

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА – 2022

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители — **Морозов Вячеслав Борисович**,
кандидат физико-математических наук, доцент

Аракчеев Владимир Генрихович,
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты — **Першин Сергей Михайлович**,
доктор физико-математических наук,
Научный центр волновых исследований Института
общей физики им. А.М. Прохорова,
лаборатория лазерной спектроскопии,
главный научный сотрудник

Свиридов Александр Петрович,
доктор физико-математических наук,
Институт фотонных технологий ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН,
лаборатория лазерной химии,
ведущий научный сотрудник

Буриков Сергей Алексеевич,
кандидат физико-математических наук,
Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
кафедра квантовой электроники,
лаборатория лазерной спектроскопии растворов
супрамолекулярных соединений и наноструктур,
старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «22» декабря 2022 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.013.4. Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

E-mail: diss.sov.31@physics.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/502316461/>

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета МГУ.013.4,
Кандидат физико-математических наук

А.А.Коновко

Общая характеристика работы

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 окологранных 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 [2], очисткой [1], адресной доставкой лекарств [3], а также сепарацией, изоляцией [4] и детектированием веществ [5]. 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 [6,7]. 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 же их размера всё большую роль начинают играть неоднородности пористой сети и различные дефекты поверхности пор, а также эффекты нанометрового ограничения пространства [8-10]. Так, например, жидкая фаза в малых нанопорах более неоднородна, чем в свободном объёме, что затрудняет определение её плотности исходя из простых термодинамических соображений [11]. 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 неоднозначностью, поскольку результат зависит от допущений, заложенных как в модель взаимодействия адсорбата с поверхностью пор, так и в модель пористой системы.

Благодаря наличию широкого круга прозрачных объёмных нанопористых материалов развиваются оптические методы диагностики адсорбции [12-16]. В частности, методы спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяют получать сигнал

непосредственно от молекул, находящихся внутри пор [17-20]. 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 НПП. Впервые открытый в 1965 году Мэйкером и Терхьюном [21] метод КАРС получил широкое развитие в семидесятых 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 [22,23]. В частности, в 1972 году в работе [24] 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 [25,26] и жидкостных сред [27,28], плазмы [29], пламён и продуктов горения [30,31], биологических объектов [32]. Работы [33,34] показали применимость КАРС-спектроскопии к диагностике молекулярных сред в порах НПП. В дальнейшем цикл работ [35-42] 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 НПП [35,38].

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 [43], в том числе, связанных с пористыми материалами. Например, 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 [44,45]. Кроме того, она используется как вытесняющий агент при добыче углеводородов из пористых геологических пород [46,47]. Параллельно решается сопутствующая задача захоронения двуокиси углерода, являющейся основным парниковым газом и выделяемой при сжигании ископаемых видов топлива [48]. 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 [49,50] и часто используются в качестве модельных НПП 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 [51].

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 ($\sim 310\text{ Амага}$) вблизи критической температуры ($\sim 31\text{ }^{\circ}\text{C}$) составила $\sim 50\%$.

Публикации и апробация работы

Список публикаций по теме диссертации в журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus, RSCI и Перечень изданий МГУ:

- 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** (*импакт-фактор по WoS: 1.366*)
- 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** (*импакт-фактор по WoS: 3.133*)
- 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** (*импакт-фактор по WoS: 4.577*)
- 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** (*импакт-фактор по WoS: 3.133*)

Иные научные труды:

- 1) 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** (*импакт-фактор по Scopus: 0.6*)

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- 26th International Laser Physics Workshop, 17-21 июля 2017, Казань, Россия
- XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018». Секция «Физика», 9-13 апреля 2018, Москва, Россия
- Laser Physics Workshop 27th, 16-20 июля 2018, Ноттингем, Великобритания
- 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.

Структура диссертации

Диссертационная работа содержит аннотацию, введение, четыре главы, заключение, список используемых сокращений, словарь терминов и список цитируемой литературы. После каждой главы сформулированы краткие итоги. Объём работы составляет 125 страниц, включая 58 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 177 наименований.

