9	10
Пористость, %	28 %	26 %
Удельная площадь поверхности, м ² /г	~200	~100
Средняя плотность, г/см ³	~1.5	~1.5
Показатель преломления для света видимого диапазона	~1.46	~1.36

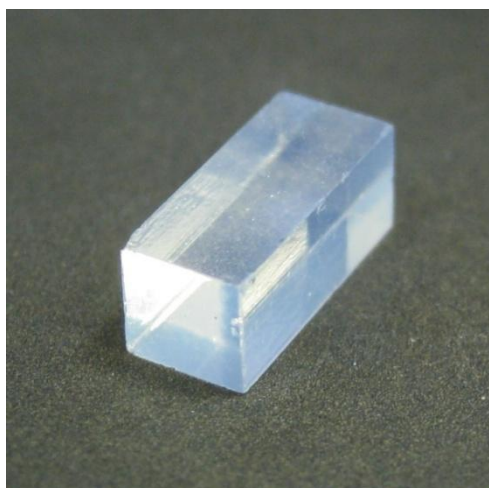


Рис. 2.7. Фотография мезопористого образца стекла Вайкор.

2.2.2. Подготовка образцов

Используемые мезопористые образцы при длительном хранении в условиях открытой атмосферы загрязняются адсорбируемыми из неё органическими примесями, вследствие чего приобретают заметный жёлто-оранжевый оттенок, а их прозрачность падает [144]. Для удаления примесей образцы в течение нескольких часов отжигались в муфельной печи при температуре 600 °С в условиях открытой атмосферы [145,146]. Повышение температуры проводилось постепенно со скоростью менее 3 °С/мин, чтобы избежать появления трещин из-за резкого перепада температур. После процедуры отжига образцы становились прозрачными и

бесцветными на вид. Эксперименты проводились только с чистыми отоженными мезопористыми образцами. При этом измеряемые КАРС-спектры исследуемых образцов стекла без двуокиси углерода не содержат каких-либо резонансных пиков в исследуемых спектральных областях.

2.2.3. Оптические особенности образца стекла Вайкор при адсорбции

В проведённых экспериментах по адсорбции двуокиси углерода используемый образец из стекла Вайкор начинал сильно рассеивать проходящее через него излучение при наступлении условий конденсации в порах. Рассеяние лазерного пучка продемонстрировано на Рис. 2.8 для различных давлений при температуре $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. При относительно низких давлениях пучок в целом остаётся коллимированным после прохождения через образец, однако при приближении к давлению капиллярной конденсации пятно на выходе начинает увеличиваться, демонстрируя спекл-структуру и угловое расхождение пучка. При давлениях около 30 атм, близких к расчетному значению давления капиллярной конденсации для цилиндрических пор диаметром 4 нм при той же температуре, этот эффект оказывался наиболее сильным. При достижении давления конденсации в свободном объёме образец полностью заполнялся жидкой фазой и эффект рассеяния практически не проявлялся. Особенности пропускания в области конденсации нетрудно наблюдать и невооружённым глазом при прохождении через образец неколлимированного света (Рис. 2.9).

Наблюдаемое вблизи давления конденсации сильное рассеяние, очевидно, связано с неоднородным заполнением пор жидкостью [147-150]. При наступлении условий капиллярной конденсации жидкость сначала заполняет более узкие поры, в то время как поры большего диаметра остаются незаполненными. В случае заполнения пор жидкостью эффективный показатель преломления пористого образца увеличивается. Поэтому, если в образце присутствуют области с большим сосредоточением узких пор, то их показатель преломления при увеличении давления вырастет раньше. В результате при компрессии в образце могут возникать градиенты показателя преломления, что ведёт к возникновению эффекта линзы. Неравномерное распределение пор по объёму или сечению образца имеет место из-за особенности технологии его создания [150,151]. Другим фактором, способным повлиять на рассеяние в образце, является образование кластеров жидкости. Их формирование в различных местах пористой системы соответственно создаёт дополнительные случайные флуктуации показателя преломления в пространстве образца, что, вероятно, и приводит к появлению более выраженной спекл-структуры в рассеянном свете и к увеличению рэлеевского рассеяния [149,152]. Дальнейший рост кластеров в размерах лишь усиливает

эффект, поскольку сечение рассеяния в первом приближении, как показывает решение Ми, растёт пропорционально квадрату объёма рассеивающей частицы [153]. Рассеяние падает, когда жидкость заполняет поры целиком и дисперсность исчезает.

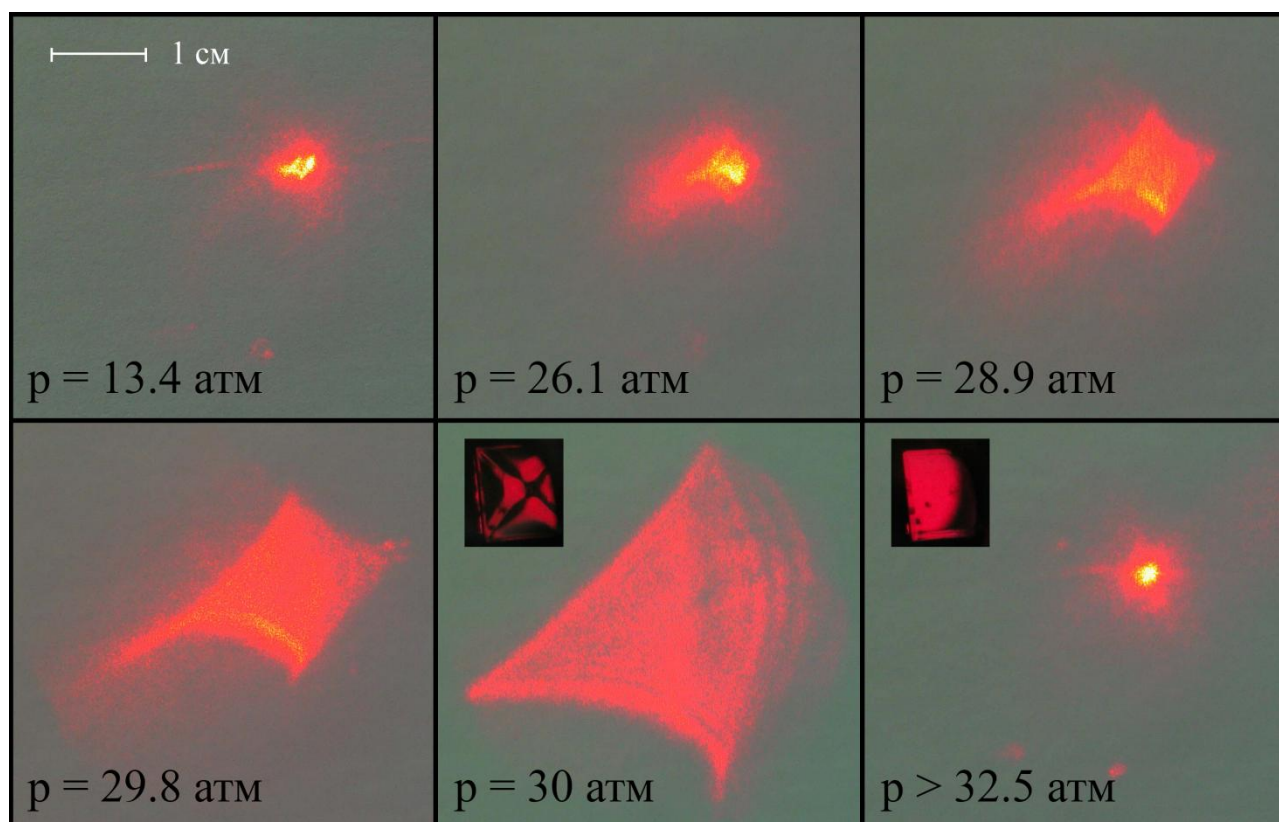


Рис. 2.8. Фотографии картин рассеяния, возникающих при прохождении луча He-Ne лазера через образец стекла Вайкор при разных давлениях двуокиси углерода. Температура ~ -2 °С. Маленькие тёмные вставки - фотографии образца в кювете на просвет.

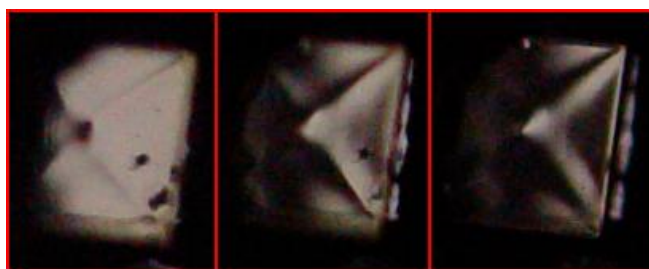


Рис. 2.9. Фотографии образца из стекла Вайкор с диаметром пор 4 нм в кювете с двуокисью углерода при разном угле обзора. Давление ~ 57 атм, температура ~ 21 °С.

Наблюдаемая оптическая неоднородность, возникающая при капиллярной конденсации, влияет на ход лучей внутри образца. При реализации КАРС-измерений это может приводить к ухудшению перекрытия пучков накачки и стоксова излучения при неколлинеарной схеме и,

следовательно, к уменьшению генерации антистоксова сигнала. Кроме того, в такой ситуации рассеивается и генерируемое антистоксово излучение, что может приводить к частичной потере сигнала при регистрации. Чтобы обойти вышеупомянутые проблемы при количественном анализе КАРС-спектров, использовалась нормировка на величину амплитуды нерезонансного фона (см. п. 3.3.2).

§2.3. Описание КАРС-спектрометра

Оптическая схема собранного КАРС-спектрометра представлена на Рис. 2.10. Она включает в себя два импульсных лазерных источника на кристаллах Nd:YAG с ламповой накачкой и пассивной модуляцией добротности, с частотой следования импульсов 10 Гц.

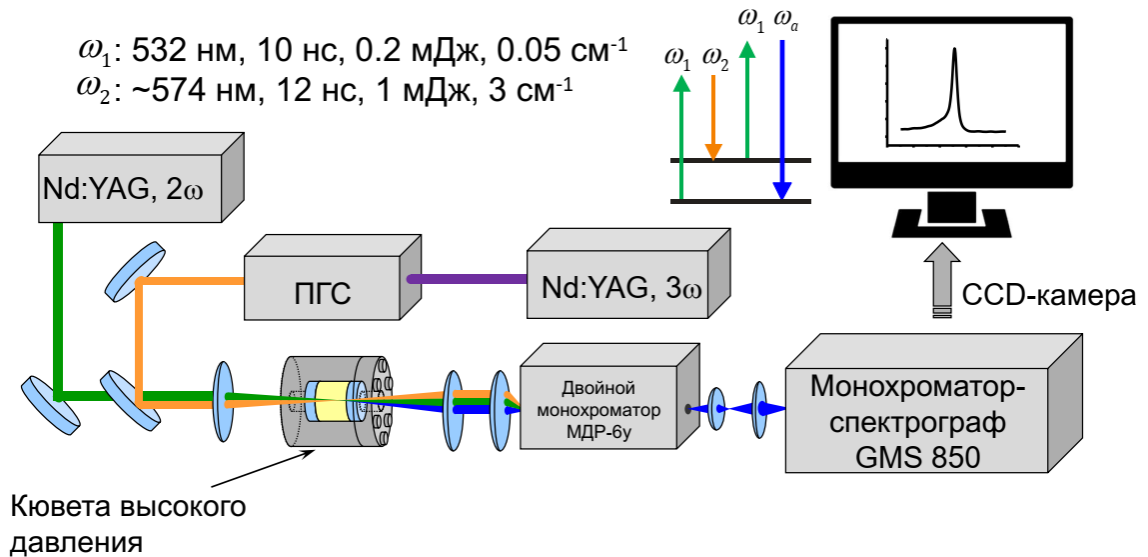


Рис. 2.10. Схема оптической части КАРС-спектрометра.

Первый лазерный источник LS-2134D-C3 (Lotis ТП) генерирует импульсы второй гармоники, которые использовались в качестве излучения накачки ω_1 и пробного излучения $\omega_{пр}$ ($\omega_{пр} = \omega_1$). В качестве стоксовой компоненты ω_2 использовалось перестраиваемое по длине волны излучение ПГС LT-2215-PC (Lotis ТП), накачиваемого импульсами третьей гармоникой от второго лазерного источника LS-2147 (Lotis ТП). Характерные параметры импульсов ω_1 и ω_2 – длина волны λ , энергия W , длительность τ и спектральная ширина Γ – приведены соответственно на Рис. 2.10. Поляризации падающих пучков ω_1 и ω_2 были линейными и параллельными друг другу.

В экспериментах была реализована схема стационарного КАРС с неколлинеарной геометрией сведения лучей. В качестве индикатора, позволяющего анализировать поведение двуокиси углерода в мезопорах, была выбрана интенсивная линия высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода. Её частота в разреженном газе составляет 1388.3 см^{-1} , и, соответственно, разностная частота $\omega_1 - \omega_2$ перестраивалась в окрестности этого значения. Характерное время дефазировки T_2 для этой линии при плотностях более 1 Амага в газовой фазе можно рассчитать по следующей формуле [140]:

$$T_2 = \frac{T_{20}}{\rho}, \quad (2.2)$$

где $T_{20} = 1.4(1) \text{ нс} \cdot \text{Амага}$, ρ – плотность двуокиси углерода. Из этой формулы следует, что с увеличением плотности газа ρ время T_2 монотонно уменьшается. При этом в жидкости и в СКФ ширина линии существенно не изменяется с плотностью и составляет $\Gamma_{\text{ж}} \sim 1.6 \text{ см}^{-1}$ [136,137]. Соответствующее время дефазировки, которое можно определить по формуле $T_2 = (\pi c \Gamma_{\text{ж}})^{-1}$ [34], составляет $\sim 6 \text{ пс}$. Представленные результаты в настоящей работе были получены для плотностей более $\sim 1.4 \text{ Амага}$. Причём их основная часть имеет отношение к плотностям двуокиси углерода близким к значениям в жидкости. Таким образом, величина T_2 не превосходит значение $\sim 1 \text{ нс}$ и оказывается существенно меньше длительности импульсов τ , что в достаточной степени соответствует условию реализации стационарной КАРС-спектроскопии.

Неколлинеарная схема КАРС в настоящей работе имеет ряд преимуществ по сравнению с коллинеарной. Во-первых, при коллинеарной схеме антистоксов сигнал содержал бы вклады молекул как из пор образца, так и из щелей между образцом и окнами кюветы. Неколлинеарная же схема КАРС позволяет локализовать область генерации антистоксового сигнала внутри пористого образца. Во-вторых, поскольку нанопористые образцы стекол, а также жидкая и сверхкритическая двуокись углерода обладают существенной дисперсией показателя преломления, то именно неколлинеарная схема позволяет обеспечить выполнение условия фазового синхронизма (1.14). Для реализации в эксперименте неколлинеарной схемы два параллельных лазерных пучка на частоте ω_1 и ω_2 , разнесённые друг от друга на расстояние $\sim 1 \text{ см}$, сводились и фокусировались в область, расположенную внутри образца, с помощью линзы с фокусным расстоянием 17 см .

Для оценки поперечного размера области генерации КАРС-сигнала были измерены поперечные профили интенсивностей сфокусированных пучков на различных дистанциях от фокусирующей линзы. Измерения проводились с помощью оптического профилометра BEAMAGE-4M. На Рис. 2.11 можно видеть, что характерный размер пучков в перетяжке

составлял ~ 70 мкм вдоль оси X и ~ 70 мкм и ~ 300 мкм вдоль оси Y для частот ω_1 и ω_2 соответственно. Таким образом, поперечный размер области генерации антистоксова пучка не превышал 70 мкм.

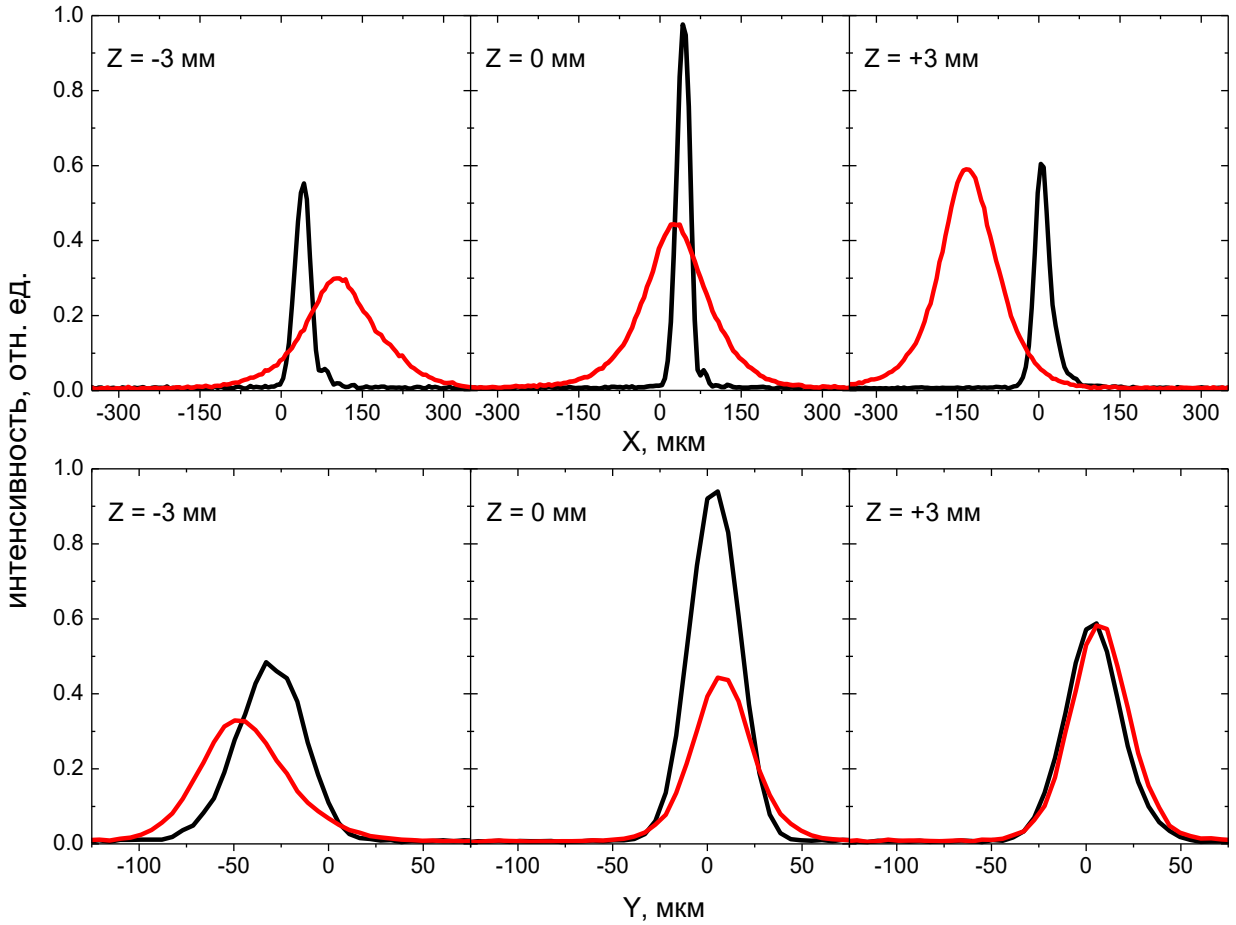


Рис. 2.11. Профили интенсивности лазерных пучков частоте ω_1 (черная линия) и ω_2 (красная линия) в перетяжке вдоль (ось X) и перпендикулярно (ось Y) плоскости сведения их. $Z = 0$ соответствует положению фокуса линзы.

Длина зондируемого объёма была оценена с помощью измерения нерезонансного КАРС-сигнала [154]. Стеклопластинка толщиной 1 мм помещалась в область пересечения пучков, и регистрировался порождаемый в ней нерезонансный сигнал. Перемещая пластинку вдоль перетяжки вблизи фокуса линзы (вдоль оси Z), можно было наблюдать изменение уровня мощности N отклика нерезонансного сигнала (Рис. 2.12 а). Полученная зависимость мощности от координаты $N(Z)$ позволила охарактеризовать суммарную мощность генерируемого сигнала вдоль перетяжки. При наличии аналитической функции $N(Z)$ доля этой суммарной мощности $N_{\text{сумм}}(Z)$ на промежутке $(-\infty, Z]$ может быть рассчитана по формуле:

$$N_{\text{сумм}}(Z) = \frac{\int_{-\infty}^Z N(\vartheta) d\vartheta}{\int_{-\infty}^{+\infty} N(\vartheta) d\vartheta} . \quad (2.3)$$

Ввиду дискретности измеренной зависимости $N(Z)$ при вычислении $N_{\text{сумм}}(Z)$ вместо интегрирования в формуле (2.3) проводилось суммирование методом трапеций. При этом области интегрирования $(-\infty, Z]$ и $(-\infty, +\infty)$ были заменены соответственно на отрезки $[Z_1, Z]$ и $[Z_1, Z_2]$, где координаты Z_1 и Z_2 соответствуют крайним значениям области перемещения пластинки вдоль оси Z , при которых генерируемый сигнал практически полностью отсутствовал. Эти координаты равны соответственно -7 мм и 9 мм. На Рис. 2.12 б показан результат вычисления функции $N_{\text{сумм}}(Z)$. Видно, что в данном случае 90 % всего КАРС-сигнала генерируется на длине ~ 7 мм, что меньше продольного размера образцов. Таким образом, реализованная неколлинеарная схема сведения лучей позволила локализовать область генерации антистоксова сигнала внутри образца.

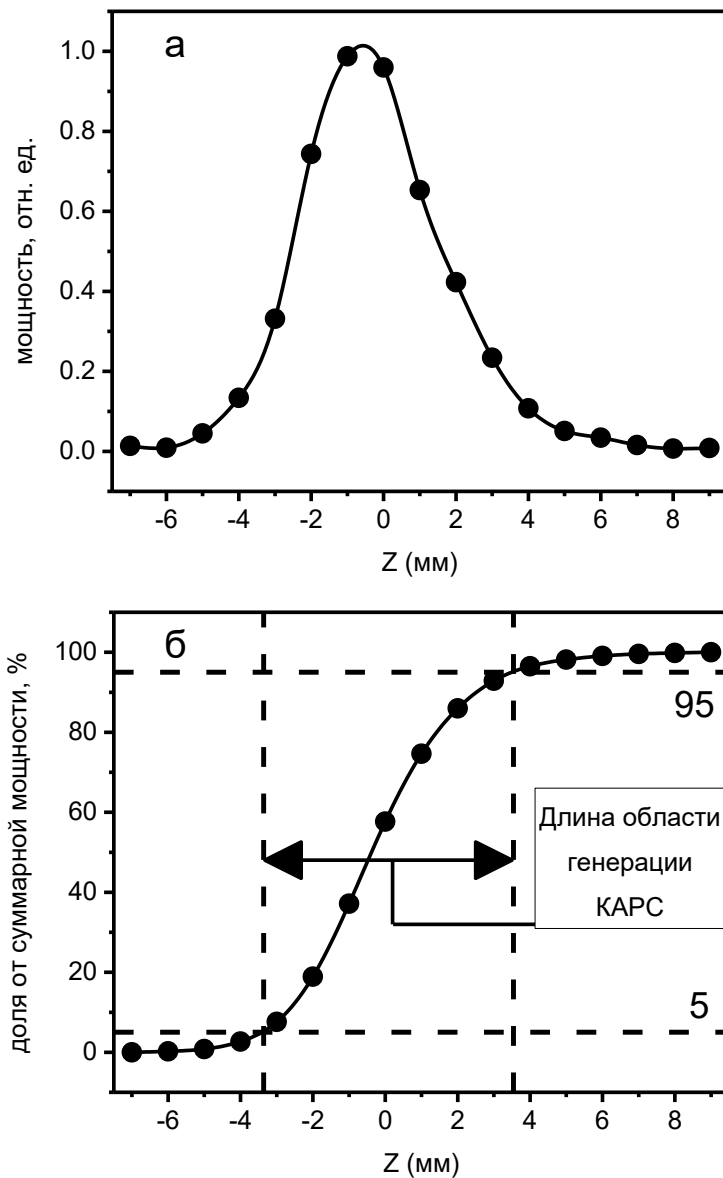


Рис. 2.12. а – мощность отклика нерезонансного сигнала в зависимости от положения стеклянной пластинки при её перемещении вдоль перетяжки вблизи фокуса линзы. б – доля от суммарной мощности $N_{\text{сумм}}(Z)$. $Z = 0$ соответствует положению фокуса линзы.

Для селекции антистоксова сигнала и регистрации спектров использовался каскад из двух монохроматоров, работающих с открытой выходной щелью в режиме сложения дисперсий: двойной монохроматор МДР-6у и монохроматор-спектрограф GMS 850. Антистоксов сигнал попадал в систему регистрации монохроматора-спектрографа GMS 850, представляющую собой охлаждаемую ПЗС-матрицу S7031-1007S фирмы HAMAMATSU с размером пикселя 24×24 мкм². При этом излучение фокусировалось на матрицу по горизонтали, в то время как по вертикали сигнал не был сфокусирован из-за астигматизма монохроматоров. Поэтому при регистрации сигнала проводилось аппаратное суммирование по столбцам матрицы, что позволило существенно увеличить величину сигнала. Величина обратной дисперсии спектрометра составила ~ 0.009 нм/пиксель.

Спектр КАРС-сигнала регистрировался путем накопления при пошаговой перестройке частоты стоксовой компоненты ω_2 в диапазоне, соответствующем резонансному возбуждению колебательного перехода. Ширина диапазона перестройки составляла ~ 1.5 нм, шаг изменения длины волны был ~ 0.005 нм, а число накоплений на каждом шаге – 20. Такая схема регистрации КАРС-спектров соответствует широкополосному бигармоническому возбуждению с прямоугольным спектром, полностью покрывающим резонанс в диапазоне $\sim 1365 \div 1405$ см⁻¹ (Рис. 2.13).

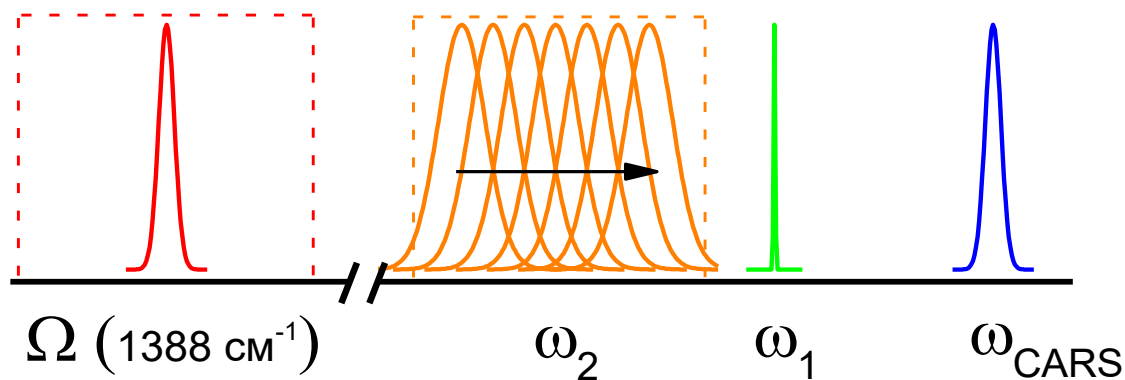


Рис. 2.13. Реализованная схема КАРС с широкополосным возбуждением перехода. Пунктиры показывают эффективные спектры стоксовой компоненты (оранжевый) и возбуждения (красный).

Аппаратная функция спектрометра была определена экспериментально с помощью серии измерений КАРС-спектров двуокиси углерода при низких плотностях в свободном объеме, истинная ширина которых заметно меньше регистрируемой спектрометром. Ширина линии 1388 см⁻¹ при плотности ~ 1 Амага по совокупности измеренных КАРС-спектров оказалась равной ~ 0.35 см⁻¹ (Рис. 2.14), тогда как истинное значение при той же плотности

составляет $\sim 0.007 \text{ см}^{-1}$ [159]. Таким образом, измеренное значение ширины указывает на порядок величины аппаратной функции.

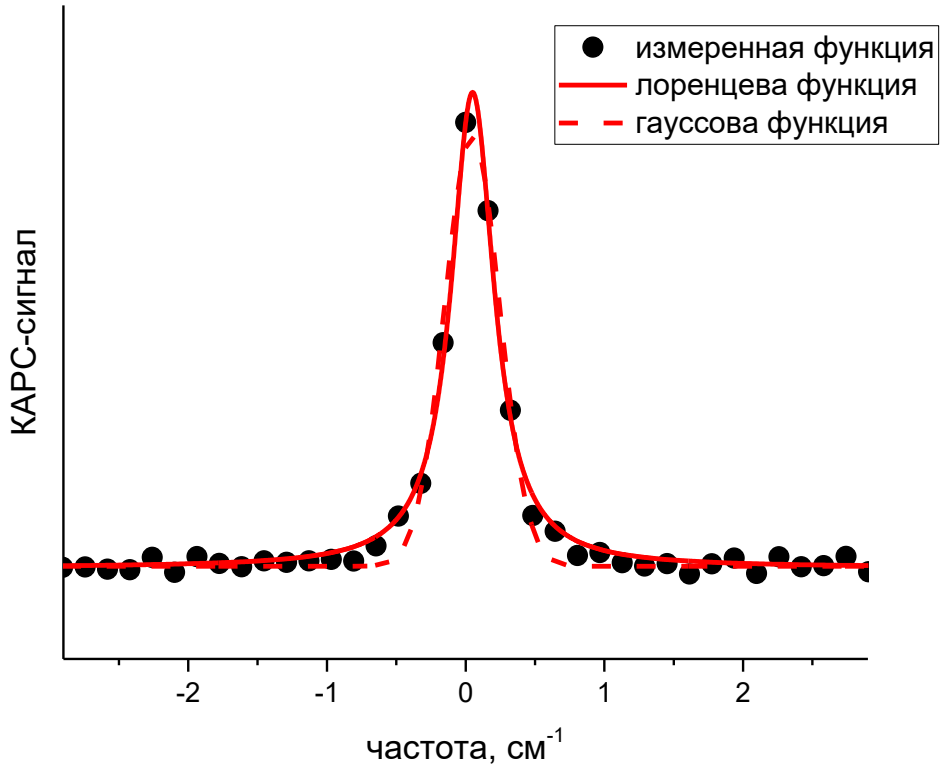


Рис. 2.14. Пример измеренного КАРС-спектра двуокиси углерода в свободном объёме при давлении ~ 1 атм (плотность ~ 1 Амага) с аппроксимациями лоренцевой и гауссовой функциями с ширинами $\sim 0.36 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 0.39 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

При измерении спектров характерная интенсивность излучений в перетяжке для обеих частот ω_1 и ω_2 составляла $\sim 1 \text{ ГВт/см}^2$ соответственно. Данные значения были получены на основании данных о поперечном размере пучков в перетяжке и их энергиях. Ввиду такого интенсивного лазерного воздействия важно было проанализировать возможные искажения регистрируемых спектров из-за эффекта насыщения комбинационного активного перехода, связанного с движением населённости. Насыщение комбинационного перехода может приводить к уширению КАРС-спектров и появлению провалов в них [155-157]. Характерную интенсивность насыщения можно оценить по формуле [34]:

$$I_0 = \frac{\hbar c \pi}{(\lambda_2)^2} \left(\frac{n_1 n_2}{T_1 T_2 d\sigma/d\omega} \right)^{1/2}, \quad (2.4)$$

где \hbar - постоянная Планка, n_1 и n_2 - показатели преломления среды для волн ω_1 и ω_2 соответственно, $d\sigma/d\omega$ - сечение комбинационного рассеяния, T_1 - характерное время релаксации колебательной энергии, λ_2 - характерная длина волны накачки (стоксова

компонента). В настоящей работе диагностировались фазовые состояния двуокиси углерода, близкие по плотности к жидкости. Для конденсированной двуокиси углерода $n_{1,2} \approx 1.2$ [158], $T_1 \approx 10^{-10}$ с [34], $T_2 \approx 10^{-12}$ с, $d\sigma/d\omega \approx 7 \cdot 10^{-31}$ см²/ср [160]. При таких параметрах I_0 составляет ~ 200 ГВт/см², что значительно больше характерных значений интенсивностей ~ 1 ГВт/см² в наших экспериментах. То есть при данных интенсивностях накачек насыщение перехода не происходит. При этом нормированная разностная населённость между основным и колебательными состояниями в единице объёма может быть оценена по формуле [34]:

$$n = \frac{1}{1 + I_1 I_2 I_0^{-2} F(\omega)} \quad (2.5)$$

где I_1 и I_2 – характерные интенсивности волн ω_1 и ω_2 соответственно, $F(\omega)$ – фактор, описывающий форму спектральной линии. При $I_1 = I_2 = 1$ ГВт/см² и $F(\omega) = 1$ на верхнем уровне в среднем оказывается $n_v = (1 - n)/2 \approx 0.3$ % всех молекул.

Стоит отметить, что при реализованных в экспериментах значениях интенсивности в перетяжке оптической пробой образца не наступал. Действительно, характерные значения интенсивности порога разрушения при оптическом пробое кварцевых стёкол в случае наносекундных импульсов вблизи рабочих длин волн накачки составляет $I_{\text{п}} \approx 700$ ГВт/см² [161], что значительно превышает ~ 1 ГВт/см². Это же значение $I_{\text{п}}$, вероятно, можно считать справедливым и для пористых кварцевых стёкол, поскольку, как было показано в работе [162] для случая жёсткой фокусировки фемтосекундных импульсов, наличие пористой структуры не влияет на условия возникновения оптического пробоя в стекле. Кроме того, в ходе экспериментов КАРС-спектры, многократно измеренные при одном и том же давлении и температуре, не демонстрировали существенной разницы, что говорило о том, что какая-либо модификация образца под влиянием длительного интенсивного облучения не происходила.

§2.4. Обработка и анализ спектров

Измеренные спектры были сглажены методом скользящего среднего – усреднением соседних отсчетов по 7 точкам в один проход. Это позволило избавиться от мелких нерегулярностей в спектрах, сохранив при этом контур линии спектра (Рис. 2.15). Относительное среднеквадратичное отклонение точек сглаженного спектра от измеренного составило $\sim 6\%$, что определяет характерную погрешность измерения интенсивности КАРС-спектров.

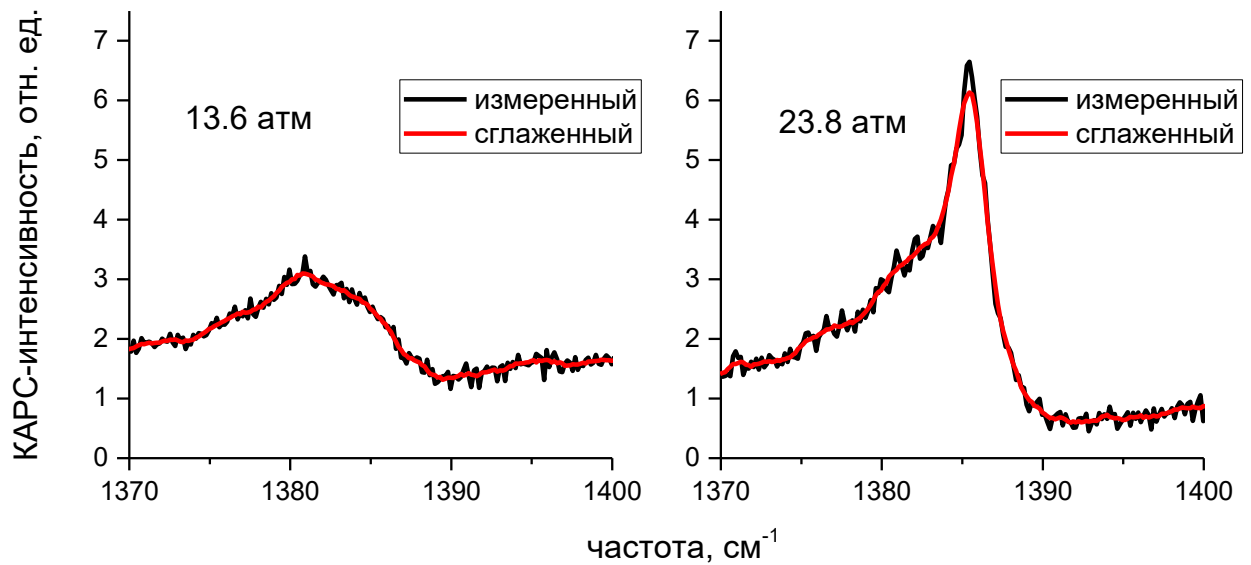


Рис. 2.15. Измеренные и сглаженные КАРС-спектры двуокиси углерода в мезопорах образца стекла Вайкор при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значения давления указаны для каждого спектра.

Для определения характеристик спектральных вкладов проводился расчет КАРС-спектров с помощью формулы (1.20), в которой учитывается интерференция резонансной и нерезонансной составляющих. Наличие последней приводило к характерному асимметричному профилю КАРС-спектра. Резонансная составляющая была обусловлена исключительно молекулами двуокиси углерода, находящейся внутри нанопор. В то же время нерезонансный вклад был практически полностью обусловлен материалом мезопористых образцов, поскольку КАРС-спектры двуокиси углерода в свободном объёме не демонстрируют наличие сколь-нибудь заметного нерезонансного фона (Рис. 2.14) [136,137].

В измеренных КАРС-спектрах наблюдалось несколько пиков на разных частотах. Поэтому расчёт спектров проводился с учётом сосуществования нескольких интерферирующих компонент, обусловленных различными фазовыми состояниями. Например, при малых давлениях до наступления капиллярной конденсации в мезопорах присутствуют первый поверхностно-адсорбированный слой и полимолекулярные слои, а с ростом давления появляется и жидкая фаза. При моделировании спектральных вкладов предполагалось, что все они уширены однородно, поэтому для каждого из вкладов использовалось выражение для лоренцева контура. Такое предположение основано на том, что спектры как жидкой, так и сверхкритической двуокиси углерода в широком диапазоне плотностей демонстрируют лоренцев профиль, а поверхностно-адсорбированные слои, хотя и испытывают влияние поверхности, характеризуются плотной упаковкой молекул, аналогичной жидкости. Таким образом, для описания резонансной части использовалась формула (1.21). Подобный подход

к представлению спектральных вкладов двуокиси углерода в порах силикатных стекол ранее продемонстрировал свою применимость в работах [47-54].

При расчёте спектров также учитывалась аппаратная функция КАРС-спектрометра, Итоговый профиль получался путём свёртки модельного КАРС-спектра с аппаратной функцией $F_{app}(\omega)$:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_a(\omega - \omega') \cdot F_{app}(\omega') d\omega'. \quad (2.6)$$

На основании результатов измерения аппаратной функции, приведённых в §2.3, в качестве $F_{app}(\omega)$ была взята гауссова функция с шириной 0.35 см^{-1} при характерной ширине резонансных вкладов от 1.5 до 5 см^{-1} . Подгончными параметрами являлись комбинационные сдвиги Ω_k , ширины Γ_k и амплитуды A_k всех спектральных резонансных вкладов, а также величина λ_{NR} , соответствующая нерезонансному фону. Она не зависит от частоты в относительно узком спектральном диапазоне измерений и фактически характеризует амплитуду нерезонансного вклада. Поэтому далее в настоящей работе для удобства величина λ_{NR} будет называться амплитудой нерезонансного фона. Подгонка параметров была реализована с применением программного пакета Wolfram Mathematica и проводилась методом наименьших квадратов (МНК). Минимизация суммы квадратов отклонений осуществлялась методом дифференциальной эволюции.

Краткие итоги главы 2

1. Используемая экспериментальная установка позволяет создавать условия для исследования адсорбции двуокиси углерода в нанопористых образцах при давлениях в диапазоне от 1 до 200 атм при докритических, окологкритических и сверхкритических температурах.
2. Собранный КАРС-спектрометр позволяет получать КАРС-сигнал из образца нанопористых стекол и осуществлять измерение спектров, содержащих пики шириной порядка единиц обратных сантиметров при спектральном окне $\sim 40 \text{ см}^{-1}$. При этом реализованная неколлинеарная схема КАРС позволяет локализовать область генерации сигнала внутри образца.

Глава 3. КАРС-диагностика двуокиси углерода, адсорбированной в мезопорах

В данной главе представлен комплекс экспериментальных результатов по КАРС-спектроскопии двуокиси углерода, адсорбируемой в мезопорах стекла Вайкор с диаметром пор 4 нм. Спектроскопически исследованы стадии физической адсорбции, наблюдаемые в различных диапазонах давлений. Проведено моделирование структуры спектров.

В представленных исследованиях ставилась цель спектроскопически проследить и описать формирование монослоя и полислоёв, наблюдать зарождение жидкой фазы и последующее заполнение ею всего объёма пор. В рамках этой цели ставились задачи, во-первых, определения спектроскопических характеристик каждой из фаз и, во-вторых, количественного описания каждой из присутствующих фаз. Для этого был проведён анализ и расчёт КАРС-спектров, позволивший оценить массовые доли фаз при различных условиях. Полученные в главе результаты продемонстрировали возможность определения среднего размера пор образца на основе данных, полученных при расчёте КАРС-спектров. Приведённые результаты опубликованы в работах [163-166].

§3.1. Поведение КАРС-спектров в широком диапазоне давлений от субмонослойного покрытия стенок пор до заполнения их объёма жидкостью

Как уже отмечалось в п. 1.3.2, спектральная линия с частотой 1388.3 см^{-1} однородно уширена в свободном объёме при давлениях выше 1 атм. С ростом плотности спектр линейно уширяется и сдвигается в область низких частот. На фоне яркого резонанса нерезонансный фон практически не проявляется как в плотном газе, так и в жидкости и СКФ. Однако, как обсуждалось в п. 1.3.3, КАРС-спектр двуокиси углерода в нанопорах имеет более сложную структуру из-за присутствия в нём нескольких резонансных вкладов и нерезонансного фона. Первые обусловлены сосуществующими в порах различными фазами адсорбата, а последний – материалом пористой матрицы.

Проведённые в рамках настоящей работы измерения КАРС-спектров позволили впервые наблюдать зарождение жидкоподобной фазы при давлениях значительно ниже давления капиллярной конденсации [163,164]. Это было достигнуто благодаря выбору более низкой температуры по сравнению с предыдущими исследованиями [47-51,54]. Понижение температуры приводит к более сильной поверхностной адсорбции и, как следствие,

к увеличению сигнала от адсорбата. Кроме того, при меньших температурах упаковка молекул жидкоподобной фазы более плотная, вследствие чего её спектральная компонента сильнее сдвигается от спектральной линии газа в сторону меньших частот, что упрощает распознавание этих двух вкладов.

Первые измерения, которые позволили спектроскопически наблюдать появление жидкоподобной фазы, были проведены при температуре $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ [163]. При этом была реализована коллинеарная схема сведения пучков, в результате чего их область перекрытия и, соответственно, область генерации сигнала КАРС находилась как в самом образце, так и вне него в зазорах между его торцами и окнами кюветы. Поэтому во всех спектрах наблюдается интенсивный пик на частоте $\sim 1388\text{ см}^{-1}$, обусловленный газом из пор и из свободного объёма (Рис. 3.1), что позволило осуществить частотную привязку. Причём основной вклад в этот пик по всей вероятности вносит именно газ, находящийся вне образца, ввиду выполнения условий фазового синхронизма в свободном объёме. Спектр газа несколько сдвигается в область меньших частот с ростом давления, что связано с ростом плотности (см. п. 1.3.2).

Наблюдаемая трансформация формы спектра с ростом давления отражает изменения в фазовом составе адсорбата и в первом приближении может быть проанализирована интуитивно. В частности, при самых низких давлениях возникает легко различимый широкий пик на частоте $\sim 1381\text{ см}^{-1}$ (Рис. 3.1 а,б,в). Причём он доминирует на фоне остальных вкладов и если и растёт с давлением, то незначительно. Его форма ассиметрична, что является результатом интерференции с нерезонансным фоном. Аналогичный пик ранее наблюдался в КАРС-спектрах, измеренных при комнатной температуре и значительно более высоких давлениях, и также ассоциировался с адсорбированными слоями на поверхности пор [54]. Его обособленное расположение в спектре указывает на происхождение от специфической группы молекул. Наряду с его доминированием при низких давлениях это говорит о том, что этот пик обусловлен молекулами, адсорбированными непосредственно на поверхности пор, то есть молекулами монослоя. Его значительный сдвиг частоты от значения $\sim 1385.5\text{ см}^{-1}$, характерного для жидкости в свободном объёме, указывает на сильное взаимодействие молекул с поверхностью. Последнее подтверждается исследованиями адсорбции двуокиси углерода в стекле Вайкор [78], где измеренные изотермы демонстрируют характерный тип IV.

Ещё одно соображение, которое может быть высказано интуитивно, касается заполнения пор жидкостью. Именно, при достаточно высоких давлениях, более 19 атм, в спектрах появляется и затем растёт интенсивный пик на частоте $\sim 1385.5\text{ см}^{-1}$, соответствующей жидкости в свободном объёме (Рис. 3.1 г,д,е).

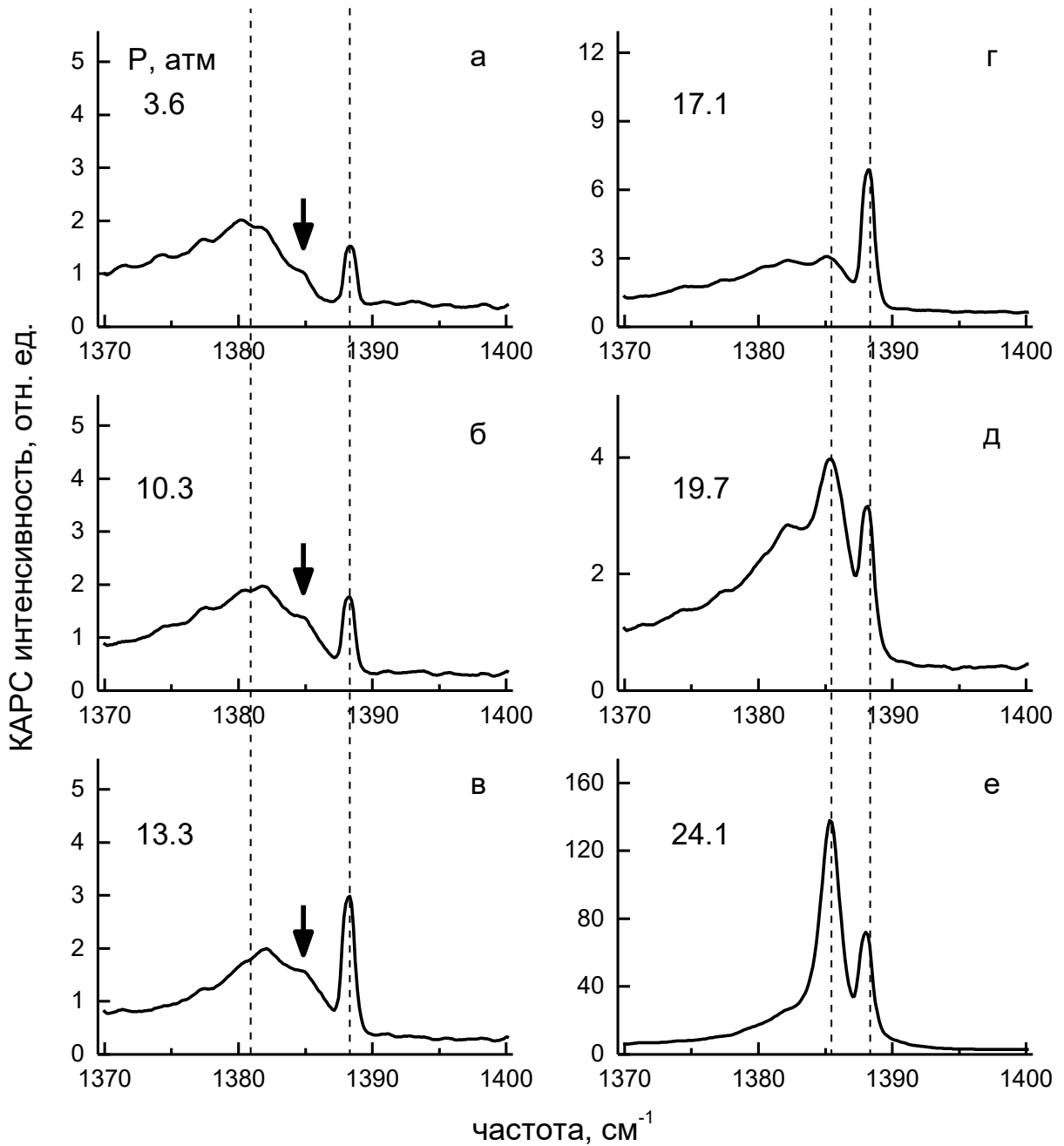


Рис. 3.1. КАРС-спектры Q-ветви диоксида углерода, измеренные при изотермической компрессии в стекле Вайкор при температуре $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводились с использованием коллинеарной схемы. Значения давления указаны для каждого спектра. Пунктирные линии показывают приблизительные положения пиков монослоя ($\sim 1381\text{ см}^{-1}$), жидкой фазы ($\sim 1385.5\text{ см}^{-1}$) и газа из свободного объёма ($\sim 1388.3\text{ см}^{-1}$). Стрелка указывает на небольшой пик, соответствующий вкладу жидкоподобной фазы.

Этот пик, наблюдавшийся и ранее при более высоких температурах [47-48], соответствует жидкой фазе, возникающей в порах в результате капиллярной конденсации. Рост его контраста с давлением отражает постепенное заполнение жидкостью пор всё большего сечения. При этом по мере заполнения пор жидкостью общий уровень КАРС-сигнала уменьшается, что связано,

прежде всего, с изменением оптической однородности образца (см. п. 2.2.3). В частности, об этом можно судить по интенсивности газового пика. Так, при давлении ~ 17 атм (Рис. 3.1 г), когда пик жидкости в спектре в явном виде ещё не сформировался, спектральная линия газа оказалась примерно в три раза ярче, чем при давлении ~ 20 атм, когда яркий пик жидкости уже присутствует, указывая на значительное заполнение пор жидкостью (Рис. 3.1 д). При относительно высоких давлениях, превосходящих давление насыщения в порах, пик жидкости становится преобладающим на фоне остальных вкладов и уровень КАРС-сигнала резко увеличивается. При давлении ~ 24 атм при -11 °С он возрастает в десятки раз по сравнению (Рис. 3.1 д,е). Это обусловлено значительным снижением оптической неоднородности образца вследствие почти полного заполнения пор жидкостью и близостью её показателя преломления к значению для стекла.

Главным же результатом этой серии измерений явилось то, что при низких давлениях удалось различить в адсорбате две группы молекул. На существование второй группы, присутствующей наряду с монослоем, указывает наличие в КАРС-спектрах третьей компоненты, расположенной между пиками монослоя и газа (Рис. 3.1 а,б,в). Она появляется при самых низких давлениях и затем заметно растёт. Эта компонента располагается в спектре на частоте ~ 1385 см⁻¹, что довольно близко к значению, характерному для жидкости. Это указывает на то, что она относится к некоторой особой фазе, которая не взаимодействует непосредственно со стенками пор и чья плотность близка к значению в жидкости. Такая жидкоподобная фаза при низких давлениях может представлять собой либо слои, адсорбированные поверх монослоя, либо жидкие кластеры, образующиеся в некоторых специфических местах пористой системы, которые характеризуются, например, большой кривизной поверхности. Более точно охарактеризовать эту фазу при низких давлениях можно по поведению её спектральных характеристик, а именно частоты и ширины. Однако их определение представляет собой проблему, поскольку третья компонента мала по сравнению с вкладами монослоя и газа.

Для более детального исследования и определения спектральных характеристик вкладов, в частности и вклада жидкоподобной фазы, были проведены измерения с использованием неколлинеарной схемы [164]. Она позволила увеличить сигнал от поверхностно-адсорбированных молекул, обеспечив выполнение условий фазового синхронизма в толще образца, и сосредоточить там же область генерации сигнала, минимизировав сигнал из среды, находящейся в пространстве между образцом и окнами кюветы. Измеренные в этом случае спектры содержат лишь маленький пик на частоте ~ 1388 см⁻¹, соответствующей газу (на Рис. 3.2 а,б,в,г). Его незначительная интенсивность указывает на малое количество газа в порах. Частично этот пик, несмотря на фазовое рассогласование, всё же может быть обусловлен газом

из свободного объёма, поскольку пучки накачки и стоксового излучения могут в небольшой степени перекрываться и вне пористого образца. В любом случае обсуждаемый вклад газовой фазы сопоставим с нерегулярными искажениями профиля спектров. Поэтому далее при анализе результатов, полученных с использованием неколлинеарной схемы, спектральный вклад газа не учитывался.

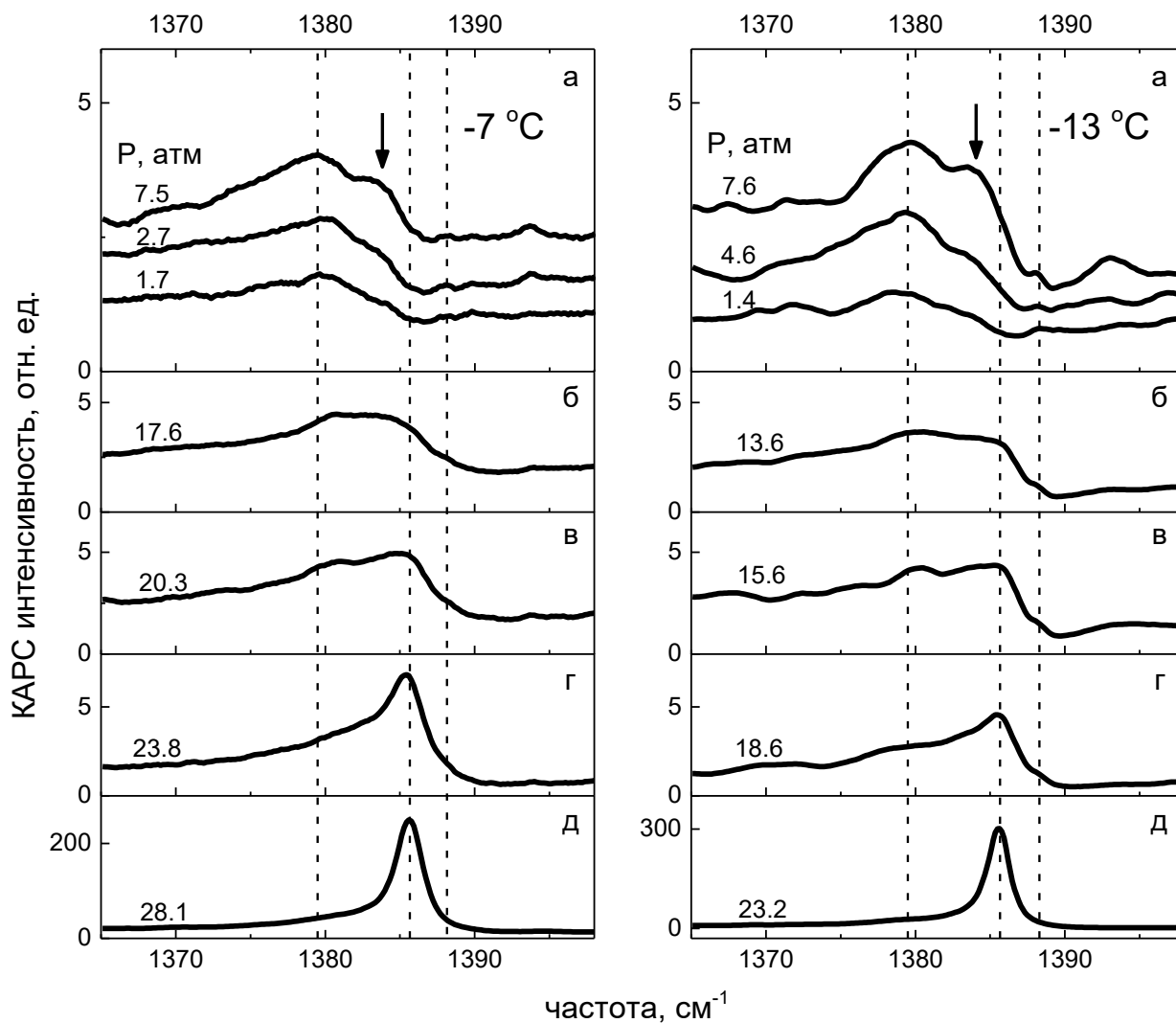


Рис. 3.2. КАРС-спектры Q-ветви диоксида углерода, измеренные при её изотермической компрессии в стекле Вайкор при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводились с использованием неколлинеарной схемы. Значения давления указаны для каждого спектра. Пунктирные линии указывают приблизительные положения пиков монослоя ($\sim 1380\text{ см}^{-1}$), жидкой фазы ($\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$) и газа из свободного объёма ($\sim 1388.3\text{ см}^{-1}$). Стрелка указывает на небольшой пик, соответствующий вкладу жидкоподобной фазы.

Для сравнения измерения были проведены для двух температур $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поведение спектров с давлением полностью аналогично наблюдавшемуся в экспериментах с коллинеарной схемой, за исключением практически полного отсутствия пика от газовой среды. При низких давлениях доминирует пик монослоя на частоте $\sim 1380\text{ см}^{-1}$ (Рис. 3.2 а), а при

относительно высоких – пик жидкой фазы на частоте $\sim 1385.5 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 3.2 в,г,д), который использовался для частотной привязки. Пик, относящийся к жидкоподобной фазе, был несколько сдвинут относительно частоты спектра жидкой фазы ($\sim 1385.6 \text{ см}^{-1}$), его положение отмечено стрелкой на Рис. 3.2 а. При достаточно высоких давлениях пик жидкости увеличивается на фоне остальных вкладов, что отражает постепенное заполнение жидкостью пор всё большего диаметра (Рис. 3.2 в,г,д). При давлении $\sim 26 \text{ атм}$ при $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\sim 23 \text{ атм}$ при $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ он возрастает в десятки раз (Рис. 3.2 г,д), что также наблюдалось и в предыдущем исследовании при $-11 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 3.1 д,е). Далее с увеличением давления вплоть до значения насыщения в свободном объёме обсуждаемый пик не показывает заметного роста, поскольку поры полностью заполнены жидкой фазой.

Наиболее сложная для интерпретации ситуация возникает в диапазоне давлений, когда в спектре нет явно выраженных контрастных пиков (Рис. 3.1 б). Вероятно, это связано с тем, что жидкоподобная фаза в порах становится сопоставима по занимаемому объёму с поверхностным монослоем. Количественная оценка массовых долей требует проведения анализа на основании расчёта спектров, который будет приведён далее в п. 3.2.3.

Таким образом, реализованный в рамках настоящей работы экспериментальный подход на основе метода КАРС позволяет осуществлять спектроскопическое наблюдение последовательного образования различных фаз в мезопорах. В целом трансформация спектров с ростом давления носит выраженный характер и поддаётся качественной интерпретации без каких-либо расчётов. Неколлинеарная схема ввиду отсутствия сигнала из свободного объёма даёт возможность сопоставить массовые доли сосуществующих внутри пор фаз друг с другом. Кроме того, генерируемый материалом образца нерезонансный фон может выступать в качестве референсной величины для нормировки резонансных сигналов (см. п. 3.3.2). Это необходимо для количественного анализа адсорбции, поскольку общий уровень КАРС-сигнала с давлением меняется, особенно в области капиллярной конденсации из-за резкого изменения пропускания образца. При применении коллинеарной схемы сведения лучей такое использование нерезонансного фона невозможно, поскольку в этом случае он обусловлен также и материалом окон кюветы.

Более подробный анализ адсорбции, в том числе количественное описание поведения каждой из сосуществующих в порах фаз, требует моделирования спектров и проведения комплекса расчётов. В последующих пунктах главы 3 приводится такой анализ на основе результатов, полученных с использованием неколлинеарной схемы.

§3.2. Спектральные характеристики фаз двуокиси углерода, возникающих в мезопорах

В этом параграфе представлены результаты расчётов КАРС-спектров двуокиси углерода в мезопорах, проведено моделирование их структуры, определены характеристики спектральных вкладов.

3.2.1. Монослой и полимолекулярные слои

Для определения спектральных характеристик адсорбированных слоёв были подробно проанализированы КАРС-спектры, измеренные при наименьших давлениях, в диапазоне от 1.4 атм до 7.6 атм, при которых поверхностно-адсорбированные молекулы составляют по существу единственную фракцию в мезопорах. Расчёт спектров, выполненный с использованием в модели (1.21) одного резонансного вклада с лоренцевой формой (Рис. 3.3 а,б), показывает, что комбинационный сдвиг и ширина линии КАРС-спектра адсорбированных молекул составляют $\sim 1381 \div 1383.5 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 7 \div 9 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Как комбинационный сдвиг, так и ширина линии имеют тенденцию к небольшому увеличению с ростом давления. Такое поведение находится в количественном согласии с более ранними результатами работы [54] по адсорбции двуокиси углерода в стекле Вайкор при 22 °С.

Как ранее обсуждалось, спектры, измеренные при давлениях несколько атмосфер, наряду с доминирующим пиком содержат небольшой второй пик. Поэтому результаты расчётов, проведённых с использованием одного резонансного вклада, соответствуют измеренным спектрам лишь приближённо (Рис. 3.3 а,б). Расчёт спектров, выполненный с использованием двухкомпонентной модели резонансной части (1.21), обеспечивает качественно лучшее согласие с экспериментом (Рис. 3.3 в,г). Зависимости спектральных характеристик двух компонент от давления показаны на Рис. 3.4. Полученные значения комбинационного сдвига и ширины двух спектральных вкладов оказываются специфичными по значению и в первом приближении постоянными в обсуждаемом диапазоне низких давлений. Это подтверждает то, что каждый из двух рассматриваемых спектральных вкладов обусловлен вполне определенной группой молекул. Частота и ширина линии низкочастотного вклада при -7 °С и при -13 °С составляет $\sim 1381 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 5.5 \text{ см}^{-1}$ соответственно. В то же время высокочастотный вклад по характеристикам ближе к жидкости, находится на частоте $\sim 1384 \div 1384.5 \text{ см}^{-1}$ и имеет ширину $\sim 3 \div 4 \text{ см}^{-1}$.

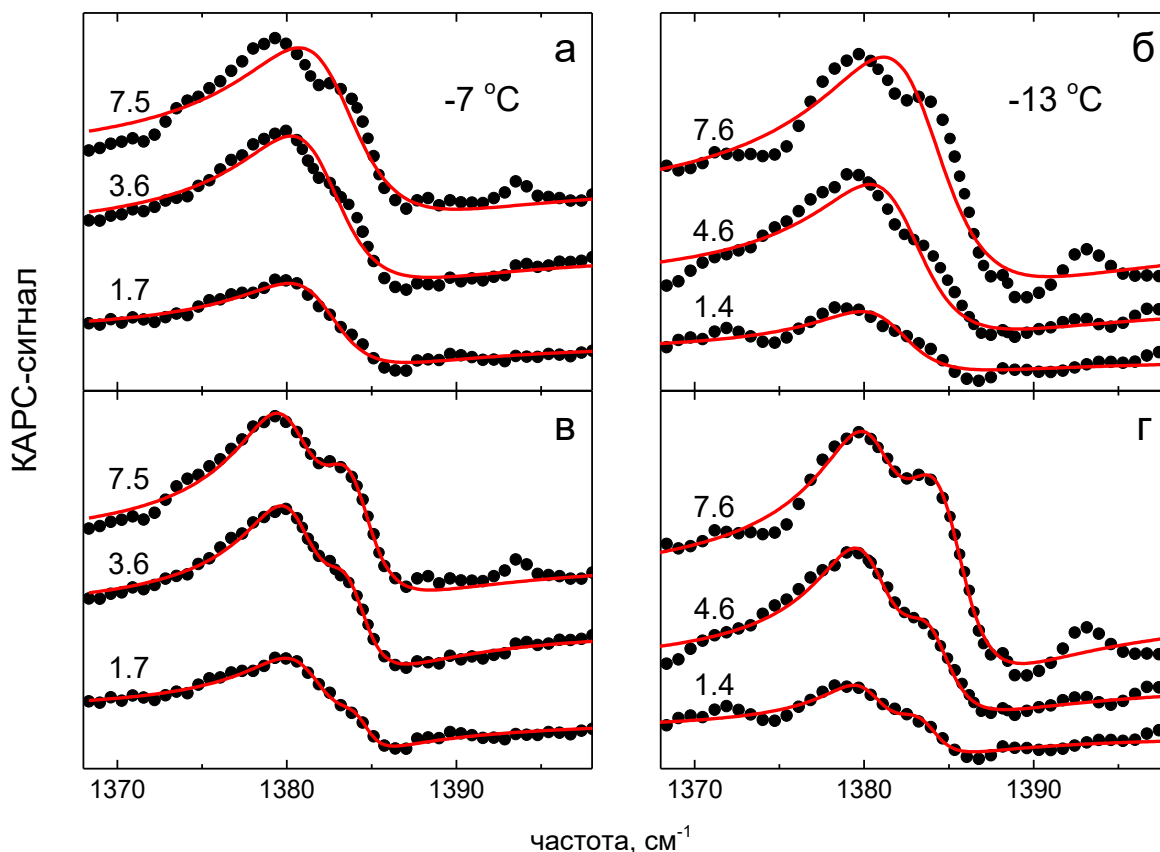


Рис. 3.3. КАРС-спектры Q-ветви диоксида углерода в стекле Вайкор, измеренные при относительно низких давлениях (точки) и расчётные спектры (линии), рассчитанные с учетом одного (а,б) и двух (в,г) вкладов. Значения давлений в атмосферах указаны для каждого спектра.