Содержание диссертации

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

Первая глава содержит теоретические и практические сведения по теме диссертационной работы и состоит из трёх параграфов. В первом параграфе рассматривается явление адсорбции в нанопористых материалах при докритических температурах. Излагается на качественном уровне природа физической адсорбции. Приводится классификация нанопор по размеру [52]. В частности, раскрывается понятие «мезопоры» – это поры диаметром от 2 нм до 50 нм. Особое внимание далее акцентируется на особенностях физической адсорбции в мезопористых материалах при наличии сильного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Для такого случая, в частности для адсорбции двуокиси углерода в мезопористых силикатных стеклах, характерны изотермы адсорбции типа IV: при низких давлениях имеет место моно- и полимолекулярная адсорбция, а при высоких давлениях – заполнение пор жидкостью по механизму капиллярной конденсации (Рис. 1). Далее приводится описание модели полимолекулярной адсорбции БЭТ [52], которая позволяет анализировать изотермы адсорбции при низких давлениях и определять величину ёмкости монослоя. Кратко описывается уравнение Кельвина для капиллярной конденсации, которое даёт возможность оценить средний размер мезопор [52].

Во втором параграфе рассмотрены особенности адсорбции при сверхкритических условиях в нанопорах. Особое внимание уделяется представлению имеющих данных о сверхкритической двуокиси углерода в свободном объёме и её адсорбции в силикатных мезопористых материалах. Кратко рассматриваются понятия сверхкритического состояния и критической точки вещества в свободном объёме, а также поведение плотности и сжимаемости двуокиси углерода вблизи критической точки (Рис. 2 А). Критическая точка двуокиси углерода характеризуется температурой $T_{кр} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ (304 К), давлением $P_{кр} = 72.8$ атм и критической плотностью $\rho_{кр} = 0.467$ г/см³ (238 Амага) [53].

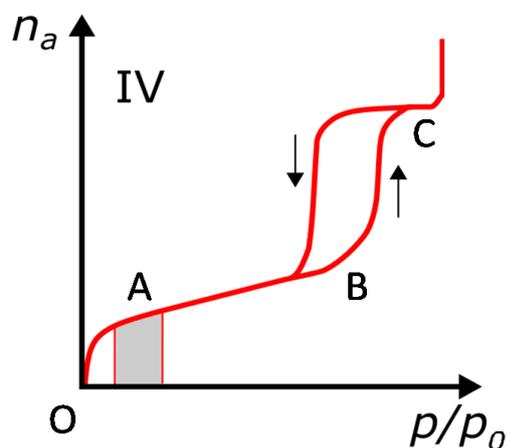


Рис. 1. Изотерма адсорбции типа IV. Участок OA – формирование монослоя, AB – полимолекулярная адсорбция, BC – капиллярная конденсация. Стрелки «вверх» и «вниз» указывают на ветви адсорбции и десорбции соответственно.