Низкочастотный пик на частоте $\sim 1381 \text{ см}^{-1}$ появляется и доминирует при самых низких давлениях, поэтому он, очевидно, относится к первому поверхностно-адсорбированному слою, который взаимодействует непосредственно со стенками пор. Особенности первого слоя двуоксида углерода, адсорбированного в стекле Вайкор, исследовались ранее в работе [78], где согласно проведённым расчётам упаковка молекул в монослой оказалась менее плотной по сравнению с жидкостью. При этом поверхностная плотность слоя не зависела от температуры в широком диапазоне. Следовательно, взаимодействие между молекулами двуоксида углерода и поверхностью пор стекла оказывает главенствующее влияние на первый слой. Таким образом, это взаимодействие является достаточно сильным и, очевидно, может существенно модифицировать колебания молекул. Это, по всей видимости, и приводит к столь значительному низкочастотному сдвигу спектра первого адсорбированного слоя от значения 1385.6 см^{-1} , которое соответствует несжатой жидкости в свободном объеме [136].

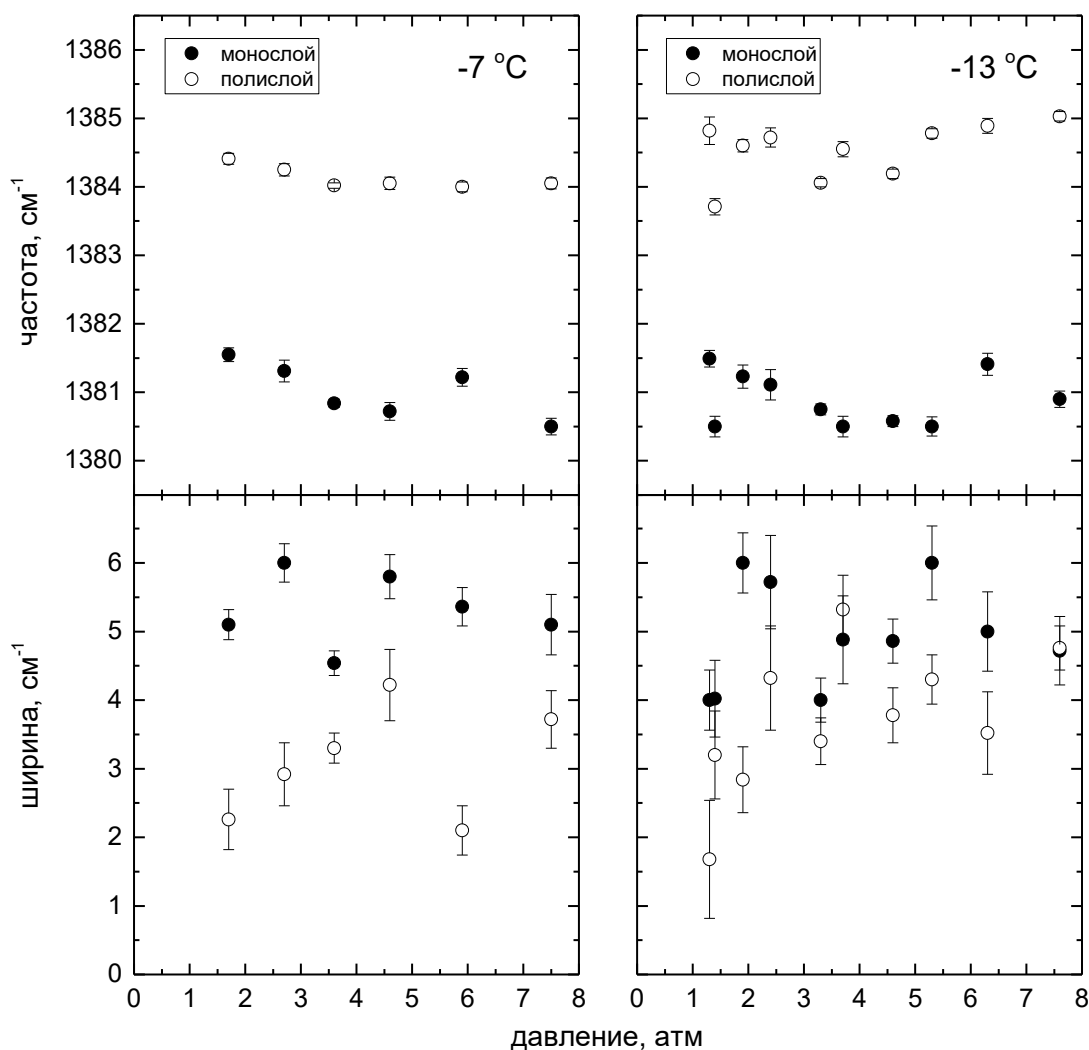


Рис. 3.4. Зависимости частоты комбинационного перехода и ширины линии от давления для первого поверхностно-адсорбированного слоя и полимолекулярных слоев, полученных с помощью расчёта КАРС-спектров по двухкомпонентной модели для резонансной части (1.21). Указанные погрешности точек являются среднеквадратичными отклонениями, полученные при расчёте спектров.

Высокочастотный пик на частоте $\sim 1384\div 1384.5\text{ cm}^{-1}$ появляется при более высоких давлениях по сравнению с низкочастотным пиком, что указывает на то, что вторая группа молекул образуется только в присутствии первой. Поэтому данная компонента, видимо, обусловлена слоями, адсорбированными поверх первой, которые далее для краткости будут именоваться полимолекулярными или полислоями. Причём с давлением она растёт быстрее, чем низкочастотная компонента. Это можно объяснить тем, что первый приповерхностный слой постепенно насыщается, образуя полностью заполненный монослой, а полимолекулярные слои продолжают нарастать поверх. Стоит отметить, что по сравнению с вкладом монослоя комбинационный сдвиг рассматриваемого вклада полимолекулярных слоёв более близок к значению комбинационного сдвига жидкости в свободном объёме. Действительно, молекулы, которые входят в состав полимолекулярных слоёв, плотно упакованы и преимущественно

взаимодействуют с себе подобными, аналогично тому, как это имеет место в жидкости в свободном объёме. По этой причине обычно предполагается, что полимолекулярные слои близки по плотности к жидкости и часто рассматриваются как жидкоподобные [79]. В то же время видно, что спектральный вклад полимолекулярных слоёв заметно смещён относительно спектрального вклада жидкости в свободном объёме – примерно на 1.5 см^{-1} . Кроме того, он имеет ширину линии $\sim 3\div 4 \text{ см}^{-1}$, что почти вдвое превосходит значение 1.55 см^{-1} , которое соответствует ширине линии жидкости в свободном объёме [136]. Таким образом, спектральные вклады полимолекулярных слоев и жидкости различаются. Природа различия спектров полимолекулярных слоёв и жидкости, скорее всего, связана с опосредованным влиянием стенок пор на полимолекулярные слои, а также с их малой толщиной. Первый фактор, как и в случае первого адсорбированного слоя, приводит к низкочастотному сдвигу спектра, хотя и на несколько меньшую величину. Второй фактор обуславливает большие неоднородности в непосредственном окружении молекул в приповерхностных слоях, приводя к дополнительному уширению спектров.

Среднеквадратичная погрешность полученных спектральных характеристик была определена в результате подгонки экспериментальных спектров методом наименьших квадратов. Различия полученных значений ширины спектров при различных давлениях обусловлены, по-видимому, некоторыми искажениями профилей КАРС-спектров. Так, на крыльях спектров наблюдались определённые флуктуации профиля, не воспроизводящиеся от спектра к спектру (Рис. 3.3). Эти искажения, безусловно, отражались на значениях спектральных характеристик вкладов, извлекаемых из расчётов. Тем не менее, проведённая подгонка спектров даёт достаточно регулярные значения частоты и ширины вкладов.

Резюмируя результаты, полученные при низких давлениях, можно сделать вывод, что КАРС-спектры содержат две резонансные компоненты, которые существенно сдвинуты друг относительно друга. Они относятся к двум вполне определённым группам молекул, содержащихся в порах – монослою и полимолекулярным слоям, адсорбированным поверх монослоя. Анализ профиля спектральной линии показывает, что вклады монослоя и полимолекулярных слоев заметно смещены в красную область от пика жидкости в свободном объёме и различимы между собой в случае одновременного присутствия. Спектры как первого слоя, так и полимолекулярных слоев значительно шире спектра жидкости в свободном объёме, что, вероятно, связано с неоднородностью поверхностно-адсорбированных слоев. Действительно, неоднородность первого адсорбированного слоя обусловлена геометрическими или химическими дефектами стенок пор, которые всегда присутствуют в нанопористом стекле. Неоднородность полимолекулярных слоев, в свою очередь, может объясняться неравномерным локальным окружением молекул из-за малой толщины слоев.

3.2.2. Жидкая фаза: от начала капиллярной конденсации до полного заполнения пор

При дальнейшем увеличении давления, согласно термодинамическим представлениям о капиллярной конденсации, в порах должна появляться жидкая фаза. Для каждой из двух температур заполнение пор жидкостью исследовалось в диапазоне давлений, когда в КАРС-спектрах явно был виден максимум на частотах, соответствующих жидкости в свободном объёме.

На Рис. 3.5 показаны экспериментальные и расчётные КАРС-спектры при высоких давлениях, когда пик жидкой фазы доминирует. Подгоняемое значение частоты комбинационного перехода при увеличении давления вплоть до значений давления конденсации в свободном объёме ожидаемо не меняется. Его значение определяется с хорошей точностью и соответствует $\sim 1385.6 \text{ см}^{-1}$, то есть равно значению для жидкости в свободном объёме. При давлениях $\sim 20 \text{ атм}$ для $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\sim 15 \text{ атм}$ для $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ в спектре наряду с пиком жидкости явно проявляется вклад, сдвинутый в низкочастотную область. Очевидно, он обусловлен поверхностно-адсорбированными слоями, которые при этих давлениях ещё составляют заметную фракцию. С увеличением давления контраст пика жидкости растёт, что отражает заполнение жидкостью пор всё большего диаметра. Следует отметить, что резкое усиление КАРС-сигнала при давлении $\sim 26 \text{ атм}$ для $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\sim 23 \text{ атм}$ для $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ связано с уменьшением оптической неоднородности образца, поскольку при указанных давлениях образец уже заполняется жидкой фазой достаточно однородно (см. п. 2.2.3 и §3.3.).

Приведённые на Рис. 3.5 расчётные спектры были получены при подгонке по модели (1.20) и (1.21) с использованием трёх резонансных вкладов – монослоя, полислоёв и жидкости. В традиционных представлениях о капиллярной конденсации в мезопорах образование конденсированной фазы начинается после стадии полимолекулярной адсорбции. При частичном заполнении пор жидкой фазой в КАРС-спектрах ожидаемым является наличие вкладов поверхностно-адсорбированных молекул, по крайней мере, из незаполненных пор. Поэтому такая подгонка КАРС-спектров выглядит обоснованной. При наличии доминирующего пика жидкости остальные резонансные вклады не проявляются явным образом в профиле спектров. Поэтому при подгонке значения их комбинационных сдвигов и ширины были взяты аналогичными значениям, полученным при низких давлениях (п. 3.2.1). Частоты вкладов монослоя и полислоёв подгонялись вблизи 1381 см^{-1} и 1384 см^{-1} с вариациями $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$, а их ширины – вблизи 5.5 см^{-1} и 3 см^{-1} с вариациями $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Такая подгонка позволяет достичь хорошего согласия с экспериментальными спектрами (Рис. 3.5, Рис. 3.6 а,б,в,г).

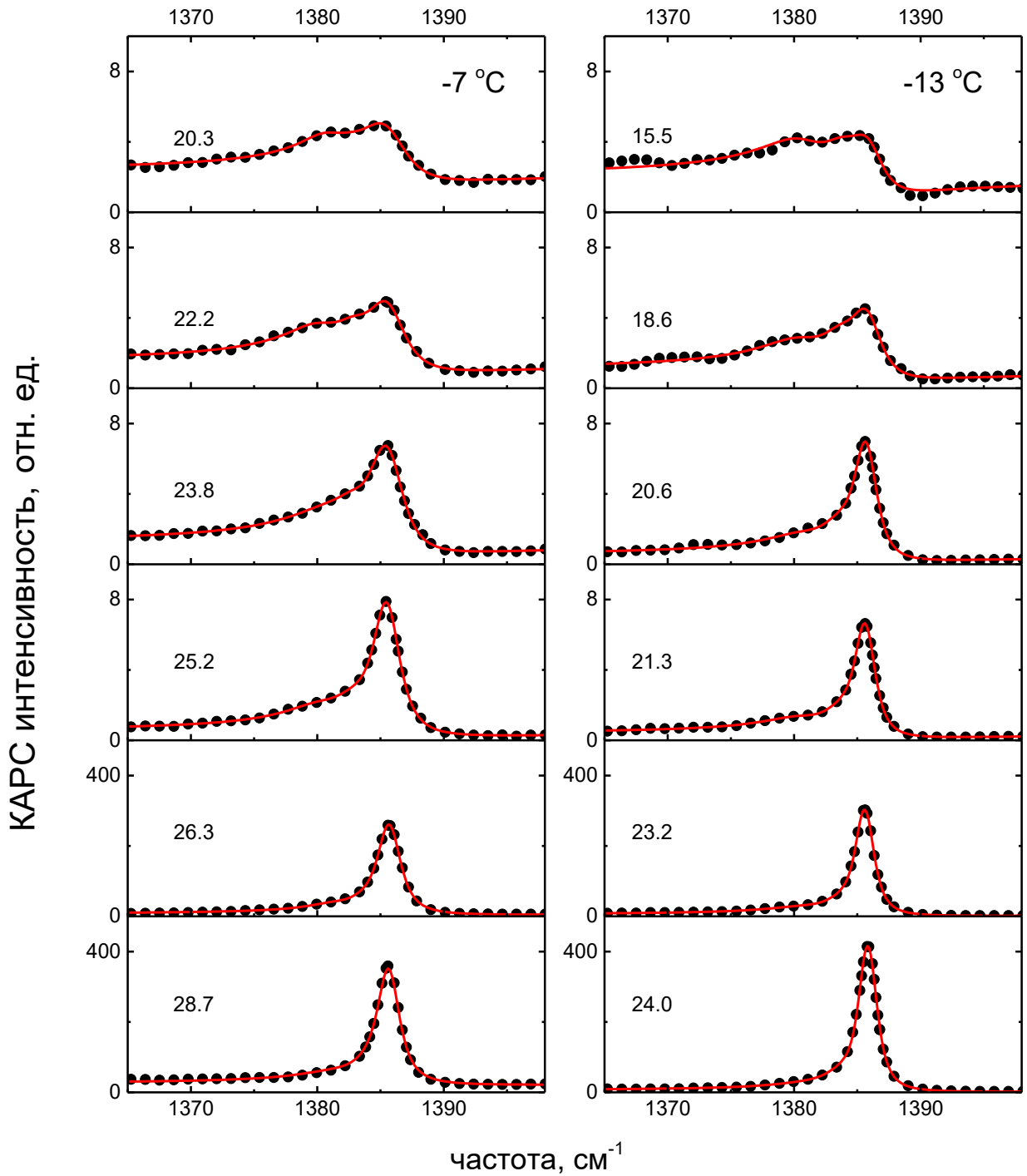


Рис. 3.5. КАРС-спектры двуокиси углерода в мезопорах, измеренные при относительно высоких давлениях (точки) и расчётные спектры (линии). Значения давлений указаны для каждого спектра. Изображенные расчётные спектры были получены с использованием трёх вкладов.

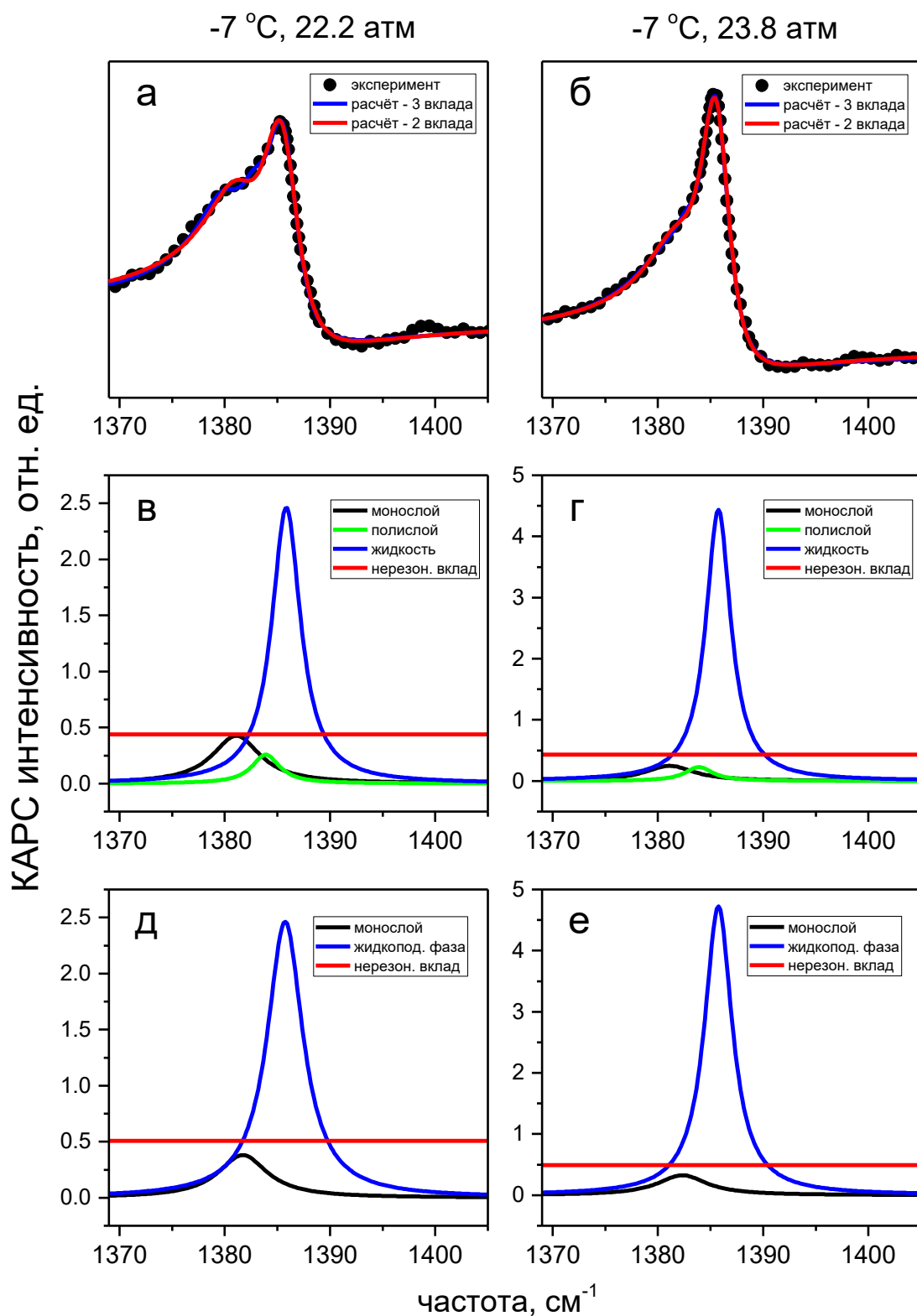


Рис. 3.6. Экспериментальные и расчётные КАРС-спектры (а,б) и восстановленные спектральные вклады, полученные в рамках использования трехкомпонентной (в,г) и двухкомпонентной моделей (д,е). Резонансные спектральные вклады были рассчитаны по формуле (1.22), а нерезонансный вклад представлен как $|\lambda_{NR}|^2$. Температура и давление указана для каждого экспериментального спектра.

С другой стороны, есть основания полагать, что целесообразной является подгонка с использованием двух резонансных вкладов. Полимолекулярные покрытия близко расположенных стенок узких пор при увеличении давления постепенно начинают смыкаться. В результате ещё до наступления капиллярной конденсации могут формироваться кластеры жидкой фазы нанометрового масштаба. Таким образом, с увеличением давления полимолекулярные слои могут трансформироваться в жидкую фазу постепенно, что сопровождается соответствующим плавным изменением комбинационного сдвига молекул. Поскольку значения этих сдвигов – 1384 см^{-1} и 1385.5 см^{-1} – близки, то при подгонке спектров эти две группы молекул можно рассматривать как единую. Поэтому также была проведена подгонка спектров с использованием двух резонансных вкладов. Первому отвечал вклад молекул, адсорбированных на поверхности пор, то есть составляющих монослой. Ширина их спектра подгонялась с вариациями $\pm 0.2\text{ см}^{-1}$ вблизи значения 5.5 см^{-1} , ранее полученного при самых низких давлениях. Второй вклад, согласно вышеизложенным предпосылкам, относится к молекулам жидкоподобной фазы в порах. Его трансформация с ростом давления отражает постепенное формирование жидкой фазы из молекул полислоёв. Расчётные спектры, полученные при подгонке с использованием двух вкладов, также хорошо согласуются с экспериментальными и существенно не отличаются от результатов подгонки в рамках применения трёх вкладов (Рис. 3.6 а,б,д,е). На основании расчётов спектров были построены зависимости частоты и ширины вклада жидкой фазы от давления при последовательном заполнении ею пор (Рис. 3.7). Результаты расчётов спектров показывают, что комбинационный сдвиг не изменяется с давлением и равен $\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$, что соответствует значению в жидкости в свободном объёме. Ширина этого вклада существенно уменьшается с давлением, что указывает на изменения, происходящие с жидкой фазой, и позволяет наблюдать заполнение ею пор спектроскопически.

Спектральный вклад жидкости в рассматриваемом диапазоне давлений последовательно сужается от $\sim 4\text{ см}^{-1}$ до значения $\sim 1.6\text{ см}^{-1}$, которое характерно для жидкости в свободном объёме [136]. Спад ширины линии происходит при давлениях, близких к значениям давления капиллярной конденсации двуокиси углерода в порах радиуса $2\div 3\text{ нм}$, рассчитанным с помощью уравнения Кельвина (1.7) (Рис. 3.7, таблица 3.1). При расчёте оценочное значение толщины адсорбированного слоя было взято $t=0.4\text{ нм}$ [51]. Наблюдаемое сужение спектра жидкости находится в качественном соответствии с более ранними экспериментальными результатами по конденсации двуокиси углерода в стекле Вайкор при разных температурах [48-50].

Таблица 3.1. Рассчитанные значения давления конденсации двуокиси углерода в порах различного радиуса r и физические константы для двуокиси углерода, использованные в расчёте

Температура T , °C		-7	-13
Давление насыщения p_0 , атм		28.5 [92]	24.0 [92]
Молярный объём V_L , 10^{-3} л/моль		45.5 [92]	44.1 [92]
Поверхностное натяжение σ , мН/м		6.0 [167]	7.15 [167]
Давление конденсации p в порах радиуса r , атм	$r=2$ нм	24.4	20.0
	$r=2.5$ нм	25.3	20.9
	$r=3$ нм	25.9	21.5

Зарегистрированное сужение спектральной линии, соответствующей жидкой фазе, по-видимому, объясняется следующим образом. Изначально, ещё до давлений капиллярной конденсации, жидкая фаза заполняет наиболее узкие поры и другие специфические области с большой кривизной поверхности. Соответственно она существует в виде кластеров, имеющих нанометровый масштаб и большое отношение площади поверхности к объёму. Значительная часть молекул кластера образует его поверхность, взаимодействующую с внешней средой. В результате небольшие кластеры являются менее однородными по сравнению с жидкостью в свободном объёме, что и приводит к дополнительному уширению спектра. По мере увеличения давления они растут в размере и сливаются в более крупные, становясь однороднее по плотности благодаря уменьшению соотношения поверхность-объём. В дальнейшем создаются условия для капиллярной конденсации, и объём пор постепенно заполняется жидкостью. Таким образом, сужение спектрального вклада жидкой фазы до значений $\sim 1.6 \text{ см}^{-1}$ можно интерпретировать как её переход от кластерного состояния к однородной жидкости.

Спектры жидкой фазы, полученные при расчёте с использованием двух компонент, оказались шире, чем при расчёте с использованием трёх компонент. Причём различие между значениями ширин тем сильнее, чем меньше давление. Такое различие возникает по следующим причинам. При меньших давлениях высокочастотный вклад в рамках двухкомпонентной модели обусловлен в значительной степени молекулами полисилоэв. Их комбинационный сдвиг отличается от значения в жидкости, что и приводит к бóльшим значениям ширины высокочастотного вклада. С увеличением давления роль вклада жидкости в спектр становится преобладающей. Поэтому значения ширин, рассчитанных в рамках двух подходов, с ростом давления сравниваются.

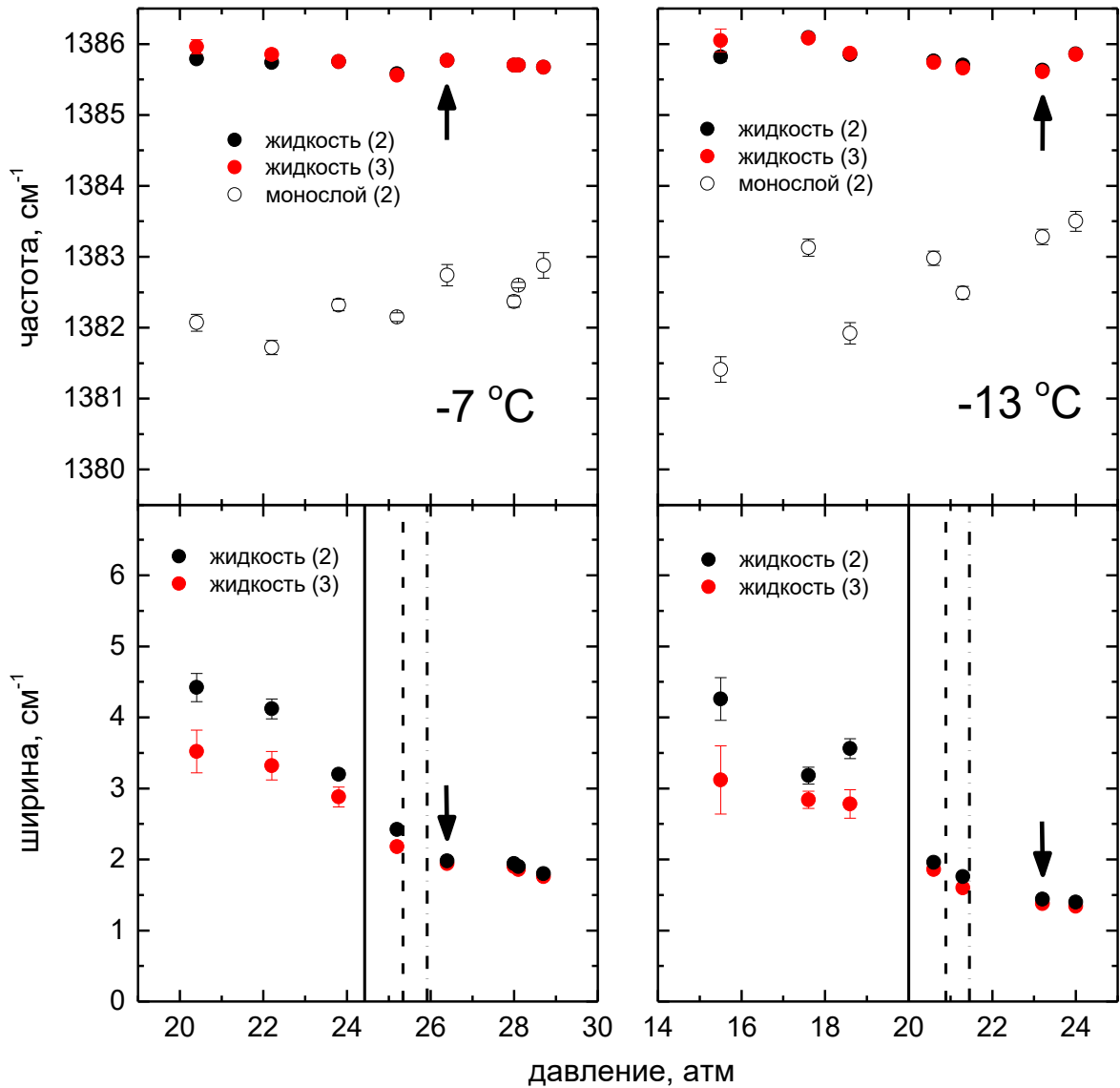


Рис. 3.7. Зависимости частоты комбинационного перехода и ширины вклада жидкости от давления, полученные при расчёте КАРС-спектров с учётом двух и трёх компонент. Для сравнения также приведена зависимость комбинационного сдвига вклада приповерхностного монослоя от давления, полученная при расчёте по двухкомпонентной модели. Для каждой температуры вертикальные линии соответствуют давлениям капиллярной конденсации, рассчитанные по формуле (1.10) для среднего радиуса пор 2 нм (сплошная линия), 2.5 нм (штриховая) и 3 нм (штрихпунктирная). Стрелками указаны точки, которые соответствуют окончательному полному заполнению пор жидкостью. Индекс в скобках обозначает общее число использованных при расчёте компонент.

3.2.3. Зарождение жидкоподобной фазы при полислоистой адсорбции

Наиболее трудная для анализа КАРС-спектров ситуация возникает в диапазоне средних давлений, когда происходит зарождение жидкой фазы. При постепенном увеличении давления, ещё задолго до наступления капиллярной конденсации, в мезопорах имеет место

полимолекулярная адсорбция. Толщина покрытия адсорбатом стенок пор увеличивается, что в особенно узких местах приводит к появлению объёмных плотных кластеров вследствие смыкания. Таким образом, молекулы, составлявшие полислои, постепенно начинают формировать жидкую фазу. Более того, вероятным является то, что чёткого различия между этими двумя группами молекул при этом нет. В этом случае в системе будут присутствовать молекулы с непрерывным спектром комбинационных сдвигов в диапазоне значений от 1384 см^{-1} до 1385.6 см^{-1} , характерных для полимолекулярных слоёв и жидкости соответственно.

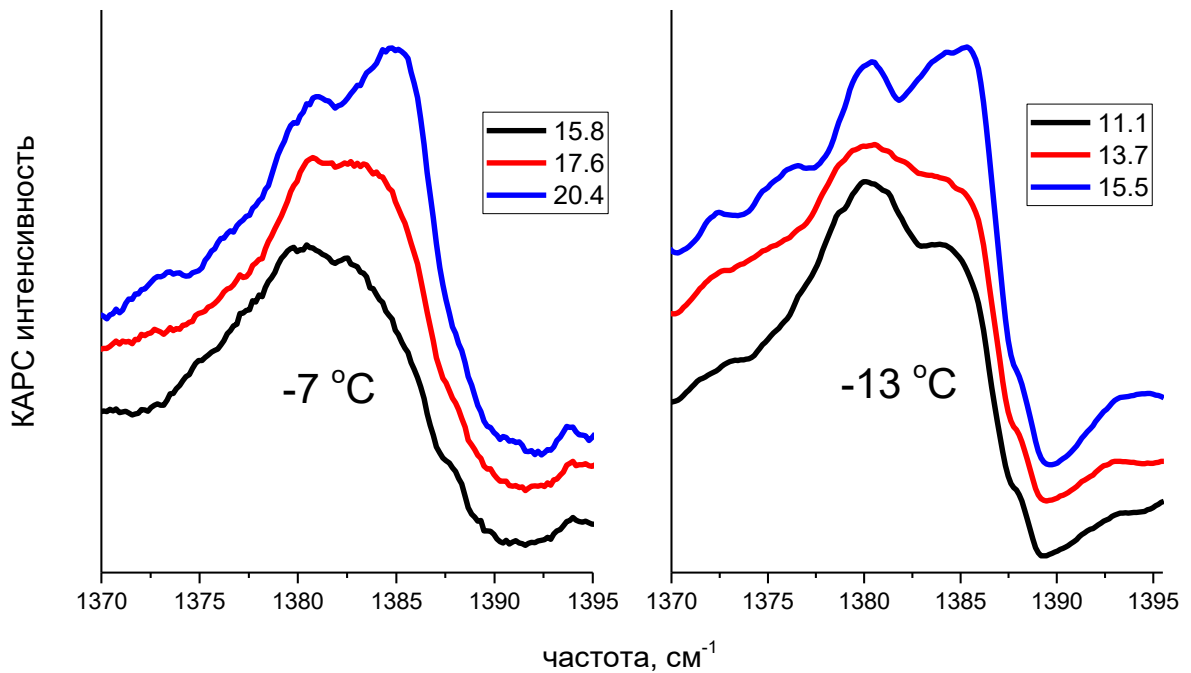


Рис. 3.8. КАРС-спектры, измеренные в диапазоне средних давлений. Давления указаны в атмосферах.

Результаты экспериментов качественно согласуются с представленным видением. Профиль КАРС-спектров в обсуждаемом диапазоне давлений указывает скорее на двухкомпонентную структуру. В измеренных спектрах наблюдаются пик на частоте $\sim 1381 \text{ см}^{-1}$, соответствующий приповерхностным молекулам, и второй, высокочастотный, пик вблизи значений $1384\div 1385 \text{ см}^{-1}$. Последний явно растёт с давлением, параллельно плавно сдвигаясь в сторону бóльших частот. (Рис. 3.8). Приведённые рассуждения указывают на то, что для подгонки спектров согласно модели (1.20) и (1.21) целесообразно использовать двухкомпонентную модель, в которой один вклад соответствует приповерхностному монослою, а второй относится к полимолекулярным слоям и жидкой фазе как к единой группе молекул. При таком рассмотрении поведение этого вклада должно наглядно отразить формирование жидкой фазы.

Соответствующий расчёт спектров был проведён для всего диапазона давлений (Рис. 3.9). При подгонке ограничения на значения частот и ширин вкладов использовались такие же, как в п. 3.2.2. Как было указано в п. 3.2.1, при низких давлениях частота высокочастотного вклада $\Omega_2^{(2)}$ равна $\sim 1384 \text{ см}^{-1}$ и соответствует полимолекулярным слоям. С ростом давления она плавно увеличивается и при давлениях ~ 20 атм для $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ и ~ 15 атм для $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ достигает $\sim 1385.6 \text{ см}^{-1}$, что соответствует значению комбинационного сдвига жидкости в свободном объёме. Такое смещение частоты в сторону жидкости, по-видимому, как раз и отражает постепенное образование жидкоподобной фазы, происходящее задолго до начала заполнения пор жидкостью по механизму капиллярной конденсации. Параллельно наблюдается тенденция сначала к увеличению ширины линии $\Gamma_2^{(2)}$ высокочастотного вклада, в результате чего она начинает заметно превышать значение, характерное для полимолекулярных слоёв, а затем к её снижению в сторону значения, характерного для жидкости в свободном объёме. Это уширение в среднем диапазоне давлений, очевидно, связано с сосуществованием в порах молекул с различными колебательными частотами, распределёнными в диапазоне от 1384 см^{-1} до 1385.6 см^{-1} . При более высоких давлениях наступает капиллярная конденсация и высокочастотный вклад соответствует жидкой фазе, частота $\Omega_2^{(2)}$ не изменяется и происходит окончательное сужение линии к характерному для жидкости значению $\sim 1.6 \text{ см}^{-1}$, что обсуждалось в п. 3.2.2. Таким образом, постепенное формирование жидкой фазы в порах можно одновременно наблюдать по поведению с давлением как частоты высокочастотного спектрального вклада, так и его ширины. То есть, анализ спектроскопических данных с использованием двухкомпонентной модели действительно позволяет наблюдать плавное формирование жидкой фазы при относительно низких давлениях, когда капиллярная конденсация ещё не имеет места.

Частота вклада монослоя $\Omega_1^{(2)}$ тоже демонстрирует некоторую тенденцию к росту с давлением вплоть до полного заполнения пор жидкостью, смещаясь от $\sim 1381 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 1383 \text{ см}^{-1}$. Это, вероятно, связано с ростом толщины покрытия пор, в результате которого окружение монослоя со стороны внутренней части поры становится всё более схожим с жидкостью. Поэтому комбинационная частота молекул приповерхностного слоя сдвигается ближе к значению в жидкости.

С другой стороны, при расчете КАРС-спектров в диапазоне средних давлений были определены основания к использованию и трёхкомпонентной модели, где вклады соответствуют приповерхностному монослою, полимолекулярным слоям и жидкой фазе. Например, возможно, что в обсуждаемом диапазоне давлений спектры полимолекулярных

слоёв и жидкости имеют вполне определённые различающиеся комбинационные частоты и при подгонке их вклады можно рассматривать как отдельные.

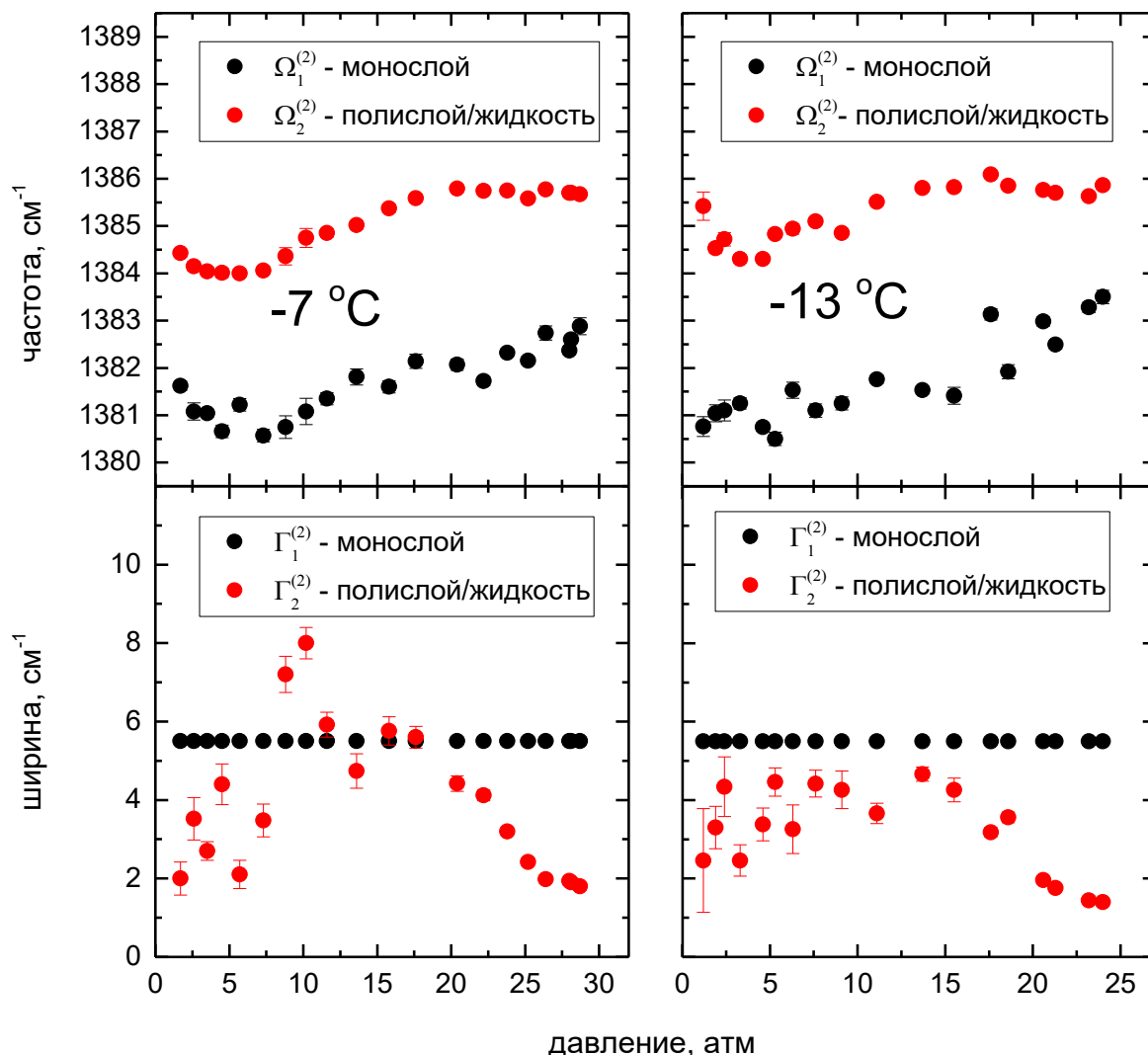


Рис. 3.9. Зависимости комбинационных сдвигов Ω и ширин Γ спектральных вкладов от давления, полученные при расчёте КАРС-спектров с использованием двух вкладов.

До давлений ~ 8 атм при $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ~ 5 атм при $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ спектры хорошо подгоняются двумя вкладками, соответствующими монослою и полислоям, с ранее найденными значениями частоты и ширины (Рис. 3.10 а,б). При бóльших давлениях подгонка только этими двумя вкладками уже не даёт удовлетворительного согласия с измеренными спектрами (Рис. 3.10 в,г). При этом согласие вполне достигается при задействовании третьего вклада, приписываемого жидкой фазе. При расчётах спектров вводились ограничения на подгоняемые значения частоты и ширины вкладов монослоя и полислоёв, указанные в п. 3.2.2. При этом предполагалось, что полислои могут опосредованно взаимодействовать с поверхностью стенок и в случае полного заполнения пор жидкостью. На этом основании, как и при самых низких давлениях, им также

приписывался отдельный спектральный вклад, обладающий характерным комбинационным сдвигом.

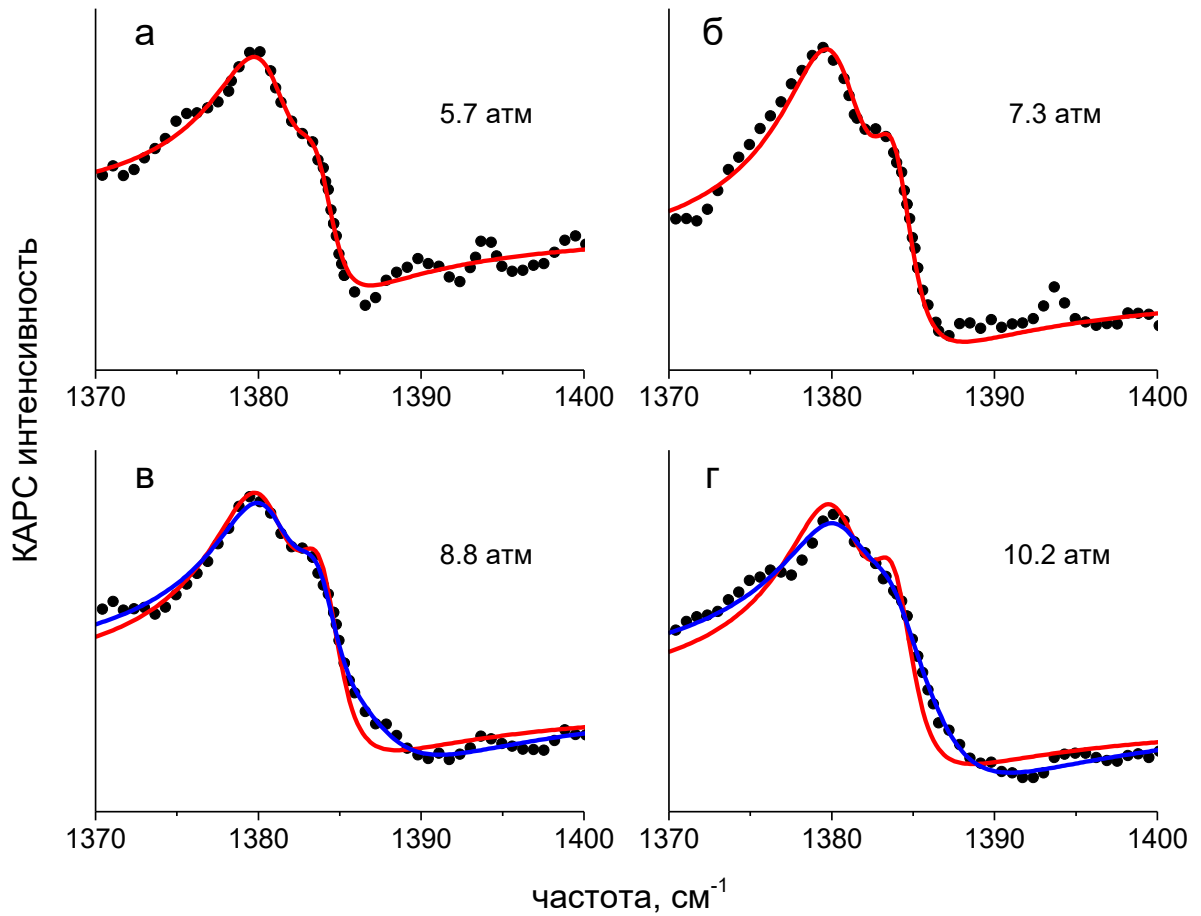


Рис. 3.10. КАРС-спектры в диапазоне низких и средних давлений при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точки – измеренный спектр, красная и синяя линии – спектры, рассчитанные по двухкомпонентной и трехкомпонентной модели соответственно.

Результаты, полученные при подгонке с использованием трёхкомпонентной модели, представлены на Рис. 3.11. В области высоких давлений, когда поры заполнены жидкостью, рассчитанные значения частот $\Omega_{\text{ж}}^{(3)}$ и ширин $\Gamma_{\text{ж}}^{(3)}$ спектра жидкой фазы хорошо соответствуют значениям, полученным при использовании двухкомпонентной модели. При меньших давлениях расчёт спектров с использованием трёх компонент даёт заметно более нерегулярное поведение частоты и ширины вклада жидкой фазы. Например, для $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ частота $\Omega_{\text{ж}}^{(3)}$ до заполнения пор жидкостью оказывается в среднем даже больше значения $\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$, характерного для жидкости, и, кроме того, демонстрирует резкие скачки. Помимо этого, ширина третьего вклада, полученная для $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ тоже ведёт себя заметно менее регулярным образом, демонстрируя значительную неопределённость. Картина поведения частот и ширин высокочастотного вклада, полученная при подгонке двухкомпонентной моделью, является заметно более регулярной и самосогласованной в диапазоне средних давлений.

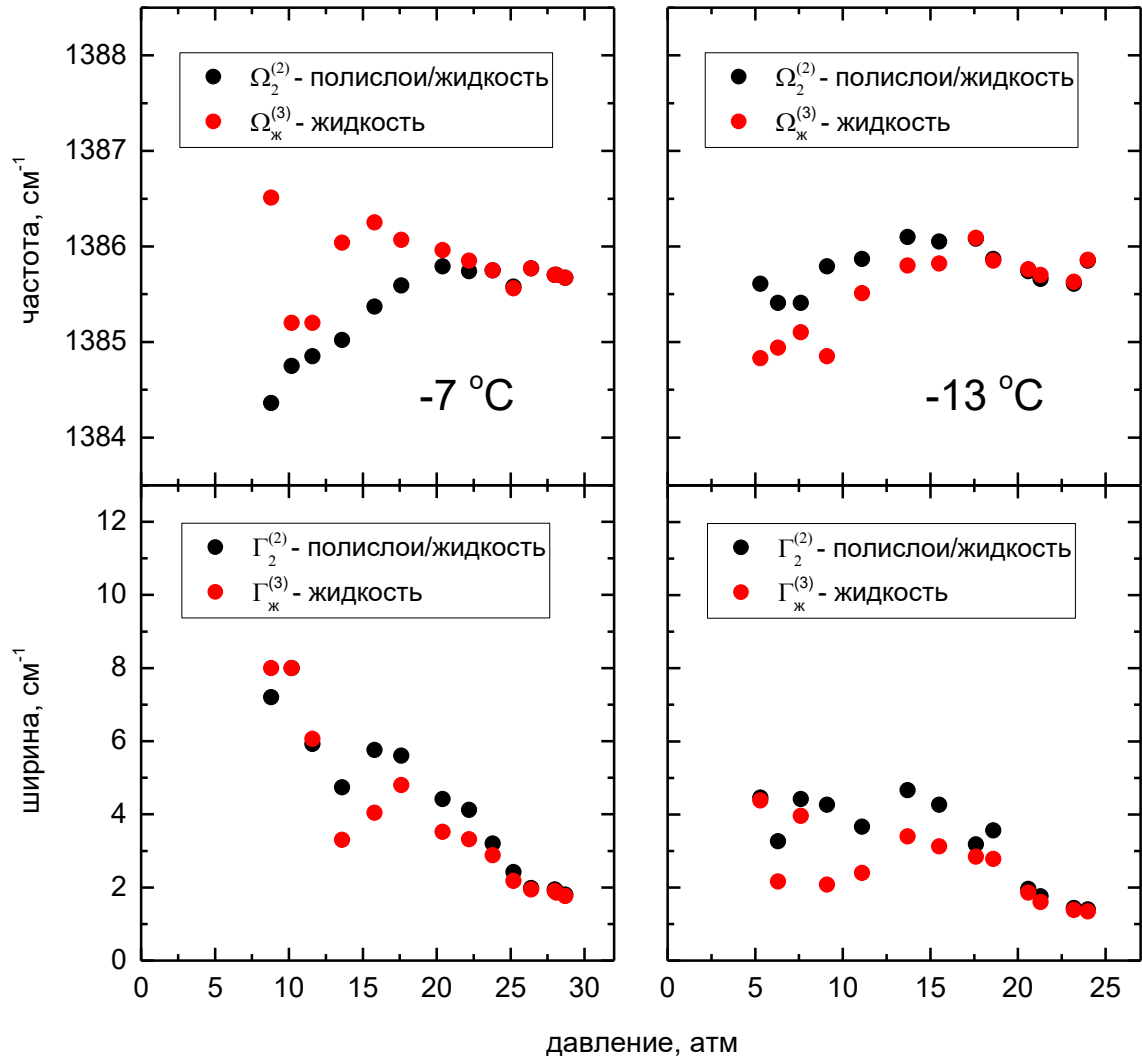


Рис. 3.11. Зависимости комбинационных сдвигов Ω и ширин Γ спектральных вкладов полислоёв и жидкости от давления, полученные при расчёте КАРС-спектров с использованием двух и трёх резонансных вкладов. Верхний индекс в скобках обозначает общее число использованных при расчёте вкладов.

Совокупность представленных результатов демонстрирует, что метод КАРС позволяет спектроскопически наблюдать переход от полимолекулярной адсорбции в порах при низких давлениях к образованию жидкой фазы при более высоких. Постепенное формирование последней отражается как в монотонном сдвиге частоты соответствующей спектральной компоненты, так в характерном изменении её ширины. Продемонстрированная возможность различать спектроскопически молекулы монослоя и полислоёв, а также полислоёв и жидкости является характерным преимуществом развиваемого диагностического подхода в сравнении с традиционными методами измерения адсорбции.

§3.3. Определение величин адсорбции сосуществующих фаз и построение изотерм адсорбции

В этом параграфе приведены результаты, посвященные построению изотерм адсорбции на основе спектроскопических данных. Расчёт КАРС-спектров позволил извлечь амплитуды резонансных вкладов. Их значения использовались для определения величин адсорбции каждой из сосуществующих в порах фаз. Для построения изотерм адсорбции парциальные величины суммировались для каждого значения давления.

3.3.1. Поведение амплитуд спектральных вкладов с давлением

Расчёт спектров проводился по модели (1.20) и (1.21) с использованием двух и трёх резонансных вкладов по соображениям, представленным в п. 3.2.2 и п. 3.2.3. При этом общий уровень КАРС-сигнала зависит от коллимированного пропускания образца, а значит, получаемые из расчётов амплитуды резонансных вкладов от него тоже зависят. Пропускание образца при адсорбции может существенно различаться при разных давлениях, особенно в области капиллярной конденсации (см. п. 2.2.3). При этом амплитуда нерезонансного фона зависит от пропускания аналогичным образом. Нерезонансный вклад обусловлен практически полностью материалом пористой матрицы, так как у двуокиси углерода он пренебрежимо мал [136, 137]. Поэтому уровень нерезонансного сигнала можно использовать в качестве референсной величины, позволяющей обойти проблему изменения с давлением коллимированного пропускания образца. Таким образом, величины адсорбции определялись по амплитудам резонансных вкладов, нормированным на амплитуду нерезонансного фона.

Учёт пропускания является принципиальным, что видно по характеру изменения как суммы амплитуд резонансных вкладов $A_{sum} = \sum_k A_k$ (Рис. 3.12.) отражающей величину адсорбции, так и амплитуды нерезонансного фона λ_{NR} с ростом давления. Значения суммы амплитуд, полученные при расчёте с использованием двух и трёх вкладов, практически неразличимы. При низких давлениях, до проявления явного вклада жидкой фазы, величина λ_{NR} почти постоянна и зависит, по-видимому, от стабильности энергий лазерных источников. В этом же диапазоне давлений величина A_{sum} увеличивается с давлением, что отражает рост величины адсорбции. В области капиллярной конденсации, ещё до полного заполнения пор жидкостью, величины λ_{NR} и A_{sum} начинают достаточно резко уменьшаться. Это наблюдается в диапазоне давлений от ~22 атм до ~25 атм при -7 °С и от ~17 атм до ~22 атм при -13 °С. В действительности же величина адсорбции с давлением растёт, следовательно, уменьшение величины A_{sum} обусловлено именно падением коллимированного пропускания. В этой области при увеличении давления образец всё сильнее рассеивал из-за неравномерного заполнения пор

жидкостью (см. п. 2.2.3), вследствие чего КАРС-сигнал уменьшался, что также отражается в величине λ_{NR} . При давлениях более ~ 27 атм при -7 °С и ~ 24 атм при -13 °С амплитуда λ_{NR} оказывается больше примерно в три раза по сравнению со значениями, полученными при низких давлениях. Это соответствует ситуации, когда поры заполнены жидкостью полностью, вследствие чего образец становится более оптически однородным. Степень однородности оказывается даже выше, чем при низких давлениях, так как показатель преломления кварцевого стекла ~ 1.5 более близок к значению ~ 1.2 [158] в жидкой двуокиси углерода, чем к ~ 1 в газовой фазе. Кроме того, в этом случае условия фазового синхронизма выполняются лучше, поскольку оптическая схема неколлинеарного сведения лучей юстировалась при полном заполнении пор жидкостью, что и выразилось в увеличении регистрируемого сигнала.

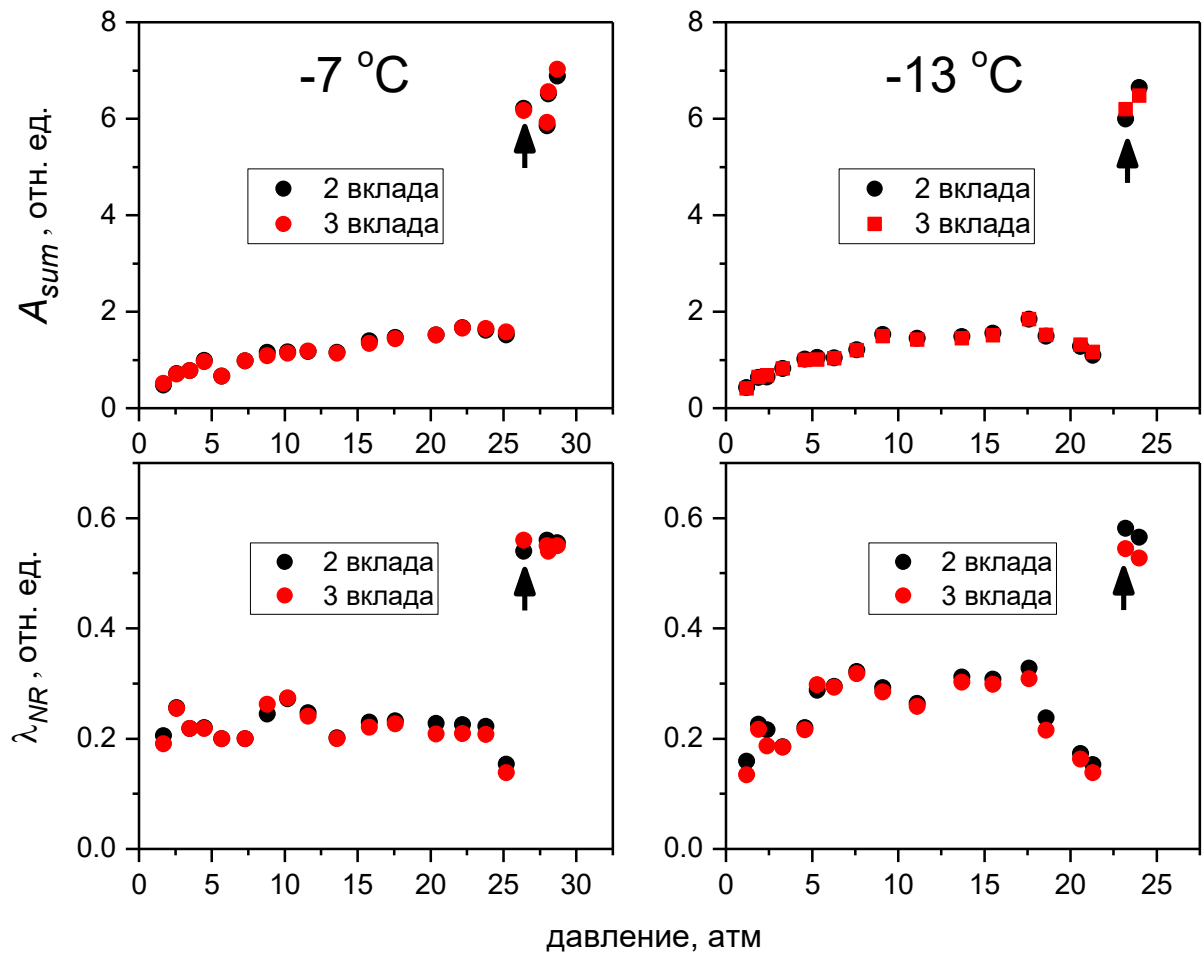


Рис. 3.12. Зависимости величины A_{sum} и амплитуды нерезонансного фона λ_{NR} от давления. Амплитуды были получены при расчёте КАРС-спектров двуокиси углерода в стекле Вайкор с использованием двух и трёх резонансных вкладов. Стрелками указаны точки, которые соответствуют окончательному полному заполнению пор жидкостью. Характерная среднеквадратичная ошибка не превышает размера точек.

На Рис. 3.13 показаны зависимости от давления амплитуд вкладов A_k , рассчитанных с использованием двух и трёх резонансных вкладов в модели (1.20) и (1.21) для двух температур. Как и величина нерезонансного фона, эти амплитуды зависят от пропускания, что наглядно проявляется в их падении при наступлении капиллярной конденсации и в последующем резком росте после заполнения всех пор жидкостью.

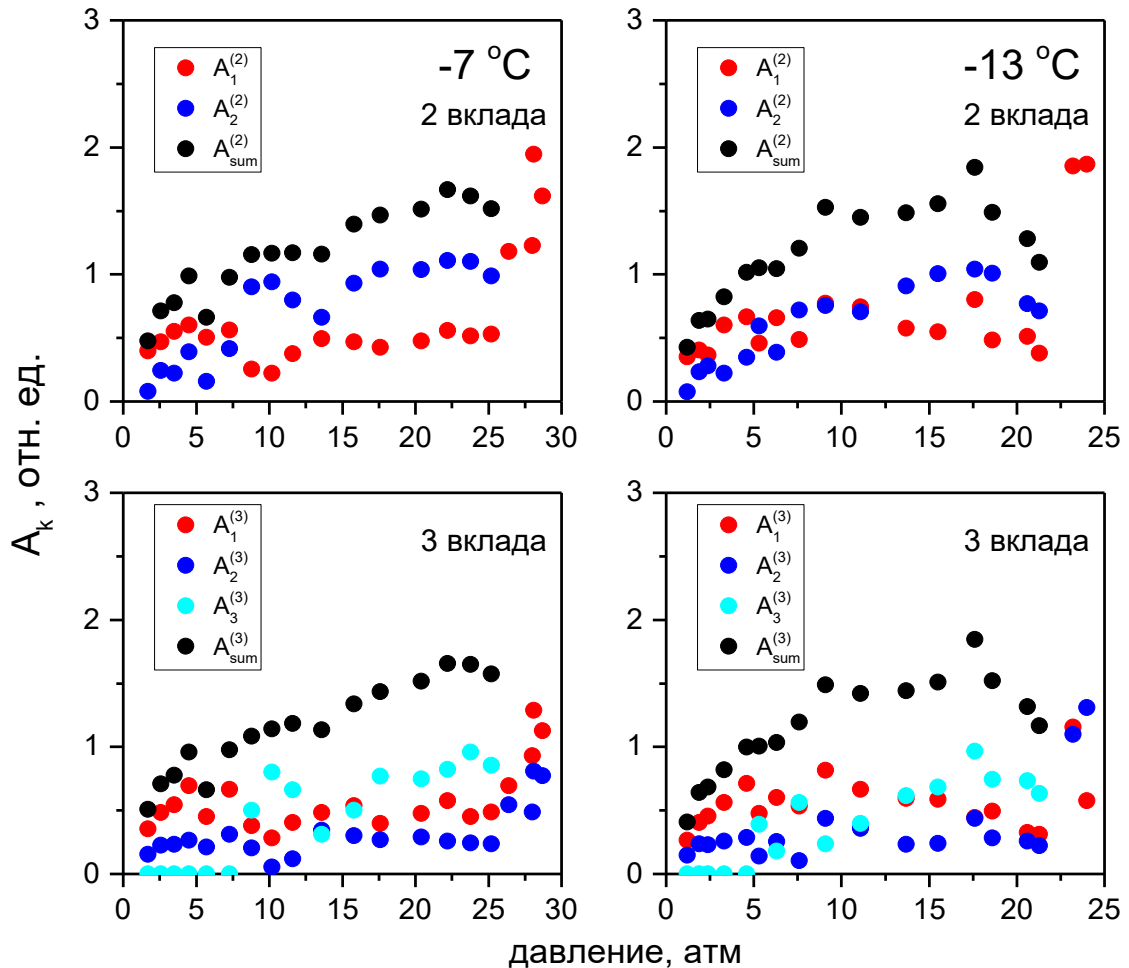


Рис. 3.13. Зависимости амплитуд резонансных вкладов от давления, полученные при расчёте КАРС-спектров двуокси углерода в стекле Вайкор с использованием двух и трёх резонансных вкладов. Верхний индекс в скобках обозначает общее число использованных при расчёте вкладов.

При подгонке обоими способами в области низких давлений амплитуда вклада приповерхностных молекул A_1 растёт с давлением до некоторого значения, которое в целом сохраняется до полного заполнения пор жидкостью. Это отражает формирование и последующее насыщение монослоя. Расчёты по двухкомпонентной модели показывают, что амплитуда второго резонансного вклада $A_2^{(2)}$ в целом увеличивается вплоть до наступления капиллярной конденсации (~ 22 атм при -7 °C и ~ 17 атм при -13 °C). Её поведение отражает образование полислоёв с последующим формированием жидкой фазы. В рамках

трёхкомпонентной модели амплитуда вклада полислоёв $A_2^{(3)}$ увеличивается с давлением, а далее в целом сохраняет своё значение до наступления капиллярной конденсации. Рост амплитуд $A_2^{(2)}$ и $A_2^{(3)}$ в области низких давлений говорит о формировании полислоёв на ранних стадиях параллельно с заполнением монослоя. Третий вклад, относящийся к жидкой фазе, проявляется не сразу, но затем в целом монотонно растёт до появления капиллярной конденсации. Это указывает на прогресс в формировании жидкой фазы задолго до проявления капиллярного эффекта. При приближении к области капиллярной конденсации каждая из амплитуд A_k демонстрируют тенденцию к уменьшению, а после заполнения пор – к резкому возрастанию в соответствии с общим поведением КАРС-сигнала, как обсуждалось в п. 3.3.1.

Зависимости рассчитанных амплитуд A_k от давления проявляют слегка нерегулярный характер, особенно в случае расчёта с использованием трёх вкладов. Это может быть связано, во-первых, с тем, что измеренные КАРС-спектры содержат некоторые искажения, упомянутые в п. 3.2.1. Во-вторых, спектральные вклады находятся достаточно близко и вследствие этого могут перекрываться, что также обуславливает разброс восстанавливаемых значений амплитуд A_k . Тем не менее, как было рассмотрено выше, величина A_{sum} при расчётах спектров с использованием как двух вкладов, так и трёх вкладов, изменяется достаточно регулярно (Рис. 3.12, Рис. 3.13), что позволяет уверенно использовать её в дальнейшем анализе.

3.3.2. Методика расчёта величин адсорбции и построение изотерм адсорбции

При расчёте парциальных величин адсорбции амплитуды резонансных вкладов A_k нормировались на амплитуду нерезонансного фона λ_{NR} для каждого измеренного спектра. Это позволило уменьшить в значительной степени проблемы, связанные с изменением коллимированного пропускания и выполнением условий фазового синхронизма при перестройке давления, а также с нестабильностью энергий лазерных источников излучения. Кроме того, поскольку величина λ_{NR} практически полностью обусловлена материалом образца, то именно отношение суммы амплитуд A_{sum} к амплитуде λ_{NR} отражает величину адсорбции, выражающую количество адсорбата на единицу массы адсорбента. Поэтому для k -го вклада её можно определить по формуле:

$$n_k = q_k \frac{A_k}{\lambda_{NR}}, \quad (3.1)$$

где q_k – коэффициент, который обратно пропорционален сечению рассеяния для k -го вклада. В предположении о том, что сечения комбинационного рассеяния резонансных вкладов молекул

из пор одинаковы, коэффициенты q_k оказываются равными. Обозначив их q , величину полной адсорбции можно выразить следующим образом:

$$n_t = \sum_k n_k = q \frac{A_{sum}}{\lambda_{NR}}. \quad (3.2)$$

Коэффициент пропорциональности q был определён из экспериментальных результатов в условиях, когда объём пор полностью заполнен жидкостью. Такому случаю соответствуют КАРС-спектры, измеренные при давлениях более 26 атм для -7 °С и 23 атм для -13 °С. Вклад жидкости в этих КАРС-спектрах ожидаемо доминирует по сравнению с вкладом приповерхностных молекул, поскольку объём приповерхностной области уступает объёму центральной области поры. При полностью заполненных жидкостью порах величину адсорбции N_l можно количественно оценить, используя значения пористости образца и плотности жидкости. Эта величина включает в себя как молекулы жидкости в кóре поры, так и молекулы на поверхности стенок. В общем случае необходимо учитывать тот факт, что плотность приповерхностного слоя отличается от плотности жидкости, заполняющей поры. Так происходит потому, что плотность упаковки молекул в монослое в значительной степени определяется их взаимодействием с поверхностью стенок. Следовательно, средняя плотность жидкости, заполняющей поры, может отличаться от плотности жидкости в свободном объёме при одних и тех же условиях. Это различие было ранее исследовано в работе [78], посвященной адсорбции двуокиси углерода в стекле Вайкор в широком диапазоне температур. В этой работе на основании анализа изотерм адсорбции, проведённого в рамках модели БЭТ, было получено значение средней площади a_m , занимаемой одной молекулой двуокиси углерода в монослое на поверхности пор. Оценка этой величины, рассчитанная по формуле (1.6) при плотности несжатой жидкой двуокиси углерода ~ 600 Амага при температуре -60 °С, оказывается примерно в 1.15 раз меньше. Это означает, при такой низкой температуре в приповерхностном слое молекулы упакованы менее плотно, чем в жидкости в свободном объёме. Величина a_m и, соответственно, удельная ёмкость монослоя не изменяется в широком диапазоне низких температур [78], в то время как плотность жидкости от температуры зависит существенно [92]. При температурах -7 °С и -13 °С плотность жидкости в свободном объёме составляет ~ 500 Амага, что меньше в 1.2 раза, чем при -60 °С. При этом значении плотности оценка величины a_m по формуле (1.6) оказывается меньше примерно в $(1.2)^{2/3} \approx 1.13$, то есть становится практически равной значению, полученному для стекла Вайкор. Следовательно, при обсуждаемых температурах можно считать, что взаимодействие жидкости с поверхностью пор не модифицирует её среднюю плотность. Тогда при полностью заполненных жидкостью порах

величину адсорбции n_t^l в единицах ммоль/г можно оценить через удельный объём пор и плотность жидкости с помощью следующей формулы:

$$n_t^l = \frac{p\rho_l}{M\rho_s}, \quad (3.3)$$

где ρ_l – плотность несжатой жидкости в свободном объёме, $\rho_s \sim 1.5$ г/см³ – плотность нанопористого образца, $p \sim 28\%$ – его пористость и $M=44$ г/моль — молярная масса двуокиси углерода. Значения ρ_l при -7 °С и -13 °С в соответствии с уравнением состояния [92] составляют ~ 0.998 г/см³ и ~ 0.967 г/см³ соответственно. С учётом выражений (3.1) и (3.2), коэффициент пропорциональности q рассчитывался по формуле:

$$q = \frac{p\rho_l}{M\rho_s} \frac{\lambda_{NR}^l}{A_{sum}^l}, \quad (3.4)$$

где A_{sum}^l и λ_{NR}^l — сумма амплитуд резонансных вкладов и амплитуда нерезонансного фона, рассчитанные в случае полностью заполненных пор жидкостью.

На основании проведённых расчётов КАРС-спектров с использованием двух и трёх резонансных вкладов значение q оказалось в среднем одинаковым для обеих температур -7 °С и -13 °С. С учётом найденного коэффициента q выражения (3.1) и (3.2) позволили на основании полученных амплитуд вкладов построить изотермы адсорбции, а также оценить парциальные величины адсорбции для каждой из фаз в порах. Полученные изотермы (Рис. 3.14) соответствуют IV типу, для которого характерно наличие сильного взаимодействия адсорбата с поверхностью пор и капиллярной конденсации. Изотермы избыточной адсорбции двуокиси углерода в стекле Вайкор ранее измерялись в широком диапазоне температур объёмным методом в работе [78,77]. На основе данных этой работы и формулы (1.1) были рассчитаны изотермы полной адсорбции при температурах 0 °С и -14.25 °С, как наиболее близких к значениям -7 °С и -13 °С. Полученные кривые приведены на Рис. 3.14 для сравнения с расчётами, проведёнными в настоящей работе на основе спектроскопических данных. Результаты демонстрируют хорошее количественное соответствие друг с другом, что указывает на адекватность разработанного спектроскопического подхода. По результатам подгонки спектров среднеквадратичное отклонение величины A_{sum} с ростом давления уменьшалась с $\sim 14\%$ до $\sim 3\%$ при полном заполнении пор жидкостью. В свою очередь, относительная погрешность коэффициента q была оценена в $\sim 9\%$, что обусловлено преимущественно погрешностями величин ρ_l и ρ_s . Итоговая относительная погрешность точек изотерм адсорбции составила порядка 10% .

Величины адсорбции, рассчитанные с использованием двух и трех спектральных вкладов, слабо отличаются между собой, что в данном случае делает выбор конкретного вида модели расчёта непринципиальным. Парциальные величины адсорбции для каждой из фаз, возникающих в порах, будут подробно рассмотрены ниже.

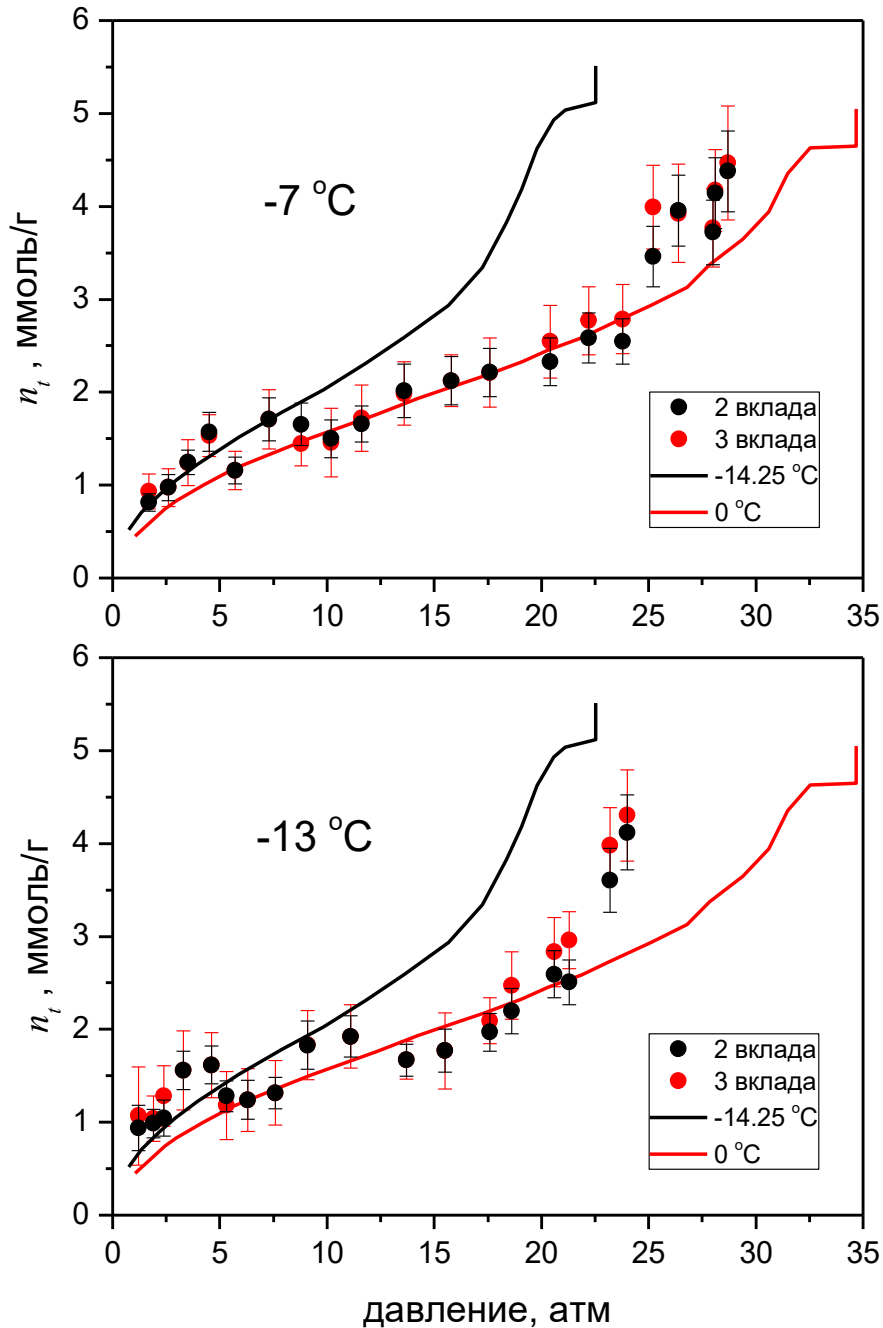


Рис. 3.14. Изотермы адсорбции двуокиси углерода в стекле Вайкор при разных температурах, полученные с помощью метода КАРС. Сплошными линиями показаны изотермы, построенные на основании данных работ [77,78].

3.3.3. Величина поверхностной адсорбции

Рассмотренный в п. 3.3.2. подход к расчёту позволяет оценить величину адсорбции приповерхностных молекул, формирующих монослой. Расчёт по формуле (3.1) даёт возможность построить её зависимость от давления, на основании которой можно, в том числе, оценить ёмкость монослоя n_m . Полученные результаты сопоставляются с результатами работы [78], посвященной изучению адсорбции двуокиси углерода в пористом стекле Вайкор.

На Рис. 3.15. а,б продемонстрировано поведение с ростом давления величины адсорбции приповерхностного слоя $n_1^{(2)}$, рассчитанной по амплитуде низкочастотного вклада в рамках двухкомпонентной модели для резонансной части (1.21) по амплитуде низкочастотного вклада. С увеличением давления она должна выходить на некоторый уровень, соответствующий ёмкости монослоя $n_m^{(2)}$. Действительно, величина $n_1^{(2)}$, определённая в результате подгонки, в широком диапазоне давлений, начиная с ~ 4 атм, выглядит не изменяющейся и составляет в среднем ~ 0.9 ммоль/г для обеих температур. При этом рассчитанная в рамках модели БЭТ ёмкость монослоя n_m для двуокиси углерода в стекле Вайкор заметно больше и составляет ~ 1.5 ммоль/г в широком диапазоне температур, и этой величины адсорбция достигает при давлении $\sim 7\div 8$ атм для -7 °С и -13 °С [78].

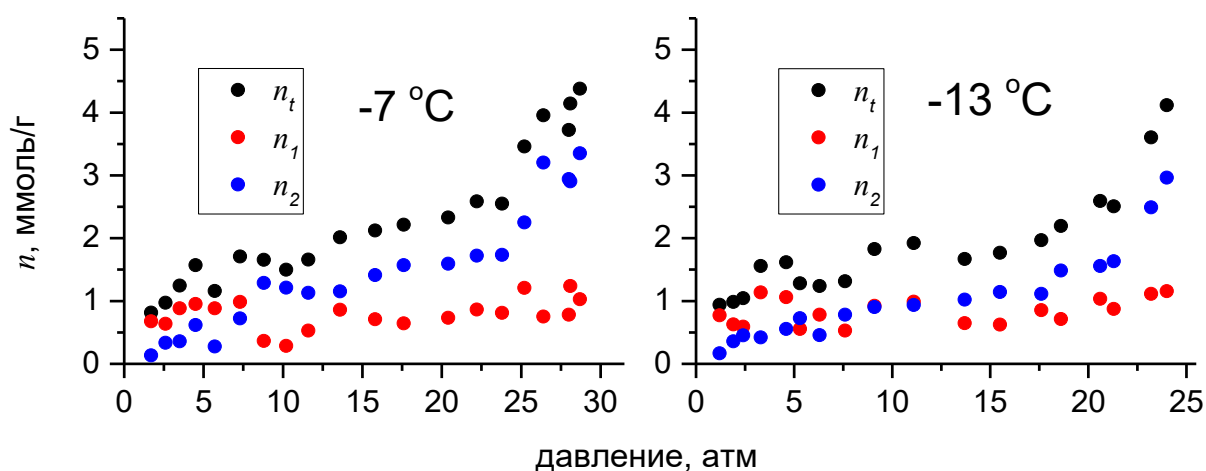


Рис. 3.15. Зависимости парциальных величин адсорбции от давления, полученные в рамках расчёта спектров с использованием двух вкладов.

Завышенное значение величины n_m по сравнению с $n_m^{(2)}$ можно объяснить следующим образом. В модели БЭТ рассматривается адсорбция на ровной плоской поверхности. В реальности у твёрдых пористых тел поверхность пор зачастую неоднородна, что выражается в наличии мелких геометрических дефектов или узких пор. Эти области характеризуются большой кривизной поверхности масштаба единиц или долей нанометров. В таких местах упаковка молекул более плотная по сравнению с плоской поверхностью при тех же условиях.

Поэтому, когда на относительно плоских поверхностях покрытие является монослойным, в упомянутых специфических местах адсорбируется больше молекул. Эта группа молекул при измерениях объёмным методом естественным образом приписывается к составу монослойного покрытия. Это, вероятно, и приводит к завышению извлекаемых значений емкости n_m . В то же время о завышении значения величины n_m может говорить и значение энергетической константы C , рассчитываемой при определении n_m в рамках модели БЭТ. В работе [78] при данных температурах константа C составила ~ 13 , что может говорить о наличии полимолекулярной адсорбции ещё до заполнения монослоя (см. п. 1.1.2). Следовательно, соответствующая величина адсорбции $n_2^{(2)}$ действительно может количественно отражать зарождение и формирование полислоёв при низких давлениях. При этом полная величина адсорбции $n_t^{(2)}$, равная сумме $n_1^{(2)}$ и $n_2^{(2)}$, при давлении $\sim 7\div 8$ атм для обеих температур, оказывается равной ~ 1.4 ммоль/г, что прекрасно согласуется со значением n_m , которое было получено в работе [78] как раз при тех же давлениях. Таким образом, значения величины поверхностной адсорбции, определяемые традиционно применяемым в таких случаях объёмным методом и с помощью спектроскопического подхода, развитого в настоящей работе, оказываются практически одинаковыми. При этом спектроскопический подход демонстрирует качественно большую информативность, поскольку позволяет различить в поверхностном адсорбате две группы молекул по частоте колебательных спектров.

Как уже отмечалось в п. 3.3.2, зависимости от давления восстановленных амплитуд вкладов носят несколько нерегулярный характер, что связано с искажением профиля спектров и перекрытием вкладов. Для рассчитываемых из амплитуд величин $n_1^{(2)}$ характерны те же проблемы. Тем не менее, полученные зависимости величины полной адсорбции $n_t^{(2)}$ от давления, демонстрируют вполне регулярную картину поведения, которая количественно согласуется с результатами работы [78].

3.3.4. Заполнение пор жидкой фазой

Как было показано в п. 3.2.2, в области давлений капиллярной конденсации происходит сужение спектральной линии жидкости в порах. Из общих соображений оно было интерпретировано как последовательное заполнение жидкостью пор всё большего диаметра. Подход к расчёту величины адсорбции, описанный в п. 3.3.3, позволяет подойти к этому вопросу и с другой стороны. Именно, рост жидкой фазы в порах можно проследить по нарастанию величины $n_{ж}$.

Величины $n_{\text{ж}}$ были рассчитаны по формуле (3.1) для области давлений капиллярной конденсации – для давлений более ~ 20 атм при -7 °C и ~ 15 атм при -13 °C (Рис. 3.16). Как и ожидалось, величина $n_{\text{ж}}$ растёт с давлением. Значения $n_{\text{ж}}^{(2)}$ и $n_{\text{ж}}^{(3)}$, полученные при расчётах с использованием двух и трёх резонансных вкладов, практически не отличаются. Наиболее интенсивный рост величины $n_{\text{ж}}$, как и наблюдаемое ранее резкое сужение линии, происходит в области давлений, соответствующих условиям капиллярной конденсации для характерных для данного образца пор радиуса $2 \div 3$ нм (п. 3.2.2). При давлении ~ 26 атм при -7 °C и ~ 23 атм при -13 °C величина $n_{\text{ж}}$ достигает значения ~ 3 ммоль/г и далее оно практически не меняется. Это соответствует ситуации, когда поры уже полностью заполнены жидкой фазой. Ровно в этом же диапазоне давлений ширина вклада жидкой фазы становится равной значению для жидкости в свободном объёме.

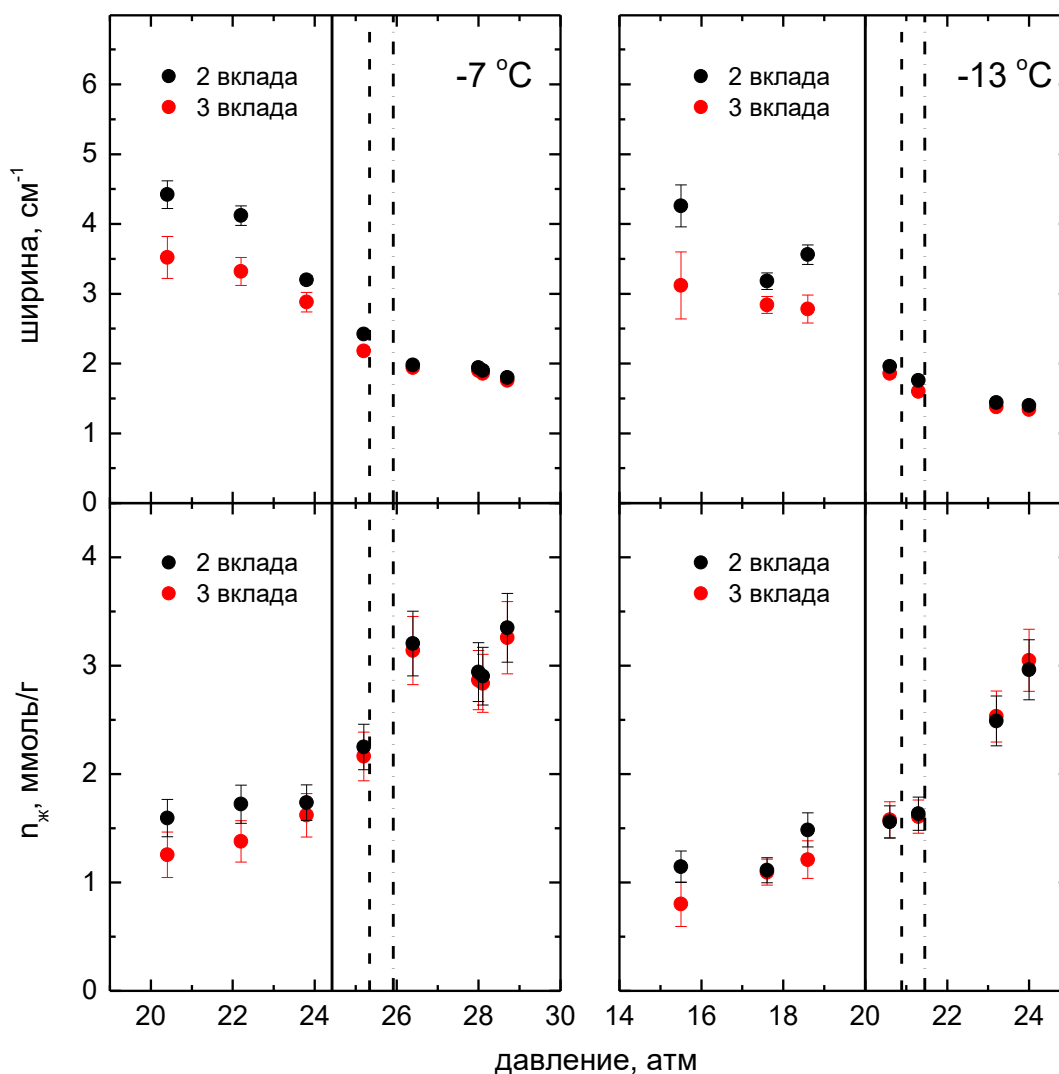


Рис. 3.16. Зависимость ширины спектрального вклада жидкой фазы и её величины адсорбции от давления. Для каждой температуры вертикальные линии соответствуют давлениям капиллярной конденсации, рассчитанные по формуле (1.10) для среднего радиуса пор 2 нм (сплошная линия), 2.5 нм (штриховая) и 3 нм (штрихпунктирная).

Таким образом, КАРС-диагностика капиллярной конденсации в мезопорах может быть проведена не только по спектральной ширине вклада жидкости, но и по его амплитуде. При этом по значениям давлений, при которых происходит относительно резкое изменение ширины линии и амплитуды вклада жидкости, может быть проведена оценка среднего размера пор.

§3.4. Оценка среднего размера пор

В этом параграфе приведены результаты оценки размера пор образца Вайкор на основании соотношения амплитуд спектральных вкладов жидкости и приповерхностного слоя.

Обладая априорным знанием морфологии пор, их средний размер можно определить из соотношения объёма пор и площади их поверхности. В приближении цилиндрической формы пор их средний радиус r_p можно оценить по формуле

$$r_p = \frac{2V}{S}, \quad (3.5)$$

где V – суммарный объём пор, S – площадь поверхности пор. Хотя эта формула не учитывает такие особенности реальных пористых систем, как взаимосвязность пор, неоднородность распределения пор по размеру и отклонение пор от цилиндрической формы, она в большинстве случаев позволяет получить приемлемую оценку радиуса пор, в частности в стекле Вайкор [168]. На практике объём пор V можно определить, измерив объём жидкой фазы в случае, когда поры полностью ею заполнены. Поэтому для расчётов использовались КАРС-спектры двуокиси углерода, измеренные при самых высоких давлениях, когда вклад жидкости уже не растёт с давлением. Сравнение расчётных спектров с экспериментальными показывает наличие второго, минорного вклада, обусловленного, очевидно, приповерхностным монослоем (Рис. 3.17). Его частота оказывается $\sim 1383 \text{ см}^{-1}$.

Возможность различить два вклада позволяет сопоставить долю молекул в кóре поры и в монослое. Объём пор V можно выразить следующим образом:

$$V = V_{\text{п}} + V_{\text{к}}, \quad (3.6)$$

где $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{к}}$ – объёмы, занимаемые жидкой фазой в приповерхностном слое и в кóре поры соответственно. Площадь поверхности пор в первом приближении может быть определена как отношение объёма $V_{\text{п}}$ к толщине монослоя t :

$$S = \frac{V_{\text{п}}}{t}. \quad (3.7)$$

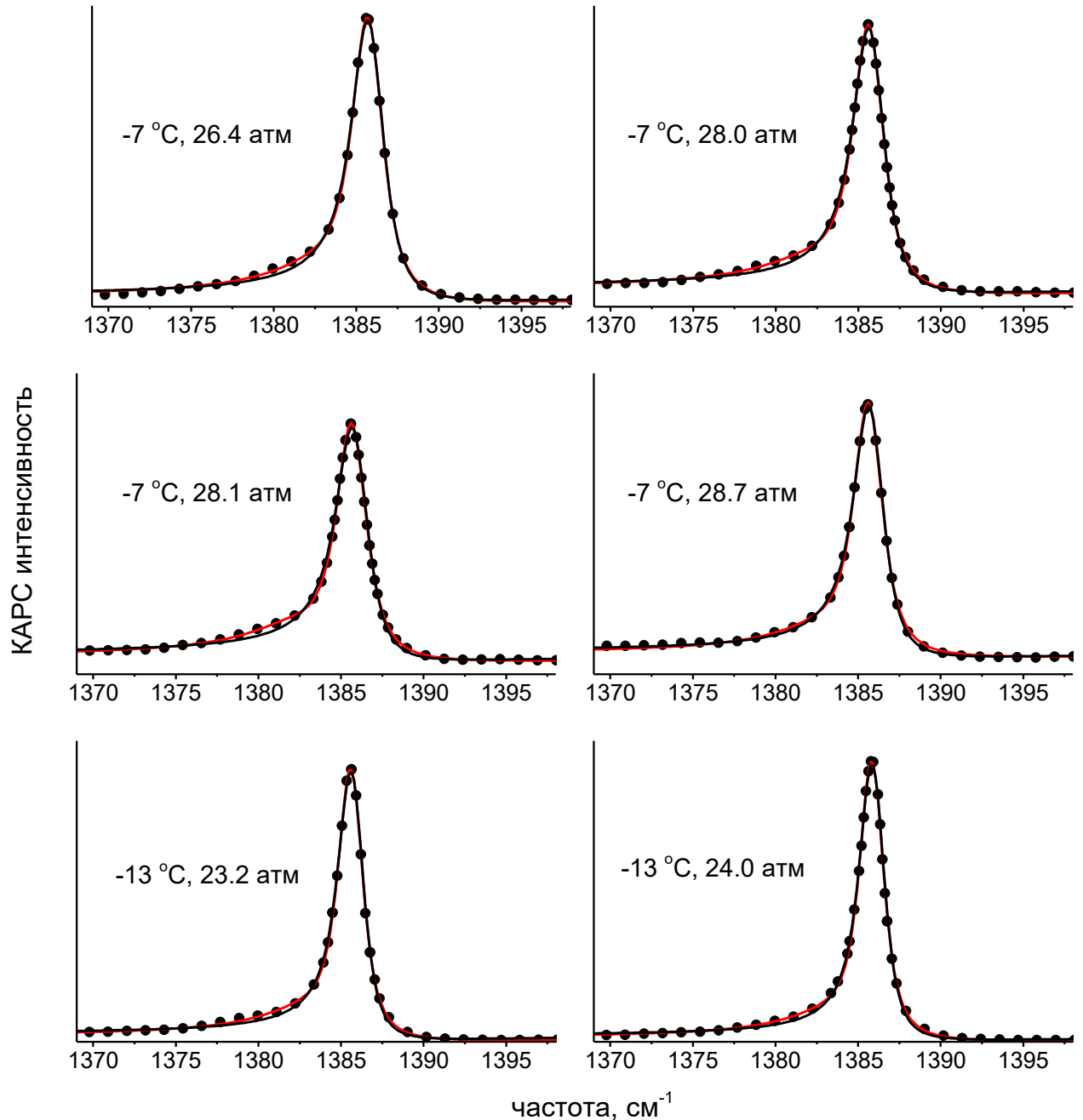


Рис. 3.17. КАРС-спектры двуокиси углерода в порах образца Вайкор при полностью заполненных порах жидкостью. Расчётные спектры были получены с использованием одного (чёрная линия) и двух (красная линия) резонансных вкладов.

Как ранее было показано, при рассматриваемых температурах молекулы жидкости в кóре поры и приповерхностном слое упакованы с практически неразличимой локальной плотностью (п. 3.3.2). Поэтому отношение объёмов двух фаз может быть выражено как отношение соответствующих величин адсорбции:

$$\frac{V_{\Pi}}{V_{\text{K}}} = \frac{n_{\Pi}}{n_{\text{K}}} . \quad (3.8)$$

В то же время амплитуды A_K и A_{Π} соответствующих спектральных вкладов пропорциональны величинам адсорбции n_K и n_{Π} (п. 3.3.2). Тогда в предположении, что сечения рассеяния спектральных вкладов одинаковы, отношение величин адсорбции двух фаз можно принять равным отношению амплитуд A_{Π} и A_K :

$$\frac{n_{\Pi}}{n_K} = \frac{A_{\Pi}}{A_K}. \quad (3.9)$$

С учётом выражений (3.6), (3.7), (3.8) и (3.9) формула (3.5) для вычисления радиуса пор преобразуется в следующий вид:

$$r = 2t \left(1 + \frac{A_K}{A_{\Pi}} \right). \quad (3.10)$$

Формула (3.10) даёт возможность оценить радиус пор на основании соотношения амплитуд спектральных вкладов. Амплитуды A_{Π} и A_K были определены при подгонке КАРС-спектров, измеренных при полностью заполненных жидкостью порах. Следует отметить, что при высоких давлениях в КАРС-спектрах вклад приповерхностного слоя слабый и не имеет явно выраженного пика по сравнению с вкладом жидкости, что, соответственно, затрудняет достоверное определение частоты Ω_{Π} , ширины Γ_{Π} и амплитуды A_{Π} . Поэтому подгонка спектров была проведена в рамках двухкомпонентной модели, упомянутой в п. 3.2.2. Ширина вклада приповерхностного слоя Γ_{Π} подбиралась вблизи значения 5.5 см^{-1} с вариацией $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$, что соответствует ранее полученной величине при низких давлениях. Частота Γ_{Π} подгонялась в диапазоне от 1380 см^{-1} до 1383.5 см^{-1} , поскольку он характерен для монослоя. На Рис. 3.17 продемонстрированы полученные подгоночные спектры, которые хорошо соответствуют измеренным. В таблице 3.2 приведены значения подгоночных параметров и радиуса пор r , рассчитанного по формуле (3.10) для каждого из спектров, измеренных при полном заполнении пор жидкой фазой. Погрешность подгоночных параметров Ω_K и Γ_K оказалась довольно малой, поэтому в таблице 3.2. их значения опущены. В соответствии с правилами расчёта ошибок косвенных величин [169] погрешность величины радиуса δ_r определялась по формуле:

$$\delta_r = r \sqrt{\left(\frac{\delta_{A_{\Pi}}}{A_{\Pi}}\right)^2 + \frac{(\delta_{A_K}^2 + \delta_{A_{\Pi}}^2)}{(A_K + A_{\Pi})^2} + \left(\frac{\delta_t}{t}\right)^2}, \quad (3.11)$$

где $\delta_{A_{\Pi}}$ и δ_{A_K} – погрешности амплитуд вклада приповерхностного слоя и жидкой фазы в коре поры, δ_t – погрешность оценки толщины монослоя. При вычислениях величин r и δ_r было взято значение $t=0.4 \text{ нм}$ [51] и $\delta_t=0.05 \text{ нм}$.

Определённая по нескольким спектрам средняя величина радиуса пор \bar{r} оказалась равна 3.0 нм, что сопоставимо со значением $r_0 = 2$ нм, характерным для образца Вайкор. Различие может быть обусловлено следующими возможными причинами. В основе большинства методов определения размера мезопор лежит уравнение Кельвина, описывающее капиллярную конденсацию. Его применение предполагает в частности, что жидкость несжимаема, газ идеальный, а поверхностное натяжение жидкой фазы не зависит от радиуса пор. Для малых мезопор и микропор это не является справедливым [170]. Более того, как было показано в работах [171-173], эти методы дают заниженное на $\sim 20\div 30\%$ значение радиуса пор в случае мезопор радиусом < 10 нм.

Таблица 3.2. Спектральные характеристики вкладов и оценка радиуса пор

$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{атм}$	$\Omega_k, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_k, \text{см}^{-1}$	$\Omega_n, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_n, \text{см}^{-1}$	$r, \text{нм}$
-7	26.4	1385.77	1.98	1382.8 ± 0.2	5.5 ± 0.6	4.1 ± 1.0
-7	28.0	1385.7	1.94	1382.4 ± 0.1	5.5 ± 0.4	3.6 ± 0.8
-7	28.1	1385.7	1.9	1382.6 ± 0.1	5.5 ± 0.2	2.7 ± 0.5
-7	28.7	1385.68	1.8	1382.9 ± 0.2	5.5 ± 0.6	3.5 ± 0.9
-13	23.2	1385.63	1.44	1383.2 ± 0.1	5.5 ± 0.4	2.7 ± 0.6
-13	24.0	1385.86	1.4	1383.5 ± 0.2	5.5 ± 0.5	2.8 ± 0.7

В свою очередь, значение \bar{r} может быть завышенным ввиду нескольких факторов. Во-первых, используемый в расчётах высокочастотный вклад и, следовательно, амплитуда A_k могут быть обусловлены жидкой фазой, находящейся не только в кóре поры, но и в геометрических дефектах поверхности пор. Это приводит к тому, что формула (3.10) даёт завышенное значение радиуса. Во-вторых, значение \bar{r} было получено в предположении об одинаковых сечениях рассеяния молекул жидкости и поверхностного адсорбата. Если их сечения различаются, то это также может повлиять на оценку \bar{r} . В первом приближении амплитуда A_i для каждой фазы пропорциональна произведению $N_i \cdot \sigma_i$ [34], где σ_i – полное сечение рассеяния, N_i – число молекул фазы в единице объёма пористого образца, пропорциональное величине адсорбции n_i соответствующей фазы. Тогда можно получить следующую формулу для оценки радиуса пор:

$$r = 2t \left(1 + \frac{A_k \sigma_{\Pi}}{A_{\Pi} \sigma_k} \right), \quad (3.12)$$

где σ_{Π} и σ_k – полные сечения рассеяния молекул жидкой фазы на поверхности поры и в её центре соответственно. Формула (3.12) позволяет увидеть насколько сильно влияет различие сечений σ_{Π} и σ_k на оценку радиуса пор. Например, уменьшение σ_{Π} на ~30% приводит к значению $\bar{r} \approx 2.5$ нм, а на ~80% – $\bar{r} \approx 2$ нм. Ввиду вышеприведённых рассуждений различие между полученной оценкой 3 нм и ожидаемым характерным для Вайкор значением 2 нм может считаться приемлемым.

Качественный анализ применимости формулы (3.10) для оценки радиуса пор других размеров может быть проведён на основе простых рассуждений. Нижний предел применимости примерно соответствует значению 1 нм, которое является граничным между мезопорами и микропорами. Действительно, размер микропор по порядку величины сравним с размером адсорбируемых молекул и характерным расстоянием между ними. Соответственно, эти молекулы испытывают сильное влияние поверхности стенок во всём пространстве внутри микропоры. Поэтому в микропорах трудно говорить об образовании приповерхностного слоя и, тем более, жидкой фазы, что необходимо для использования формулы (3.10). Верхний предел может быть оценён из условия различимости вклада приповерхностных молекул в спектрах при полностью заполненных жидкостью порах. Для такой оценки был сгенерирован набор модельных спектров, содержащих два резонансных вклада – жидкости и приповерхностных слоев. Частоты и ширины этих вкладов, а также амплитуды вклада жидкости A_k и нерезонансного фона λ_{NR} были зафиксированы на уровне ранее полученных из эксперимента значений, в то время как амплитуда вклада приповерхностных молекул A_{Π} варьировалась. Далее проводилась подгонка этих спектров однокомпонентной моделью, в которой частота резонансной компоненты соответствовала частоте жидкости. Результаты этой аппроксимации показали, что модельные и подгоночные спектры отличаются незначительно, если амплитуда A_k более чем десятикратно превышает амплитуду A_{Π} . В данном случае критерий незначительности определялся погрешностью точек на экспериментальных спектрах. В соответствии с формулой (3.10) верхняя граница радиуса пор составляет порядка 10 нм. Таким образом, представленный подход должен быть адекватным для пор радиусом несколько нанометров или чуть более, что соответствует малым мезопорам.

Краткие итоги главы 3

1. Представленные результаты показали, что первый поверхностно-адсорбированный слой, полимолекулярные слои и жидкая фаза двуокиси углерода, заключенной в порах мезопористого стекла, могут быть идентифицированы по частоте колебательного перехода. Проведённый анализ КАРС-спектров позволил определить комбинационные сдвиги и ширины спектров высокочастотной компоненты Q-ветви фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода для первого адсорбированного слоя, полимолекулярных слоёв и жидкой фазы (Рис. 3.18).
2. Показано, что развитая спектроскопическая методика даёт возможность определять парциальные величины адсорбции сосуществующих фаз двуокиси углерода в порах. Нормировка амплитуд резонансных вкладов на амплитуду нерезонансного фона сигнала позволяет осуществлять количественный анализ несмотря на изменения общего уровня сигнала КАРС с давлением, обусловленные изменением оптической неоднородности образца.
3. Получена оценка величины ёмкости приповерхностного монослоя на основе спектроскопических данных для двуокиси углерода в мезопористом стекле.
4. Заполнение объёма пор жидкой двуокисью углерода по механизму капиллярной конденсации может быть диагностировано одновременно по характерному росту адсорбции и сужению спектра на частоте жидкости.
5. Продемонстрирована возможность порометрии на основе спектроскопических данных двуокиси углерода в мезопорах. Количественная оценка диаметра цилиндрических пор стекла находится в приемлемом согласии с паспортным значением.

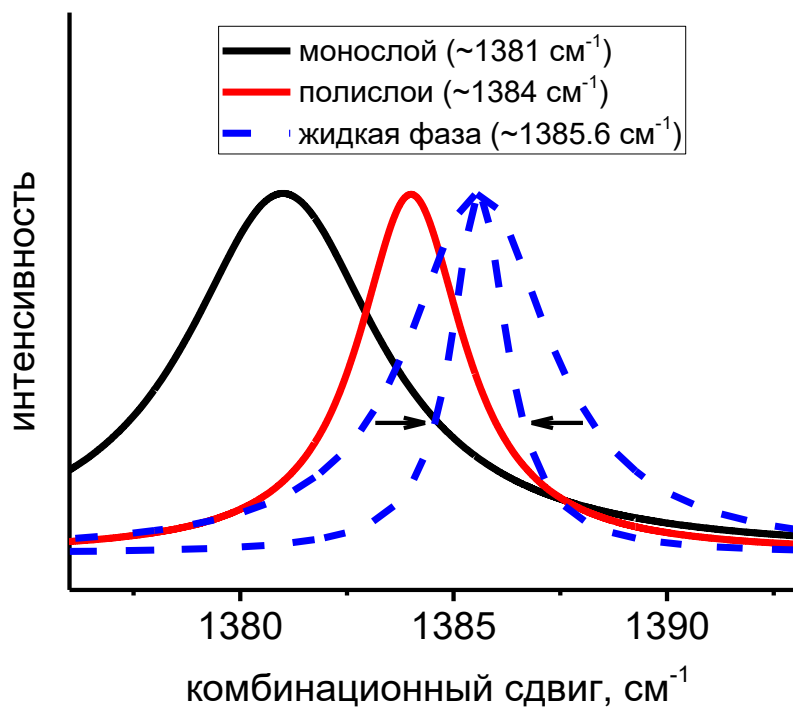


Рис. 3.18. Спектральные вклады различных фаз двуокиси углерода, адсорбированной в стекле Вайкор. Спектральные линии построены в соответствии с формулой (1.22) и нормированы на максимальное значение. Стрелки указывают на наблюдаемое сужение спектра жидкой фазы при увеличении давления.

Глава 4. КАРС-диагностика сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах вблизи критической точки

В данной главе представлены результаты исследования с помощью КАРС-спектроскопии в мезопористых стёклах с диаметром пор 4 и 7 нм адсорбции сверхкритической двуокиси углерода. Измерения спектров проводились при изохорическом нагреве в диапазоне температур от 30 °С до 70 °С. Спектроскопические данные использовались для определения плотности сверхкритической двуокиси углерода, заполняющей поры. Приведённые результаты опубликованы в работах [166,174].

§4.1. Поведение КАРС-спектров при изохорическом нагревании вблизи критической температуры

Измерения начинались с температуры 30 °С, которая является субкритической для двуокиси углерода в свободном объёме. При этом эта температура является сверхкритической в условиях мезопор для обоих образцов согласно результатам работы [107]. Именно, значение критической температуры двуокиси углерода в порах диаметром ~4 нм и ~6 нм для силикатных адсорбентов оказалось ~0 °С и ~20 °С соответственно. Таким образом, диапазон температур от 30 °С до 70 °С соответствовал сверхкритическому состоянию двуокиси углерода в обоих мезопористых образцах. Перед измерениями спектров начальное давление двуокиси углерода в кювете с образцом при 30 °С было установлено 71.4 атм. Это соответствовало жидкой двуокиси углерода в свободном объёме с плотностью ~310 Амага (в соответствии с уравнением состояния [92]), что заметно выше значения критической плотности 238 Амага. После этого кювета закрывалась и оставалась закрытой в течение всего эксперимента. Таким образом, при температурах выше критической (~31 °С) двуокись углерода в кювете за пределами образца становилась сверхкритической.

Измерения спектров проводились с использованием неколлинеарной схемы сведения лучей, что позволило практически исключить сигнал из свободного объёма. КАРС-спектры двуокиси углерода в мезопорах, измеренные при изохорическом нагревании (Рис. 4.1), содержат одиночный пик на частоте ~1385.5 см⁻¹, форма которого существенно не изменяется с температурой. Этот пик главным образом обусловлен сверхкритической двуокисью углерода, заполняющей объём пор. Незначительная асимметрия интенсивного пика вызвана наличием вклада приповерхностных молекул, сдвинутого в низкочастотную область, и нерезонансного

фона, обусловленного в основном материалом пористого образца. Было установлено, что с ростом температуры максимум КАРС-спектра сдвигается в область бóльших частот.

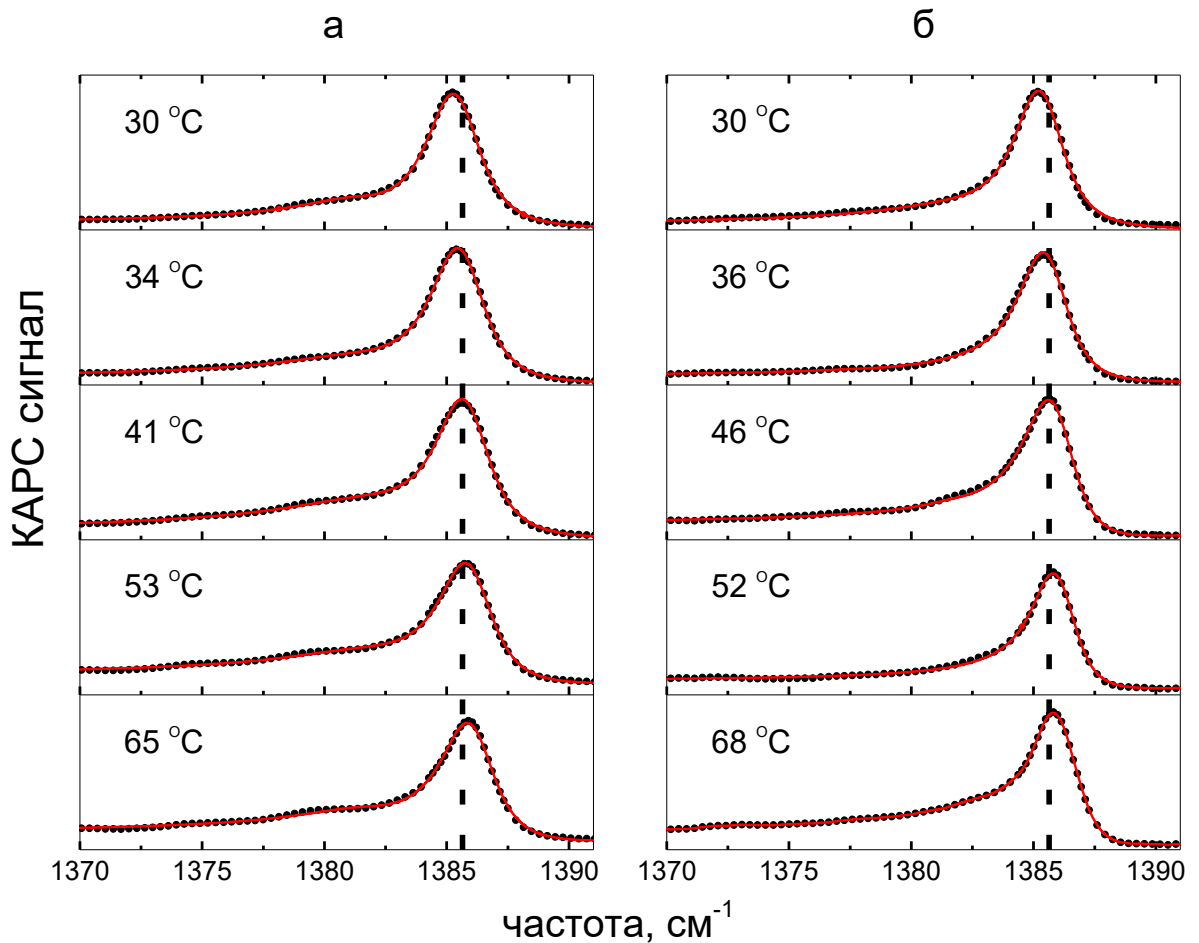


Рис. 4.1. КАРС-спектры (точки), измеренные при изохорическом нагревании сверхкритической двуокиси углерода в порах диаметром 4 нм (а) и 7 нм (б) и расчётные спектры (красные линии), полученные с помощью двухкомпонентной модели для резонансной части (1.21). Температура указана для каждого спектра.

Как показали ранее проведённые исследования двуокиси углерода в свободном объёме [136,137], синий сдвиг спектра связан с уменьшением плотности как в жидкости, так и в СКФ. Таким образом, поведение КАРС-спектров указывает на то, что удаление от критической температуры при изохорическом нагреве приводит к снижению средней плотности СКФ в порах. Это согласуется и с результатами других работ [105-109], которые обсуждались в п. 1.2.2. Именно, при приближении к критической температуре сверху величина избыточной адсорбции и, соответственно, плотность среды в порах растут при одной и той же плотности в свободном объёме окружающем образец. С удалением от критического значения в сторону бóльших температур плотность в порах уменьшается, стремясь к значению в свободном объёме. Здесь следует отметить, что в текущей реализации эксперимента уменьшение плотности СКФ в

порах должно приводить к некоторому росту плотности вне образца. Однако этот рост можно считать несущественным, поскольку объём пор каждого из образцов не превышал значения $\sim 0.1 \text{ см}^3$, что гораздо меньше значения $\sim 1.4 \text{ см}^3$ рабочего объёма кюветы за вычетом объёма пористой системы образцов (см. п. 2.1.1 и п. 2.2.1). Важно также упомянуть, что, как показали исследования адсорбции сверхкритической двуокиси углерода в порах стекла Вайкор методом малоуглового рассеяния нейтронов [175], объём пор, включая приповерхностную область, в широком диапазоне плотностей заполняется однородно, то есть с одинаковым значением локальной плотности.

§4.2. Связь комбинационного сдвига с плотностью

Как ранее обсуждалось в пункте 1.3.3, в первом приближении комбинационный сдвиг в жидкой и сверхкритической двуокиси углерода вблизи критической температуры линейно зависит от её плотности. Однако существующие экспериментальные данные о сдвиге не охватывали интересующий диапазон сверхкритических температур. Поэтому для проверки возможности использования комбинационного сдвига как индикатора плотности было проведено несколько дополнительных измерений.

В первую очередь были проведены измерения КАРС-спектров сверхкритической двуокиси углерода в свободном объёме при изохорическом нагревании и изотермической сжатии (Рис. 4.2). Анализ полученных спектров показал две важные особенности. Во-первых, пик СКФ с плотностью $\sim 310 \text{ Амага}$ не сдвигается при изохорическом нагревании. Следовательно, спектральный сдвиг, наблюдаемый в условиях нанометровых ограничений, не связан непосредственно с изменением температуры СКФ. Во-вторых, изотермическая компрессия сверхкритической двуокиси углерода в свободном объёме сопровождается заметным сдвигом КАРС-спектра в низкочастотную область. При этом зависимости комбинационного сдвига от плотности в первом приближении близки к линейным для разных сверхкритических температур в исследуемом диапазоне (Рис. 4.3). Их аппроксимация линейной функцией вида (1.26) приводит к значению коэффициента сдвига δ_c порядка $-(4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$, что хорошо согласуется с результатами работ [136-139].

Другой набор КАРС-спектров был получен при изотермической компрессии двуокиси углерода в мезопорах при температуре $24 \text{ }^\circ\text{C}$, что ниже критического значения в свободном объёме. Результаты наглядно показывают, что спектр сдвигается в сторону меньших частот с увеличением давления и, как следствие, плотности (Рис. 4.4). В целом, комбинационный сдвиг двуокиси углерода в условиях нанометровых ограничений демонстрирует линейную зависимость с изменением плотности, как и в свободном объёме (Рис. 4.3).

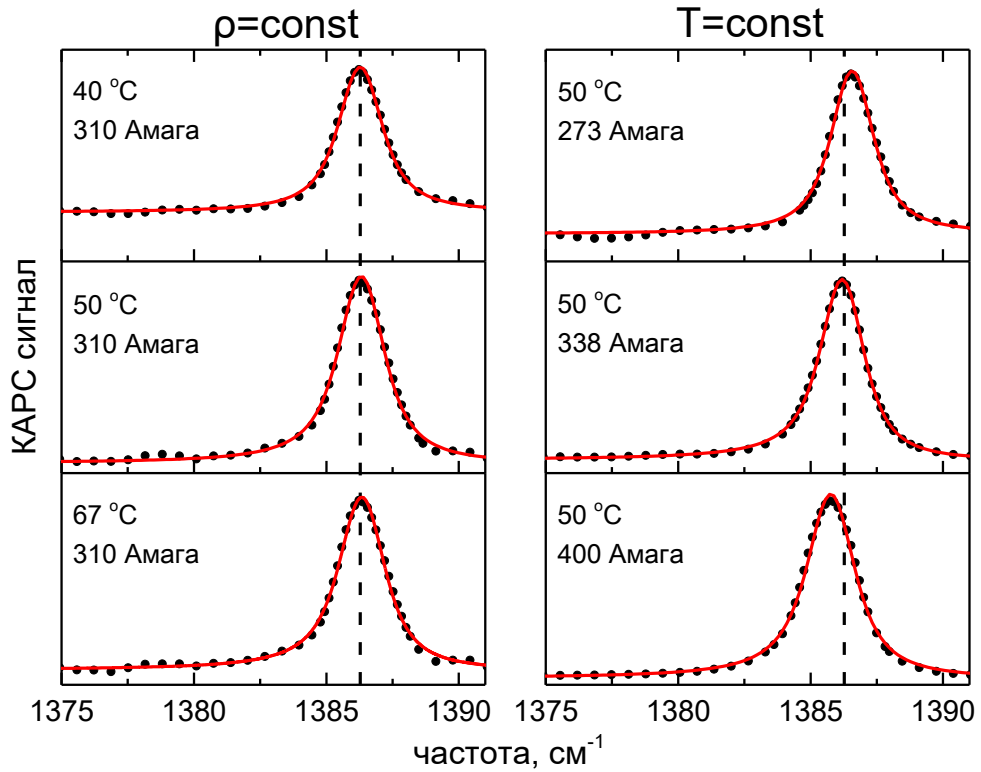


Рис. 4.2. КАРС-спектры (точки) сверхкритической двуокиси углерода в свободном объёме при изохорическом нагревании (слева) и при изотермическом сжатии (справа). Расчётные спектры (линии) полученные в рамках однокомпонентной модели для резонансной части (1.21). Температура и плотность указаны для каждого спектра.

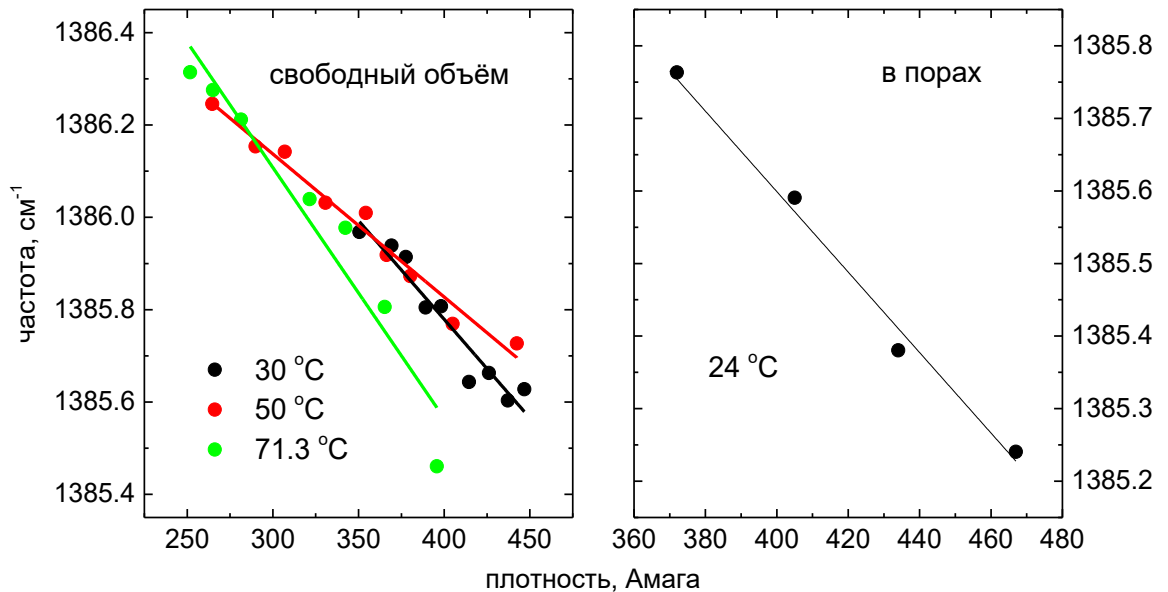


Рис. 4.3. Зависимости комбинационного сдвига двуокиси углерода от плотности и аппроксимация линейной зависимостью. Левый рисунок соответствует сверхкритической двуокиси углерода в свободном объёме при трёх разных температурах, правый рисунок – жидкой двуокиси углерода в порах диаметром 7 нм (при температуре 24 °C).

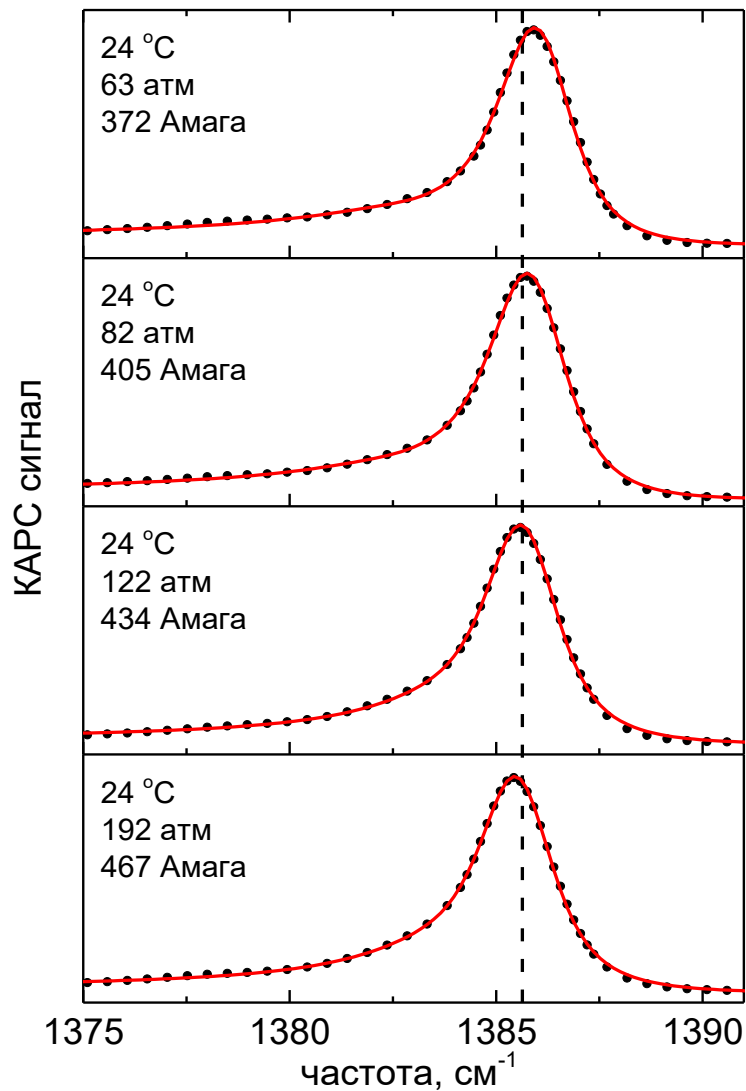


Рис. 4.4. КАРС-спектры (точки), измеренные при изотермическом сжатии жидкой двуокиси углерода при температуре 24 °С в порах диаметром 7 нм и расчётные спектры (линии) полученные с использованием двухкомпонентной модели резонансной части (1.21). Температура, давление и плотность, рассчитанная с использованием уравнением состояния [92], указаны для каждого спектра.

§4.3. Определение плотности сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах по комбинационному сдвигу

Результаты вышерассмотренных экспериментов указывают, что увеличение частоты сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах, наблюдаемое при изохорическом нагревании, отражает уменьшение её плотности. Однако необходимо было провести анализ возможной роли других факторов, с точки зрения их способности повлиять на положение

частоты интенсивного пика. Так, например, существенное изменение спектра поверхностного адсорбата или нерезонансного фона могло бы также приводить к изменению положения максимума в спектре.

Для определения плотности двуокиси углерода в мезопорах на основании полученных результатов, а также для анализа влияния других вышеупомянутых факторов на положение максимума спектра был проведён расчёт спектров с использованием двухкомпонентной модели (1.20) и (1.21). Низкочастотный вклад соответствовал приповерхностным молекулам, а высокочастотный вклад – СКФ из центральной области поры. Результаты проведённых расчётов показывают, что вклад приповерхностных молекул значительно меньше, чем яркий пик СКФ (Рис. 4.5). Его малость, по-видимому, связана с тем, что основная доля молекул СКФ находится в центральной области пор и не взаимодействует со стенками, как и должно быть при однородном заполнении. В свою очередь, нерезонансный фон обусловлен как материалом пористого образца, так и заполняющим поры СКФ. Однако, практически полное отсутствие асимметрии в КАРС-спектрах, измеренных в свободном объёме при сверхкритических температурах, показывает, что нерезонансный вклад сверхкритической двуокиси углерода пренебрежимо мал по сравнению с резонансным (Рис. 4.2). При этом нерезонансный фон пустого образца существен, однако не демонстрирует сколь-нибудь значительного изменения с нагревом в рассматриваемом диапазоне температур (вставка в Рис. 4.5). Кроме того, его величина в сравнении с амплитудой резонансного вклада, обусловленного СКФ, невелика (Рис. 4.5). Следовательно, с уверенностью можно сказать, что наблюдаемый сдвиг максимума КАРС-спектров с ростом температуры не связан с вкладом приповерхностных молекул и нерезонансным фоном.

В то же время вкладом поверхностного адсорбата не стоит пренебрегать при расчёте. В противном случае расчёт показывает видимое отклонение в форме левого крыла от профиля спектра, наблюдаемого в эксперименте. Наиболее наглядно это проявляется для образца Вайкор с диаметром пор 4 нм (Рис. 4.5, а). В случае образца ДВ-1М с диаметром пор 7 нм, характеризуемого вдвое меньшей величиной удельной площади поверхности пор, вклад приповерхностных молекул заметно слабее, в связи с чем его спектральные характеристики не могли быть достоверно определены.

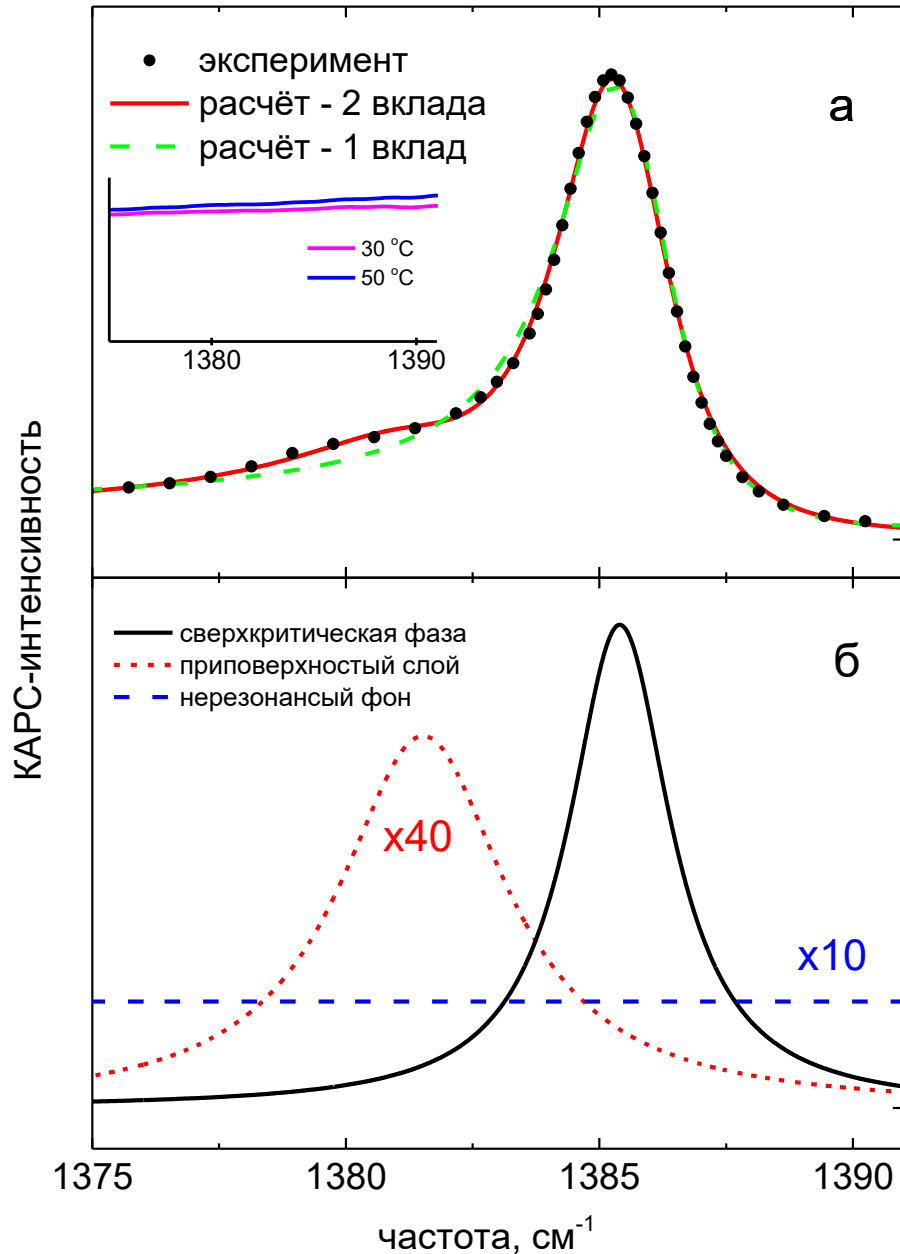


Рис. 4.5. а – КАРС-спектр (точки) сверхкритической двуокиси углерода в порах диаметром 4 нм при температуре 30 °С и давлении 71.4 атм и расчётные спектры (линии), полученные с использованием однокомпонентной и двухкомпонентной моделей для резонансной части (1.21). Вставленный график демонстрирует КАРС-спектр, измеренный для пустого нанопористого образца при разных температурах. б – спектральные вклады СКФ в порах и поверхностно-адсорбированной фазы, построенные в соответствии с формулой (1.22), и вклад нерезонансного фона, выраженный как $|\lambda_{NR}|^2$. Последние два вклада показаны с увеличением в 40 и 10 раз соответственно.

Результаты расчёта спектров показывают, что комбинационный сдвиг СКФ в мезопорах увеличивается с температурой, отражая уменьшение плотности, и асимптотически стремится к значению, соответствующему плотности $\rho_0 \sim 310$ Амага в свободном объёме (Рис. 4.6). Его

температурные зависимости, полученные для двух типов пористого стекла, оказались аналогичными. Ширина интенсивного спектрального вклада СКФ в порах составила $\sim 2 \div 2.5 \text{ см}^{-1}$ для обоих образцов (Рис. 4.7). Это несколько превосходит характерное для свободного объёма значение $\sim 1.5 \text{ см}^{-1}$ [136, 137], что может быть обусловлено соударениями молекул СКФ со стенками мезопор. Частота минорного вклада, обусловленного приповерхностным слоем, демонстрирует тенденцию к некоторому росту с увеличением температуры (Рис. 4.7). Вероятно, это отражает соответствующее уменьшение плотности и в приповерхностном слое. Ширина вклада составила $\sim 5 \text{ см}^{-1}$, что количественно согласуется со значениями, полученными при докритических температурах и описанными в пункте 3.2.1.

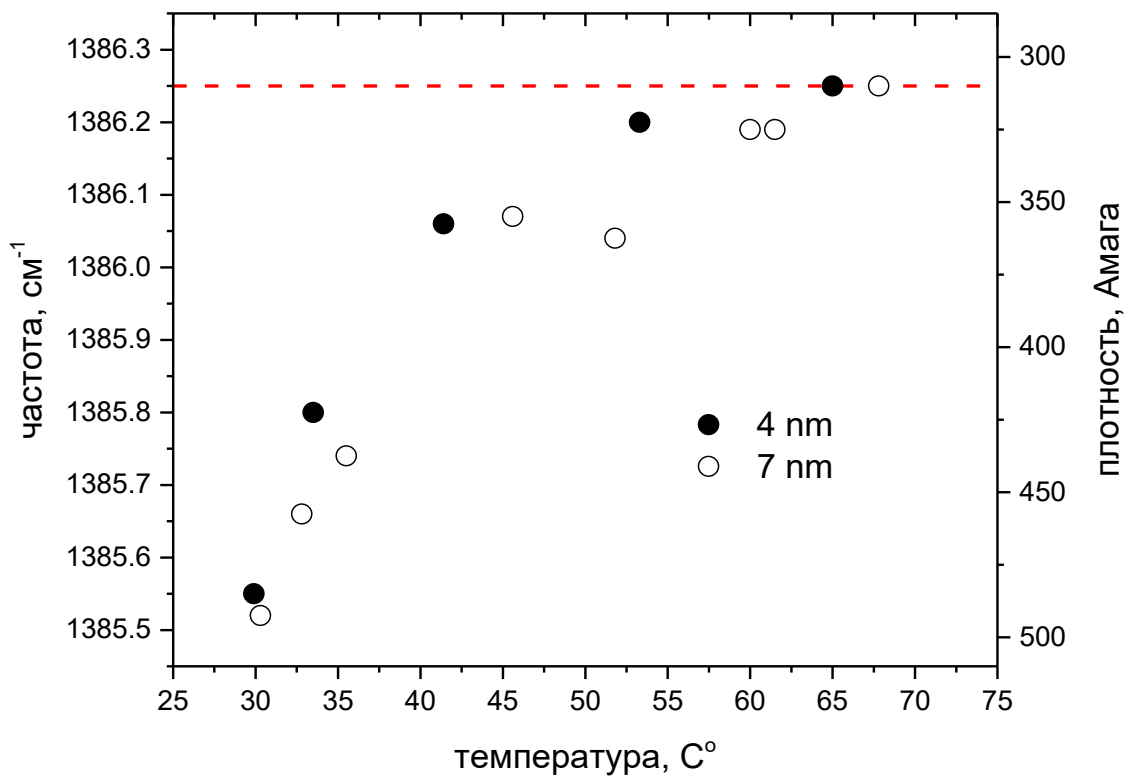


Рис. 4.6. Температурные зависимости комбинационного сдвига и рассчитанной плотности сверхкритической двуокиси углерода в порах диаметром 4 и 7 нм. Пунктирная красная линия соответствует среднему значению плотности в свободном объёме. Характерная среднеквадратичная ошибка определения комбинационного сдвига не превышает размера точек.

Для оценки критического сжатия плотность СКФ в порах для каждого значения температуры рассчитывалась с использованием коэффициента спектрального сдвига $\delta_c = -4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$, полученного в условиях свободного объёма. Результаты расчёта с использованием формулы (1.26) указывают на значительное уплотнение СКФ в порах при температурах вблизи критического значения (Рис. 4.6). Например, при температуре 35 °С, что несомненно является

сверхкритической температурой как в мезопорах, так и в свободном объеме, плотность в мезопорах составляет ~ 430 Амага при давлении ~ 80 атм, в то время как такое же значение плотности достигается в свободном объеме при ~ 170 атм [92], что почти в два раза больше. Полученное значение согласуется с результатами работы [107], где вблизи тех же значений давления и температуры величина плотности двуокиси углерода в мезопорах радиуса ~ 2 нм и ~ 3 нм силикатных адсорбентов составила ~ 400 и ~ 430 Амага соответственно. При начальных параметрах эксперимента – при температуре 30 °С, являющейся сверхкритической в мезопорах [107] и близкой к критической ~ 31 °С, и давлении 71.4 атм – рассчитанное по комбинационному сдвигу значение плотности в порах составляет ~ 490 Амага, что заметно превышает среднее значение в объеме кюветы $\rho_0 \sim 310$ Амага. При температурах ~ 65 °С, вдали от критической температуры, плотность в порах приблизительно соответствует значению в свободном объеме. Таким образом, приведённые результаты демонстрируют возможность определения плотности сверхкритической фазы в порах по её комбинационному сдвигу и, соответственно, возможность спектроскопического наблюдения критического уплотнения в порах.

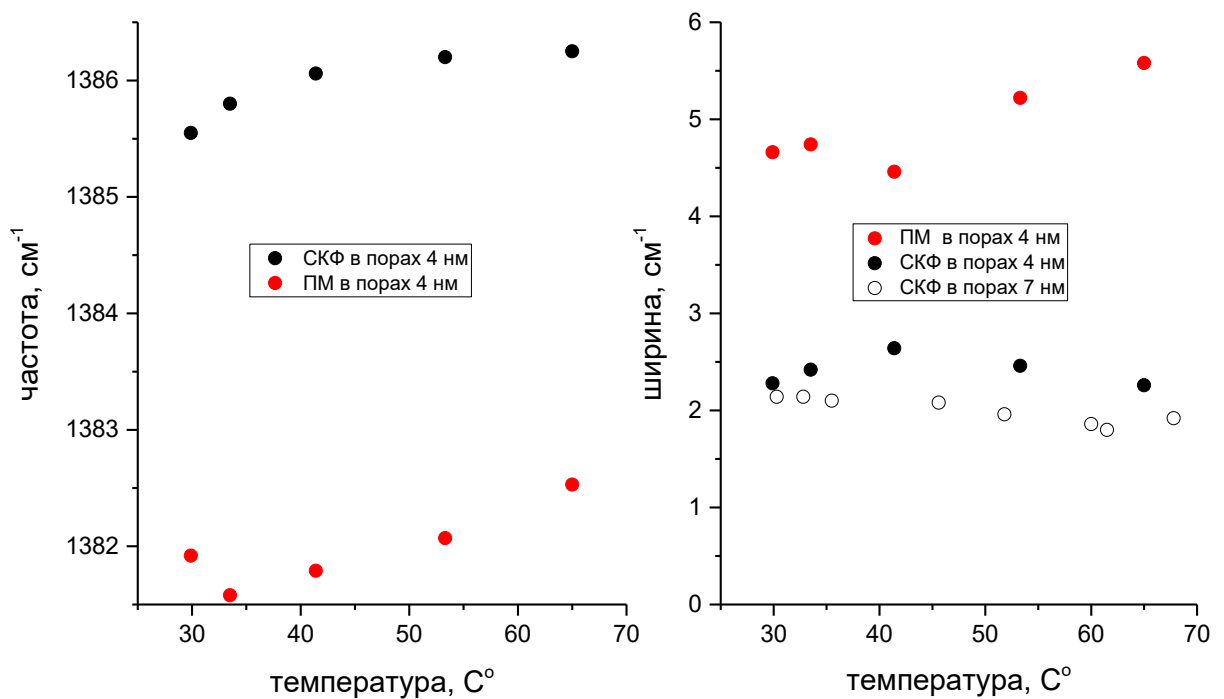


Рис. 4.7. Температурные зависимости комбинационных сдвигов и ширин спектральных вкладов приповерхностных молекул (ПМ) и СКФ в порах. Характерная среднеквадратичная ошибка не превышает размера точек.

§4.4. Определение плотности сверхкритической двуокиси углерода в мезопорах по амплитуде

Проведённые расчёты спектров позволяют независимо охарактеризовать плотность СКФ в порах также и по амплитудам спектральных вкладов аналогично тому, как это было подробно представлено в п. 3.3.2. В предположении о равенстве сечений рассеяния двух присутствующих в порах групп молекул величина адсорбции и средняя плотность СКФ в порах пропорциональна сумме двух амплитуд резонансных вкладов $A_{sum} = A_1 + A_2$, где A_1 – амплитуда вклада приповерхностных молекул, A_2 – амплитуда вклада СКФ из центральной части пор. При этом амплитуда нерезонансного фона λ_{NR} , обусловленного материалом пористого образца, выступает как референсная величина и отражает общий уровень регистрируемого сигнала КАРС. Он может изменяться как из-за наличия нестабильности энергий лазерных источников, так из-за изменения показателя преломления образца при нагреве. Последнее вызвано уменьшением плотности СКФ в порах и может приводить к изменению условий фазового синхронизма. Влияние выше приведённых факторов напрямую отражается в амплитуде λ_{NR} , а также сказывается в величине A_{sum} (Рис. 4.8).

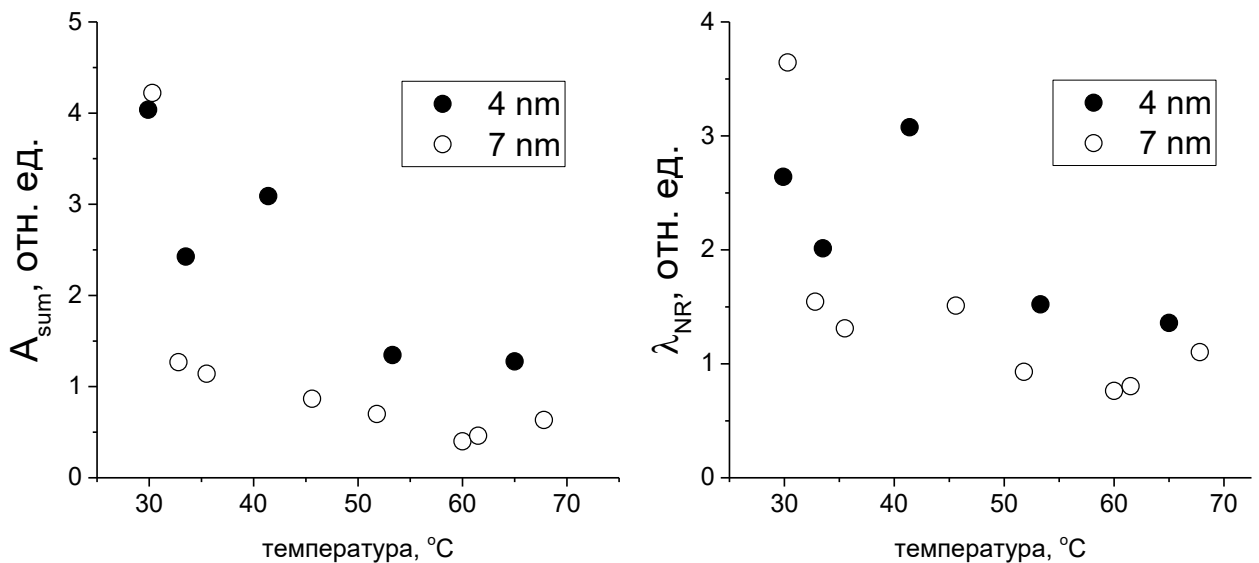


Рис. 4.8. Зависимости величин A_{sum} и λ_{NR} от температуры T , полученные для обоих образцов с радиусом пор 4 нм и 7 нм. Характерная среднеквадратичная ошибка определения величин A_{sum} и λ_{NR} не превышает размера точек.

Нормировка амплитуд резонансных вкладов на амплитуду λ_{NR} , как было показано ранее в главе 3, даёт возможность количественно анализировать адсорбцию несмотря на существенное изменение уровня сигнала. Полученное отношение $A_{sum}^n = A_{sum} / \lambda_{NR}$ отражает полную величину адсорбции СКФ в мезопорах на единицу массы пористого образца. Как показывают расчёты, величина A_{sum}^n падает с ростом температуры (Рис. 4.9 а), что

соответствует уменьшению величины адсорбции и, соответственно, плотности двуокиси углерода в порах. Причём зависимости $A_{sum}^n(T)$ в целом демонстрируют монотонное снижение до определённого значения, которое, вероятно, в первом приближении соответствует плотности в свободном объёме. Подобное поведение показывают и соответствующие нормированные амплитуды вкладов $A_1^n = A_1/\lambda_{NR}$ и $A_2^n = A_2/\lambda_{NR}$, отвечающие парциальным величинам адсорбции (Рис. 4.9 б). При этом A_1^n значительно меньше A_2^n на всём диапазоне исследуемых температур, что соответствует малой доле молекул, взаимодействующих непосредственно с поверхностью пор.

График зависимости $A_{sum}^n(T)$ для пор диаметром 4 нм проходит несколько выше графика для пор диаметром 7 нм. Это обусловлено, во-первых, тем, что в более мелких порах вблизи критической точки величина адсорбции и плотность могут быть больше, что ранее обсуждалось в п. 1.2.2. Во-вторых, пористость и, соответственно, удельный объём пор у образца Вайкор несколько выше, что также увеличивает адсорбцию. Кроме того, локальная пористость и оптическая неоднородность каждого из образцов может несколько варьироваться по объёму [151], что также может сказываться на величине резонансного и нерезонансного вкладов.

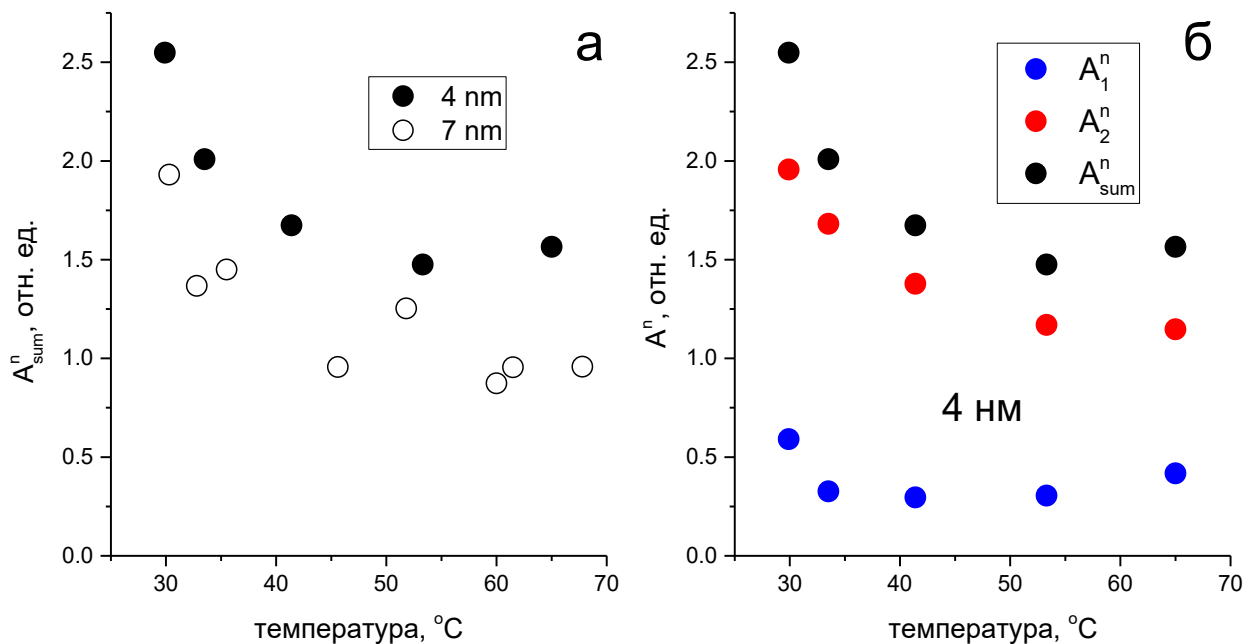


Рис. 4.9. Зависимости нормированных амплитуд резонансных вкладов от температуры T . а – зависимости $A_{sum}^n(T)$ для обоих образцов с радиусом пор 4 нм и 7 нм; б – зависимости $A_1^n(T)$, $A_2^n(T)$ и $A_{sum}^n(T)$ для образца с радиусом пор 4 нм. Характерная среднеквадратичная ошибка определения величин нормированных амплитуд не превышает размера точек.

Однородное заполнение пор сверхкритической двуокисью углерода [175] позволяет воспринимать величину A_{sum}^n как пропорциональную плотности, единой во всём объёме пор. Её привязка к абсолютному значению плотности была проведена на основании результатов, полученных при температурах больше 50 °С. В этом диапазоне значения $A_{sum}^n(T)$ для обоих образцов перестают убывать с ростом температуры, что указывает на близость плотности в порах к среднему значению в кювете $\rho_o \sim 310$ Амага. Поэтому полученное среднее значение A_o^n величины A_{sum}^n при $T > 50$ °С было приписано значению плотности ρ_o . В соответствии с этой привязкой значения плотности в порах $\rho(T)$ для каждой температуры T были рассчитаны по формуле:

$$\rho(T) = \rho_o \frac{A_{sum}^n(T)}{A_o^n} . \quad (4.1)$$

Рассчитанные значения плотности $\rho(T)$, представленные на Рис. 4.10, находятся в хорошем количественном соответствии со значениями, полученными на основании данных по комбинационному сдвигу СКФ в порах (см. §4.3). Относительные погрешности величины $\rho(T)$ составили ~10 % и ~20 % для образцов с диаметром пор 4 нм и 7 нм соответственно и были обусловлены погрешностями величин A_o^n и $A_{sum}^n(T)$, а также оценочной неточностью привязки к значению ρ_o . Таким образом, представленные результаты дополнительно подтверждают значения плотности СКФ в мезопорах, полученные по комбинационному сдвигу.

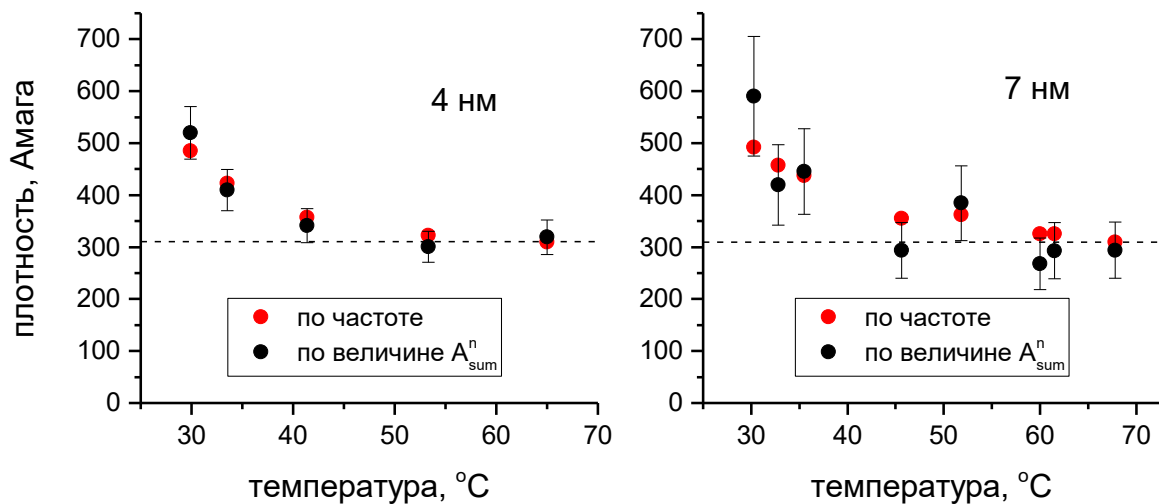


Рис. 4.10. Зависимости плотности двуокиси углерода в порах от температуры для образцов с порами диаметром 4 нм и 7 нм, определённые по частоте комбинационного перехода и по величине A_{sum}^n .

Краткие итоги главы 4

1. Развитый в работе спектроскопический подход на основе метода КАРС позволил диагностировать уплотнение двуокиси углерода в порах мезопористых стёкол. Диагностика проводилась по характерному сдвигу спектра Q-ветви высокочастотной (1388.3 см^{-1}) компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода.
2. Величина уплотнения двуокиси углерода в порах двух разных мезопористых стёкол со средним диаметром пор 4 нм и 7 нм вблизи критической температуры ($\sim 31 \text{ }^\circ\text{C}$) составила $\sim 50\%$ относительно плотности в свободном объёме ($\sim 310 \text{ Амага}$). Эта величина находится в согласии со значениями, рассчитанными по амплитудам спектральных вкладов приповерхностных молекул и СКФ из центральной части пор с использованием нормировки на амплитуду нерезонансного фона.

Заключение

Реализованный в диссертационной работе подход, в основе которого лежит метод КАРС, позволил охарактеризовать адсорбцию двуокиси углерода в мезопористых силикатных стёклах. Измерения КАРС-спектров были проведены в широком диапазоне давлений при докритических и сверхкритических температурах. Их анализ позволил различить сосуществующие в порах фазы, которые идентифицируются по их спектральным вкладам с соответствующими комбинационными сдвигами высокочастотной компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода, характеризующейся частотой $\sim 1388.3 \text{ см}^{-1}$ в разреженном газе. Неколлинеарная схема КАРС дала возможность локализовать область генерации сигнала внутри пористого образца, практически избежав генерации сигнала вне его. Это значительно упростило интерпретацию и анализ полученных КАРС-спектров. Было продемонстрировано, что в области низких давлений при докритических температурах поверхностно-адсорбированный монослой и полимолекулярные слои могут быть идентифицированы спектроскопически. С ростом давления спектр полимолекулярных слоёв плавно сдвигается вплоть до значения, характерного для жидкости в свободном объёме, что отражает постепенное формирование кластеров жидкости ещё до наступления капиллярной конденсации. Наступление условий для капиллярной конденсации и последующее последовательное заполнение пор жидкостью может быть диагностировано по резкому росту контраста соответствующего спектрального вклада и по его сужению.

Помимо демонстрации возможности различать спектральные вклады сосуществующих фаз в порах, был проведен количественный анализ спектроскопических данных. Принципиально важным оказалось наличие в сигнале КАРС нерезонансного вклада, порождаемого материалом пористого образца и используемого в качестве референсной величины. Нормировка амплитуд резонансных вкладов на амплитуду нерезонансного отклика позволила количественно анализировать адсорбцию несмотря на существенные изменения общего уровня сигнала КАРС с давлением, вызванные как изменением коллимированного пропускания пористых образцов, так и изменением условий выполнения фазового синхронизма по причине модификации дисперсионных свойств пористого материала при адсорбции в порах. В результате при докритических температурах были определены массовые доли сосуществующих в порах фаз, построены изотермы адсорбции, получена оценка величины ёмкости монослоя, а также количественно охарактеризовано постепенное заполнение пор жидкостью по механизму капиллярной конденсации.

Возможность количественно охарактеризовать находящиеся в порах фазы позволила поставить и решить задачу оценки размеров пор на основе спектроскопических данных. Анализ

спектров, измеренных в случае полностью заполненных жидкостью пор, позволил получить оценку диаметра пор в предположении их цилиндрической формы. Полученное оценочное значение ~ 6 нм оказалось сопоставимо со значением 4 нм, характерным для использованного образца Вайкор. Таким образом, была продемонстрирована возможность оценки размера пор в прозрачных мезопористых материалах на основании спектроскопических данных.

Развитый на основе метода КАРС спектроскопический подход показал свою применимость для количественного описания адсорбции и при сверхкритических температурах. Уплотнение СКФ в мезопорах вблизи критической температуры было охарактеризовано по комбинационному сдвигу соответствующего спектрального вклада. Величина уплотнения двуокиси углерода в стёклах со средним диаметром пор 4 нм и 7 нм вблизи критической температуры составило порядка 50% относительно плотности ~ 310 Амага в свободном объёме. Эта величина находится в согласии со значениями, рассчитанными по амплитудам спектральных вкладов приповерхностных молекул и СКФ из центральной части пор с использованием нормировки на амплитуду нерезонансного отклика.

Таким образом, реализованный подход на основе метода КАРС применим в исследованиях адсорбционных явлений в объёмных мезопористых материалах. Он может рассматриваться в качестве комплементарного таким традиционным методам как объёмный и весовой, при этом позволяет в отличие от них различать и количественно охарактеризовывать сосуществующие в порах фазы. Получаемая спектроскопическая информация может быть полезна для описания структуры адсорбата в порах, что необходимо для более глубокого понимания различных адсорбционных механизмов и верификации соответствующих теоретических моделей.

Дальнейшее развитие и использование представленного подхода для изучения адсорбции в прозрачных пористых материалах может иметь несколько направлений. Одним из них является изучение критических явлений в нанопорах, что представляет собой предмет широкого круга актуальных исследований. Другим направлением может стать развитие в сторону спектроскопической порометрии прозрачных нанопористых материалов. С практической точки зрения развитый в работе лазерный нелинейно-оптический спектроскопический подход может оказаться полезным в исследовании адсорбции смесей различных молекулярных сред в объёмных нанопористых материалах. В частности, практический интерес представляет исследование поведения в нанопорах смесей двуокиси углерода с углеводородами при вытеснении последних из пористых геологических пород. Прозрачные нанопористые материалы, такие как пористые стекла или аэрогели, могут послужить в таких исследованиях в качестве модельных пористых структур.

Благодарности

Автор благодарит своих научных руководителей Морозова Вячеслава Борисовича за продуктивное научное руководство, за постановку и обсуждение исследовательских задач и Аракчеева Владимира Генриховича за многочисленные обсуждения экспериментальных результатов, за неоценимый опыт, перенятый при проведении экспериментов, при работе с экспериментальным оборудованием и при формулировании результатов.

Автор выражает признательность всему коллективу лаборатории лазерных систем и нелинейной спектроскопии кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за теплую атмосферу и помощь.

Автор также благодарит Верещагина Константина Александровича за полезные научные беседы по КАРС-спектроскопии.

Спасибо всем моим близким и друзьям, которые поддерживали меня. Выражаю огромную благодарность моей маме Калининой Любови Александровне за заботу и поддержку.

Список используемых сокращений

НПМ – нанопористый материал

КАРС – когерентное антистоксово рассеяние света

СКФ – сверхкритический флюид

Модель БЭТ – модель полимолекулярной адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера

КР – комбинационное рассеяние (света)

СКР – спонтанное комбинационное рассеяние (света)

CO₂ – двуокись углерода

SiO₂ – диоксид кремния

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

He-Ne лазер – гелий-неоновый лазер

ПГС – параметрический генератор света

Кристалл Nd:YAG – кристалл алюмо-иттриевого граната (YAG, Y₃Al₅O₁₂), легированный ионами неодима (Nd)

ПЗС – прибор с зарядовой связью

ПМ – приповерхностные молекулы

Словарь терминов

адсорба́т: Адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объёме пор адсорбента [81].

адсорбе́нт: Вещество, на котором происходит адсорбция [81].

адсорбти́в: Вещество, способное адсорбироваться, но ещё не адсорбированное [81].

адсо́рбция: Преимущественное концентрирование молекул газа или растворённого в жидкости вещества (адсорбата) на поверхности жидкости или твёрдого тела (адсорбента), а также растворённого в жидкости вещества на границе её раздела с газовой фазой [176].

ко́ра: Пространство поры, ограниченное поверхностью адсорбционной пленки [70,71]. Термин «ко́ра», введенный Брунауэром, происходит от английского слова «core» – сердцевина.

мезопо́ры: Поры с характерным поперечным размером от 2 нм до 50 нм [73].

микропо́ры: Поры с характерным поперечным размером менее 2 нм [73].

моносло́й (мономолекулярный слой): полностью заполненный адсорбционный слой толщиной в одну молекулу на поверхности адсорбента.

полисло́й (полимолекулярный слой): адсорбционный слой толщиной в несколько молекул на поверхности адсорбента. В главе 3 для краткости данный термин употребляется в значении адсорбционного слоя, находящегося поверх первого (приповерхностного) слоя молекул.

спе́клы (спекл, спекл-структура): Пятнистая структура в распределении интенсивности когерентного света, отражённого от шероховатой поверхности, неровности которой соизмеримы с длиной волны света, или прошедшего через среду со случайными флуктуациями показателя преломления [177].

Список литературы

1. Logar N. Z., Kaucic V. Nanoporous materials: from catalysis and hydrogen storage to wastewater treatment // *Acta chimica slovenica*. – 2006. – Т. 53. – №. 2. – С. 117.
2. Kumar K. V., Preuss K., Titirici M. M., Rodríguez-Reinoso F. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas // *Chemical reviews*. – 2017. – Т. 117. – №. 3. – С. 1796-1825.
3. Morris R. E., Wheatley P. S. Gas storage in nanoporous materials // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Т. 47. – №. 27. – С. 4966-4981.
4. Hao F., Zou H., Lu Y. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China // *AAPG bulletin*. – 2013. – Т. 97. – №. 8. – С. 1325-1346.
5. Ross D. J. K., Bustin R. M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs // *Marine and petroleum Geology*. – 2009. – Т. 26. – №. 6. – С. 916-927.
6. Sayed E., Haj-Ahmad R., Ruparelia K., Arshad M. S., Chang M. W., Ahmad Z. Porous inorganic drug delivery systems—a review // *Aaps Pharmscitech*. – 2017. – Т. 18. – №. 5. – С. 1507-1525.
7. Wang J., Patel M., Gracias D. H. Self-assembly of three-dimensional nanoporous containers // *Nano*. – 2009. – Т. 4. – №. 01. – С. 1-5.
8. Kasianowicz J. J., Robertson J. W., Chan E. R., Reiner J. E., Stanford V. M. Nanoscopic porous sensors // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2008. – Т. 1. – С. 737-766.
9. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Том 1. Физическая адсорбция. // Пер. с англ. под ред. М. М. Дубинина. – Москва: Гос. изд-во иностранной литературы, 1948. – 784 с.
10. Dubinin M. M., Bering B. P., Serpinsky V. V., Vasil'ev B. N. The properties of substances in the adsorbed state // *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*. – Pergamon Press London, 1958. – С. 172.
11. Fakher S., Imqam A. A review of carbon dioxide adsorption to unconventional shale rocks methodology, measurement, and calculation // *SN Applied Sciences*. – 2020. – Т. 2. – №. 1. – С. 1-14.
12. Romanov V., Goodman A., Warzinski R., Soong Y. Uncertainties in carbon dioxide sorption measurements // *Proceeding of 2006 International Coalbed Methane Symposium*. – 2006. – С. 24-25.
13. Abunowara M., Bustam M. A., Sufian S., Eldemerdash U. Measurement techniques for carbon dioxide sorption capacity on various coal samples: critical review // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2016. – Т. 36. – №. 1. – С. 012059.
14. Woo H. J., Monson P. A. Phase behavior and dynamics of fluids in mesoporous glasses // *Physical Review E*. – 2003. – Т. 67. – №. 4. – С. 041207.

15. Deinert M. R., Parlange J. Y. Effect of pore structure on capillary condensation in a porous medium // *Physical Review E*. – 2009. – T. 79. – №. 2. – C. 021202.
16. Morishige K. Nature of adsorption hysteresis in cylindrical pores: effect of pore corrugation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120. – №. 39. – C. 22508-22514.
17. Mitropoulos A. C., Stefanopoulos K. L., Favvas E. P., Vansant E., Hankins N. P. On the formation of nanobubbles in vycor porous glass during the desorption of halogenated hydrocarbons // *Scientific reports*. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 1-12.
18. Ravikovitch P. I., Neimark A. V. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: equilibrium, pore blocking, and cavitation // *Langmuir*. – 2002. – T. 18. – №. 25. – C. 9830-9837.
19. Hiratsuka T., Tanaka H., Miyahara M. T. Critical energy barrier for capillary condensation in mesopores: Hysteresis and reversibility // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – T. 144. – №. 16. – C. 164705.
20. Zeng Y., Prasetyo L., Tan S. J., Fan C., Do D. D., Nicholson D. On the hysteresis of adsorption and desorption of simple gases in open end and closed end pores // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – T. 158. – C. 462-479.
21. Li Z., Jin Z., Firoozabadi A. Phase behavior and adsorption of pure substances and mixtures and characterization in nanopore structures by density functional theory // *SPE Journal*. – 2014. – T. 19. – №. 06. – C. 1096-1109.
22. Ovechko V., Dmytruk A., Mygashko V., Mulyenko S. NIR spectroscopy of porous glass // *Vibrational Spectroscopy*. – 2000. – T. 22. – №. 1-2. – C. 87-93.
23. Álvarez-Herrero A., Heredero R. L., Bernabeu E., Levy D. Adsorption of water on porous Vycor glass studied by ellipsometry // *Applied optics*. – 2001. – T. 40. – №. 4. – C. 527-532.
24. Alvarez-Herrero A., Guerrero H., Bernabeu E., Levy D. Analysis of nanostructured porous films by measurement of adsorption isotherms with optical fiber and ellipsometry // *Applied optics*. – 2002. – T. 41. – №. 31. – C. 6692-6701.
25. Wallacher D., Huber P., Knorr K. Adsorption isotherms and infrared spectroscopy study of nitrogen condensed in porous glasses // *Journal of low temperature physics*. – 1998. – T. 113. – №. 1. – C. 19-29.
26. Awschalom D. D., Lewis G. N., Gregory S. The optical absorption of oxygen films on porous glass—Initial studies of a unique system // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – T. 52. – №. 3. – C. 2490-2492.
27. Schneider M. S., Grunwaldt J. D., Baiker A. Near-critical CO₂ in mesoporous silica studied by in situ FTIR spectroscopy // *Langmuir*. – 2004. – T. 20. – №. 7. – C. 2890-2899.

28. Huber T. E., Huber C. A. Vibrational spectroscopy of porous Vycor glass: surface hydroxyl perturbations upon adsorption of hydrogen // *Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Т. 94. – №. 6. – С. 2505-2511.
29. Crupi V., Longo F., Majolino D., Venuti V. Raman spectroscopy: Probing dynamics of water molecules confined in nanoporous silica glasses // *The European Physical Journal Special Topics*. – 2007. – Т. 141. – №. 1. – С. 61-64.
30. Luo R. S., Jonas J. Raman scattering study of liquid ethylene glycol confined to nanoporous silica glasses // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2001. – Т. 32. – №. 11. – С. 975-978.
31. Czeslik C., Kim Y. J., Jonas J. Raman spectroscopy studies of liquids confined to porous silica glasses // *Le Journal de Physique IV*. – 2000. – Т. 10. – №. PR7. – С. Pr7-103-Pr7-106
32. Yi J., Jonas J. Raman study of vibrational and rotational relaxation of liquid benzene-d 6 confined to nanoporous silica glasses // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Т. 100. – №. 42. – С. 16789-16793.
33. Maker P. D., Terhune R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength // *Physical Review*. – 1965. – Т. 137. – №. 3A. – С. A801.
34. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света. – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1981. – 544 с.
35. Бункин А. Ф., Коротеев Н. И. Нелинейная лазерная спектроскопия газов, газовых потоков и низкотемпературной плазмы // *Успехи физических наук*. – 1981. – Т. 134. – №. 5. – С. 93-123.
36. Ахманов С. А., Дмитриев В. Г., Ковригин А. И., Коротеев Н. И., Тункин В. Г., Холодных А. И. Активная спектроскопия комбинационного рассеяния света с помощью квазинепрерывного перестраиваемого параметрического генератора // *Письма в ЖЭТФ*. – 1972. – Т. 15. – С. 600-604.
37. Regnier P. R., Taran J. P. E. On the possibility of measuring gas concentrations by stimulated anti-Stokes scattering // *Applied Physics Letters*. – 1973. – Т. 23. – №. 5. – С. 240-242.
38. Бункин А. Ф., Иванов С. Г. Регистрация фоновых концентраций H_2 в воздухе методом когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Квантовая электроника*. – 1982. – Т. 9. – №. 9. – С. 1821-1825.
39. Gruhl H., Periasamy N. High-resolution cars spectroscopy of the CH-stretching mode of liquid benzene // *Chemical Physics Letters*. – 1983. – Т. 95. – №. 4-5. – С. 352-357
40. Бункин А. Ф., Власов Д. В., Галумян А. С., Мальцев Д. В., Сурский К. О. Разрешение структуры линии комбинационного рассеяния на валентных колебаниях дистиллированной

воды поляризационным методом КАРС // Квантовая электроника. – 1985. – Т. 12. – №. 4. – С. 788-792.

41. Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Цхай С. Н. Измерение напряженности электрических полей в газах и плазме методом КАРС // Квантовая электроника. – 1995. – Т. 22. – №. 3. – С. 295-299

42. Attal B., Pealat M., Taran J. P. CARS diagnostics of combustion // Journal of Energy. – 1980. – Т. 4. – №. 3. – С. 135-141.

43. Woyde M., Stricker W. The application of CARS for temperature measurements in high pressure combustion systems // Applied Physics B. – 1990. – Т. 50. – №. 6. – С. 519-525

44. Zumbusch A., Holtom G. R., Xie X. S. Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering // Physical review letters. – 1999. – Т. 82. – №. 20. – С. 4142

45. Коноров С. О., Митрохин В. П., Смирнова И. В., Федотов А. Б., Сидоров-Бирюков Д. А., Желтиков А. М.. Нелинейно-оптическая спектральная интерферометрия наноструктур на основе когерентного антистоксова рассеяния света // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35. – №. 1. – С. 97-101.

46. Konorov S. O., Mitrokhin V. P., Smirnova I. V., Sidorov-Biryukov D. A., Fedotov A. B., Zheltikov A. M. Experimental demonstration of nanoCARS: coherent anti-Stokes Raman scattering in mesoporous silica aerogels infiltrated with condensed-and gas-phase Raman-active materials // Journal of Raman Spectroscopy. – 2005. – Т. 36. – №. 2. – С. 171-175.

47. Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Dubyanskiy S. A., Morozov V. B., Olenin A. N., Popov V. K., Tunkin V. G., Valeev A. A., Yakovlev D. V. Vibrational line shapes of liquid and subcritical carbon dioxide in nano-pores // Journal of Raman Spectroscopy. – 2008. – Т. 39. – №. 6. – С. 750-755.

48. Arakcheev V. G., Valeev A. A., Morozov V. B., Olenin A. N. CARS diagnostics of molecular media under nanoporous confinement // Laser physics. – 2008. – Т. 18. – №. 12. – С. 1451-1458.

49. Аракчеев В. Г., Баграташвили В. Н., Валеев А. А., Морозов В. Б., Оленин А. Н., Попов В. К., Тункин В. Г. Уширение колебательных спектров двуокиси углерода при адсорбции и конденсации в нанопорах // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2008. – №. 6. – С. 20-24.

50. Andreeva O. V., Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Morozov V. B., Popov V. K., Valeev A. A. CARS diagnostics of fluid adsorption and condensation in small mesopores // Journal of Raman Spectroscopy. – 2011. – Т. 42. – №. 9. – С. 1747-1753.

51. Аракчеев В. Г., Валеев А. А., Морозов В. Б., Фаризанов И. Р. Фазовое поведение молекулярной среды в нанопорах и трансформация структуры колебательных спектров // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2011. – №. 2. – С. 42-48.

52. Arakcheev V. G., Morozov V. B. Vibrational spectra of molecular fluids in nanopores //

Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2012. – Т. 397. – №. 1. – С. 012061.

53. Arakcheev V. G., Morozov V. B. CARS diagnostics of fluid phase behavior in small mesopores at near-critical temperatures // Journal of Raman Spectroscopy. – 2013. – Т. 44. – №. 10. – С. 1363-1368.

54. Arakcheev V. G., Morozov V. B. Vibrational spectra of carbon dioxide adsorbed on nanopore walls at supermonolayer and submonolayer coverage // Journal of Raman Spectroscopy. – 2014. – Т. 45. – №. 7. – С. 501-506.

55. Parhi R., Suresh P. Supercritical fluid technology: a review // J. Adv. Pharm. Sci. Technol. – 2013. – Т. 1. – №. 1. – С. 13-36.

56. Bagratashvili V. N., Bogomolova L. D., Gerasimova V. I., Jachkin V. A., Krasil'nikova N. A., Rybaltovskii A. O., Tsykina S. I. Doping of nanoporous glasses by supercritical fluid impregnation of β -diketonate Cu // Journal of non-crystalline solids. – 2004. – Т. 345. – С. 256-259.

57. Wakayama H., Fukushima Y. Supercritical CO₂ for making nanoscale materials // Industrial & engineering chemistry research. – 2006. – Т. 45. – №. 10. – С. 3328-3331.

58. Rybaltovskii A. O., Zavorotnyi Y. S., Minaev N. V., Samoilovich M. I., Timashev P. S., Tsvetkov M. Y., Bagratashvili V. N. Synthesis of silver nanocomposites by SCF impregnation of matrices of synthetic opal and Vycor glass by the Ag(hfac)COD precursor // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Т. 3. – №. 7. – С. 1106-1112.

59. Arakcheev V., Bagratashvili V., Bekin A., Khmelenin D., Minaev N., Morozov V., Rybaltovsky A. Laser assisted synthesis of silver nanoparticles in silica aerogel by supercritical deposition technique // The Journal of Supercritical Fluids. – 2017. – Т. 127. – С. 176-181.

60. Arakcheev V., Bagratashvili V., Bekin A., Khmelenin D., Minaev N., Morozov V., Rybaltovsky A. Effect of wavelength in laser-assisted synthesis of silver nanoparticles by supercritical deposition technique // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – Т. 140. – С. 159-164.

61. Hughes T. J., Honari A., Graham B. F., Chauhan A. S., Johns M. L., May E. F. CO₂ sequestration for enhanced gas recovery: New measurements of supercritical CO₂-CH₄ dispersion in porous media and a review of recent research // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2012. – Т. 9. – С. 457-468.

62. Saghafi A., Javanmard H., Pinetown K. Study of coal gas wettability for CO₂ storage and CH₄ recovery // Geofluids. – 2014. – Т. 14. – №. 3. – С. 310-325.

63. Хайн Н. Дж. Геология, разведка, бурение и добыча нефти // Пер. с англ. З. Свитанько – Москва: Олимп-Бизнес, 2008. – 728 с.

64. Reddy M. S. B., Ponnamma D., Sadasivuni K. K., Kumar B., Abdullah A. M. Carbon dioxide adsorption based on porous materials // RSC Advances. – 2021. – Т. 11. – №. 21. – С. 12658-12681

65. Переверзева С. А., Коносовский П. К., Тудвачев А. В., Хархордин И. Л. Захоронение промышленных выбросов углекислого газа в геологические структуры // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. – 2014. – №. 1. – С. 5-21.
66. Enke D., Janowski F., Schwieger W. Porous glasses in the 21st century – a short review // Microporous and mesoporous materials. – 2003. – Т. 60. – №. 1-3. – С. 19-30.
67. Алексашкина М.А., Вензель Б.И., Сватовская Л.Г. Пористые стекла как матрица для получения нанокомпозитов. // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – № 3. – Р. 361–368.
68. Novikov A.F. Characterization of the inner structure and surface of nanoporous sodium-borate-silicate glasses. // Optica Applicata. – 2005. – Vol. XXXV. – № 4. – Р. 702–708.
69. Cole D. R., Chialvo A. A., Rother G., Vlcek L., Cummings P. T. Supercritical fluid behavior at nanoscale interfaces: Implications for CO₂ sequestration in geologic formations // Philosophical Magazine. – 2010. – Т. 90. – №. 17-18. – С. 2339-2363.
70. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
71. Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
72. Рощина Т. М. Адсорбционные явления и поверхность // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №. 2. – С. 89-94.
73. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // Pure and applied chemistry. – 1985. – Т. 57. – №. 4. – С. 603-619.
74. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and applied chemistry. – 2015. – Т. 87. – №. 9-10. – С. 1051-1069.
75. Sircar S. Gibbsian surface excess for gas adsorption revisited // Industrial & engineering chemistry research. – 1999. – Т. 38. – №. 10. – С. 3670-3682.
76. Burghaus U. Surface chemistry of CO₂ – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum // Progress in surface science. – 2014. – Т. 89. – №. 2. – С. 161-217.
77. Burgess C. G. V., Everett D. H., Nuttall S. Adsorption hysteresis in porous materials // Pure and Applied chemistry. – 1989. – Т. 61. – №. 11. – С. 1845-1852.
78. Burgess C. G. V., Everett D. H., Nuttall S. Adsorption of carbon dioxide and xenon by porous glass over a wide range of temperature and pressure-applicability of the Langmuir case VI equation // Langmuir. – 1990. – Т. 6. – №. 12. – С. 1734-1738.

79. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American chemical society*. – 1938. – Т. 60. – №. 2. – С. 309-319.
80. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2007. – Т. 160. – №. 07. – С. 49-56.
81. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, 2002. – 414 с.
82. Товбин Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – Москва: Физматлит, 2012. – 624 с.
83. Evans R., Marconi U. M. B., Tarazona P. Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points // *The Journal of chemical physics*. – 1986. – Т. 84. – №. 4. – С. 2376-2399.
84. Naumov S., Valiullin R., Monson P. A., Kärger J. Probing memory effects in confined fluids via diffusion measurements // *Langmuir*. – 2008. – Т. 24. – №. 13. – С. 6429-6432.
85. Schappert K., Pelster R. Influence of the Laplace pressure on the elasticity of argon in nanopores // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2014. – Т. 105. – №. 5. – С. 56001.
86. Stroud W. J., Curry J. E., Cushman J. H. Capillary condensation and snap-off in nanoscale contacts // *Langmuir*. – 2001. – Т. 17. – №. 3. – С. 688-698.
87. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *Journal of the American Chemical society*. – 1951. – Т. 73. – №. 1. – С. 373-380.
88. Uchytel P., Petrickovic R., Seidel-Morgenstern A. Study of capillary condensation of butane in a Vycor glass membrane // *Journal of membrane science*. – 2005. – Т. 264. – №. 1-2. – С. 27-36.
89. Mitropoulos A. C. The kelvin equation // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Т. 317. – №. 2. – С. 643-648.
90. Mason G. Determination of the pore-size distributions and pore-space interconnectivity of Vycor porous glass from adsorption-desorption hysteresis capillary condensation isotherms // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1988. – Т. 415. – №. 1849. – С. 453-486.
91. Rodríguez-Reinoso F., Kaneko K. Nanoporous materials for gas storage. – Singapore: Springer, 2019 – 410 p.
92. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // *Journal of physical and chemical reference data*. – 1996. – Т. 25. – №. 6. – С. 1509-1596.

93. Абдулагатов И. М., Абдулкадырова Х. С., Дадашев М. Н. Экспериментальные исследования теплофизических свойств чистых веществ и бинарных смесей, используемых в процессах сверхкритической экстракции // Теплофизика высоких температур. – 1993. – Т. 31. – №. 5. – С. 830-849.
94. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973.
95. Zhou L., Sun Y., Su W., Zhou Y. Supercritical adsorption mechanism and its impact to application studies // Adsorption: Progress in Fundamental and Application Research. – 2007. – С. 112-126.
96. Melnichenko Y. B. Small-Angle Scattering from Confined and Interfacial Fluids. – Switzerland: Springer, 2016 – 525 p.
97. Chilev C., Weinberger B., Passarello J. P., Lamari F. D., Pentchev I. A new approach to describe high-pressure adsorption isotherms in subcritical and supercritical conditions // AIChE journal. – 2009. – Т. 55. – №. 7. – С. 1793-1802.
98. Liu S., Yang X. Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of supercritical CO₂ adsorption on NaA and NaX zeolites // The Journal of chemical physics. – 2006. – Т. 124. – №. 24. – С. 244705.
99. Zhou L., Zhou Y., Bai S., Yang B. Studies on the transition behavior of physical adsorption from the sub-to the supercritical region: experiments on silica gel // Journal of colloid and interface science. – 2002. – Т. 253. – №. 1. – С. 9-15.
100. Zhou L., Zhou Y., Bai S., Yang B. A Study on the Adsorption Isotherms in the Vicinity of the Critical Temperature // Adsorption. – 2002. – Т. 8. – №. 2. – С. 125-132.
101. Shkolin A. V., Fomkin A. A., Yakovlev V. Y., Men'shchikov I. E. Model nanoporous supramolecular structures based on carbon nanotubes and hydrocarbons for methane and hydrogen adsorption // Colloid Journal. – 2018. – Т. 80. – №. 6. – С. 739-750.
102. Humayun R., Tomasko D. L. High-resolution adsorption isotherms of supercritical carbon dioxide on activated carbon // AIChE Journal. – 2000. – Т. 46. – №. 10. – С. 2065-2075.
103. Thommes M., Findenegg G. H., Schoen M. Critical depletion of a pure fluid in controlled-pore glass. Experimental results and grand canonical ensemble Monte Carlo simulation // Langmuir. – 1995. – Т. 11. – №. 6. – С. 2137-2142.
104. Machin W. D. Properties of three capillary fluids in the critical region // Langmuir. – 1999. – Т. 15. – №. 1. – С. 169-173.
105. Rother G., Krukowski E. G., Wallacher D., Grimm N., Bodnar R. J., Cole D. R. Pore size effects on the sorption of supercritical CO₂ in mesoporous CPG-10 silica // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Т. 116. – №. 1. – С. 917-922.
106. Di Giovanni O., Dörfler W., Mazzotti M., Morbidelli M. Adsorption of supercritical carbon dioxide on silica // Langmuir. – 2001. – Т. 17. – №. 14. – С. 4316-4321.

107. Tatsuda N., Goto Y., Setoyama N., Fukushima Y. Adsorption of carbon dioxide on mesoporous silicas near the critical temperature // *Adsorption Science & Technology*. – 2005. – T. 23. – №. 9. – C. 763-776.
108. Gruskiewicz M. S., Wesolowski D. J., Cole D. R. Thermophysical Properties of Pore-Confined Supercritical CO₂ by Vibrating Tube Densimetry // *Proceedings, Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. – 2011.
109. Gruskiewicz M. S., Rother G., Wesolowski D. J., Cole D. R., Wallacher D. Direct measurements of pore fluid density by vibrating tube densimetry // *Langmuir*. – 2012. – T. 28. – №. 11. – C. 5070-5078.
110. Evans R., Marconi U. M. B., Tarazona P. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. – 1986. – T. 82. – №. 10. – C. 1763-1787.
111. Gelb L. D., Gubbins K. E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems // *Reports on Progress in Physics*. – 1999. – T. 62. – №. 12. – C. 1573.
112. Thommes M., Findenegg G. H. Pore condensation and critical-point shift of a fluid in controlled-pore glass // *Langmuir*. – 1994. – T. 10. – №. 11. – C. 4270-4277.
113. Evans R. Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – T. 2. – №. 46. – C. 8989.
114. Duffy J. A., Wilkinson N. J., Fretwell H. M., Alam M. A., Evans R. Phase transitions of CO₂ confined in nanometer pores as revealed by positronium annihilation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – T. 7. – №. 50. – C. L713.
115. Thommes M., Köhn R., Fröba M. Sorption and pore condensation behavior of nitrogen, argon, and krypton in mesoporous MCM-48 silica materials // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – T. 104. – №. 33. – C. 7932-7943.
116. Ball P. C., Evans R. Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid: capillary criticality and hysteresis // *Langmuir*. – 1989. – T. 5. – №. 3. – C. 714-723.
117. Michalski T., Benini A., Findenegg G. H. A study of multilayer adsorption and pore condensation of pure fluids in graphite substrates on approaching the bulk critical point // *Langmuir*. – 1991. – T. 7. – №. 1. – C. 185-190.
118. Branton P. J., Sing K. S. W., White J. W. Adsorption of carbon tetrachloride and nitrogen by 3.4 nm pore diameter siliceous MCM-41 // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1997. – T. 93. – №. 13. – C. 2337-2340.
119. Morishige K., Shikimi M. Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore // *The Journal of chemical physics*. – 1998. – T. 108. – №. 18. – C. 7821-7824.
120. Eesley G. L. *Coherent Raman Spectroscopy*. – New York: Pergamon Press, 1981. – 148 p.

121. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях / С. Бродерсен, Ж. М. Фридман, Х. В. Клекнер, Г. В. Найтен, Дж. В. Ниблер, Д. Л. Руссо, Х. В. Шреттер, Р. П. Сривастава, А. Вебер, П. Ф. Вильямс, Х. Р. Заиди; ред. А. Вебер ; пер. И. Л. Фабелинский. – Москва: Мир, 1982. – 376 с.
122. Bengtsson P. E., Martinsson L., Alden M., Kröll S. Rotational CARS thermometry in sooting flames // *Combustion science and technology*. – 1992. – Т. 81. – №. 1-3. – С. 129-140.
123. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. Когерентная поляризационная спектроскопия комбинационного рассеяния света // *Докл. Акад. Наук СССР*. – 1977. – Т. 233. – №. 3. – С. 338-341.
124. Akhmanov S. A., Bunkin A. F., Ivanov S. G., Koroteev N. I. Polarization active Raman spectroscopy and coherent Raman ellipsometry // *Sov. Phys. JETP*. – 1978. – Т. 47. – С. 667-677.
125. Cheng J. X., Book L. D., Xie X. S. Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy // *Optics letters*. – 2001. – Т. 26. – №. 17. – С. 1341-1343.
126. Oron D., Dudovich N., Silberberg Y. Femtosecond phase-and-polarization control for background-free coherent anti-Stokes Raman spectroscopy // *Physical Review Letters*. – 2003. – Т. 90. – №. 21. – С. 213902
127. Mueller M., Schins J. M., Wurfel G. W. H. Shot-noise limited detection sensitivity in multiplex CARS microscopy // *Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences IV*. – International Society for Optics and Photonics, 2004. – Т. 5323. – С. 195-204.
128. Rinia H. A., Bonn M., Müller M. Quantitative multiplex CARS spectroscopy in congested spectral regions // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Т. 110. – №. 9. – С. 4472-4479.
129. Vartiainen E. M., Rinia H. A., Müller M., Bonn M. Direct extraction of Raman line-shapes from congested CARS spectra // *Optics Express*. – 2006. – Т. 14. – №. 8. – С. 3622-3630.
130. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. / ред. М. А. Ельяшевич; пер. Я. С. Бобович и Б. И. Степанова – М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1949. – 647 с.
131. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
132. Rasetti F. Selection rules in the raman effect // *Nature*. – 1929. – Т. 123. – №. 3107. – С. 757-759.
133. Rasetti F. Raman effect in gases // *Nature*. – 1929. – Т. 123. – №. 3093. – С. 205-205.
134. Fermi E. Über den ramaneffekt des kohlendioxys // *Zeitschrift für Physik*. – 1931. – Т. 71. – №. 3. – С. 250-259.
135. Herzberg G. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. – Toronto; New York: Van Nostrand, 1945. – Т. 2.

136. Аракчеев В. Г., Морозов В. Б. Сужение колебательного спектра при сжатии жидкой двуокиси углерода // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – №. 7. – С. 574-579.
137. Аракчеев В. Г., Баграташвили В. Н., Валеев А. А., Морозов В. Б., Попов В. К. Особенности уширения колебательных полос в спектре двуокиси углерода вблизи критической температуры // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – Т. 5. – №. 4. – С. 32-42.
138. Cabaço M. I., Longelin S., Danten Y., Besnard M. Local density enhancement in supercritical carbon dioxide studied by Raman spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Т. 111. – №. 50. – С. 12966-12971.
139. Cabaço M. I., Besnard M., Longelin S., Danten Y. Evolution with the density of CO₂ clustering studied by Raman spectroscopy // Journal of Molecular Liquids. – 2010. – Т. 153. – №. 1. – С. 15-19.
140. Arakcheev V. G., Kireev V. V., Morozov V. B., Olenin A. N., Tunkin V. G., Valeev A. A., Yakovlev D. V. Collisionally induced dephasing and rotational energy transfer in the CO₂ Fermi dyad 'blue' Q-branch 1388 cm⁻¹ // Journal of Raman Spectroscopy. – 2007. – Т. 38. – №. 8. – С. 1046-1051.
141. Bentz D. P., Garboczi E. J., Quenard D. A. Modelling drying shrinkage in reconstructed porous materials: application to porous Vycor glass // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 1998. – Т. 6. – №. 3. – С. 211.
142. Levitz P. Off-lattice reconstruction of porous media: critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport // Advances in Colloid and Interface Science. – 1998. – Т. 76. – С. 71-106.
143. Elmer T. H. Porous and reconstructed glasses // ASM International, Engineered Materials Handbook. – 1991. – Т. 4. – С. 427-432.
144. Nordberg M. E. Properties of some Vycor-brand glasses // Journal of the American Ceramic Society. – 1944. – Т. 27. – №. 10. – С. 299-305.
145. What is a Vycor? // Applies Optics. – 1979. – Т. 18. – №. 19 – С. 3208-3210, 3248.
146. Egerton T. A., Hardin A. H., Kozirovski Y., Sheppard N. Raman spectra of molecules adsorbed on porous Vycor glass; elimination of the fluorescent background // Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications. – 1971. – №. 16. – С. 887-889.
147. Page J. H., Liu J., Abeles B., Herbolzheimer E., Deckman H. W., Weitz D. A. Adsorption and desorption of a wetting fluid in Vycor studied by acoustic and optical techniques // Physical Review E. – 1995. – Т. 52. – №. 3. – С. 2763.
148. Soprnyuk V. P., Wallacher D., Huber P., Knorr K., Kityk A. V. Freezing and melting of Ar in mesopores studied by optical transmission // Physical Review B. – 2003. – Т. 67. – №. 14. – С. 144105.

149. Varanakkottu S. N., Engelbart H., Joshi S., Still M., Xiao W., Hardt S. Light-controlled tuning of the optical properties of nanoporous glass // *Optics express*. – 2014. – Т. 22. – №. 21. – С. 25560-25569.
150. Evstrapov A. A., Esikova N. A., Antropova T. V. Study of porous glasses by the methods of optical spectroscopy // *Journal of Optical Technology*. – 2008. – Т. 75. – №. 4. – С. 266-270.
151. Antropova T. V., Drozdova I. A., Yastrebov S. G., Evstrapov A. A. Porous glass: inhomogeneities and light transmission // *Optica Applicata*. – 2000. – Т. 30. – №. 4. – С. 553-568.
152. Ogawa S., Nakamura J. Hysteretic characteristics of $1/\lambda^4$ scattering of light during adsorption and desorption of water in porous Vycor glass with nanopores // *JOSA A*. – 2013. – Т. 30. – №. 10. – С. 2079-2089.
153. Ishimaru A. Wave propagation and scattering in random media. – New York: Academic press, 1978. – Vols. 1 and 2.
154. Tedder S. A., Weigl M. C., Seeger T., Leipertz A. Determination of probe volume dimensions in coherent measurement techniques // *Applied optics*. – 2008. – Т. 47. – №. 35. – С. 6601-6605.
155. Lucht R. P., Farrow R. L. Saturation effects in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy of hydrogen // *JOSA B*. – 1989. – Т. 6. – №. 12. – С. 2313-2325.
156. Lucht R. P., Farrow R. L. Calculation of saturation line shapes and intensities in coherent anti-Stokes Raman scattering spectra of nitrogen // *JOSA B*. – 1988. – Т. 5. – №. 6. – С. 1243-1252.
157. Zadkov V. N., Koroteev N. I., Rychov M. V., Feodorov A. B. Saturation spectroscopy of coherent Raman scattering in molecular gases // *Applied Physics B*. – 1984. – Т. 34. – №. 3. – С. 167-170.
158. Guo J., Andre P., Adam M., Panyukov S., Rubinstein M., DeSimone J. M. Solution properties of a fluorinated alkyl methacrylate polymer in carbon dioxide // *Macromolecules*. – 2006. – Т. 39. – №. 9. – С. 3427-3434.
159. Lavorel B., Millot G., Saint-Loup R., Berger H. Study of collisional effects on band shapes of the $\nu_1/2\nu_2$ Fermi dyad in CO_2 gas with stimulated Raman spectroscopy. II. Simultaneous line mixing and Dicke narrowing in the ν_1 band // *The Journal of Chemical Physics*. – 1990. – Т. 93. – №. 4. – С. 2185-2191.
160. Schrötter H. W., Klöckner H. W. Raman scattering cross sections in gases and liquids // *Raman spectroscopy of gases and liquids*. – 1979. – С. 123-166.
161. Алешкевич В. А., Ахманов С. А., Жданов Б. В., Ковригин А. И., Кузнецов В. И., Сухоруков А. П. Исследование частотных характеристик оптического пробоя твердых прозрачных диэлектриков в поле наносекундных лазерных импульсов // *ЖТФ*. – 1976. – Т. 46. – № 8. – С. 1693-1699

162. Баграташвили В. Н., Волков Р. В., Гордиенко В. М., Макаров И. А., Цыпина С. И., Чутко Е. А., Шашков А. А. Фемтосекундный пробой в пористом и кварцевом стекле в условиях острой фокусировки лазерного излучения // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2006. – №. 6. – С. 33-36.
163. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. CARS detection of liquid-like phase appearance in small mesopores // *Laser Physics*. – 2017. – Т. 27. – №. 11. – С. 115701.
164. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. Spectroscopic characterization of adsorbate confined in small mesopores: Distinction of first surface-adsorbed layer, polymolecular layers, and liquid clusters // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2018. – Т. 49. – №. 12. – С. 1945-1952.
165. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. CARS-measurement of adsorption isotherms of carbon dioxide in Vycor glass and CARS-porosimetry // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2021. – Т. 52. – №. 9. – С. 1507-1514.
166. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. CARS Diagnostics of Molecular Fluid Phase Behavior in Nanoporous Glasses // *Progress in Photon Science, Springer Series in Chemical Physics* (eds. Yamanouchi K., Manshina A. A., Makarov V. A.) – Springer, Cham – 2021. – Т. 127 – С. 121-147.
167. Муратов Г. Н., Скрипов В. П. Поверхностное натяжение двуокиси углерода // *Теплофизика высоких температур*. – 1982. – Т. 20. – №. 3. – С. 596-598.
168. Shelekhin A. B., Pien S., Ma Y. H. Permeability, surface area, pore volume and pore size of Vycor glass membrane heat-treated at high temperatures // *Journal of membrane science*. – 1995. – Т. 103. – №. 1-2. – С. 39-43.
169. Митин И. В., Русаков В. С. Анализ и обработка экспериментальных данных. – Москва: Физический факультет МГУ, 2006. – 44 с.
170. Barsotti E., Tan S. P., Saraji S., Piri M., Chen J. H. A review on capillary condensation in nanoporous media: Implications for hydrocarbon recovery from tight reservoirs // *Fuel*. – 2016. – Т. 184. – С. 344-361.
171. Thommes M. Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials // *Nanoporous Materials: Science and Engineering*. – 2004. – С. 317-364.
172. Thommes M., Cychosz K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges // *Adsorption*. – 2014. – Т. 20. – №. 2-3. – С. 233-250.
173. Landers J., Gor G. Y., Neimark A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – Т. 437. – С. 3-32.

174. Arakcheev V., Bekin A., Morozov V. Spectroscopic characterization of supercritical carbon dioxide density change under isochoric heating in mesoporous glass // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Т. 143. – С. 353-357.
175. Melnichenko Y. B., Wignall G. D., Cole D. R., Frielinghaus H. Adsorption of supercritical CO₂ in aerogels as studied by small-angle neutron scattering and neutron transmission techniques // *The Journal of chemical physics*. – 2006. – Т. 124. – №. 20. – С. 204711.
176. Физическая энциклопедия. Т.1 / Гл.ред. А.М. Прохоров. Ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич и др. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – 704 с.
177. Физическая энциклопедия. Т.4 / Гл.ред. А.М. Прохоров. Ред. кол. Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. – 704 с.