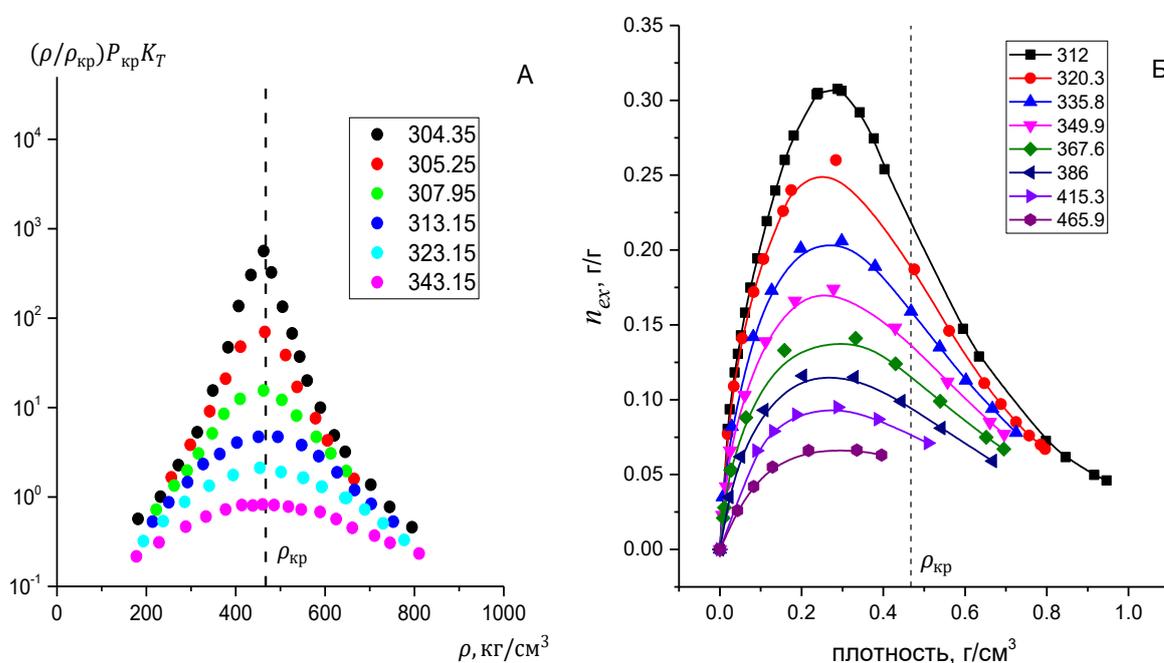


Рис. 2. А – Изотермическая сжимаемость сверхкритической двуокиси углерода вблизи критической точки при разных сверхкритических температурах [54]. Б – Изотермы избыточной адсорбции двуокиси углерода в силикагеле со средним радиусом пор ~ 6 нм при температурах выше критической [55]. Температуры указаны в градусах Кельвина.

Далее описывается общая специфика адсорбции в нанопористых материалах при сверхкритических температурах. 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 условиях свободного объёма при тех же давлениях [56]. Приводятся характерные изотермы адсорбции сверхкритической двуокиси углерода в силикатных мезопористых материалах, которые демонстрируют её уплотнение в мезопорах вблизи критической температуры (Рис. 2 Б). Кратко рассматривается явление сдвига критической точки в нанопорах.

Третий параграф посвящен описанию метода КАРС и его возможностей для исследования двуокиси углерода в мезопорах. В пункте 1.3.1 приводится скалярное описание КАРС, используемое в диссертационной работе для расчёта спектров. Согласно [22] интенсивность сигнала КАРС как функция разностной частоты $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ при выполнении условия фазового синхронизма может быть описана следующей формулой:

$$I_a(\Delta\omega) \sim |\lambda_R(\Delta\omega) + \lambda_{NR}|^2 I_1^2 I_2, \quad (1)$$

где I_a , I_1 и I_2 – интенсивности антистоксового излучения и излучений накачек с частотами ω_1 и ω_2 , $\lambda_R(\Delta\omega)$ и λ_{NR} – резонансная и нерезонансная составляющая коэффициента нелинейной связи, которые определяют интенсивность сигнала КАРС и его зависимость от поляризаций взаимодействующих волн. При наличии нескольких однородно уширенных комбинационных резонансов функция $\lambda_R(\Delta\omega)$ может быть представлена их суперпозиция:

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

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 пропорциональны концентрациям зондируемых молекул N_k и сечениям рассеяния, а также зависят от поляризаций взаимодействующих волн [22]. Сигнал КАРС является результатом интерференции резонансных вкладов как между собой, так и с нерезонансным вкладом, который также называют нерезонансным фоном. Присутствие последнего приводит к характерной асимметрии формы измеряемого спектра, что можно увидеть на примере уединенного резонанса (Рис. 3).

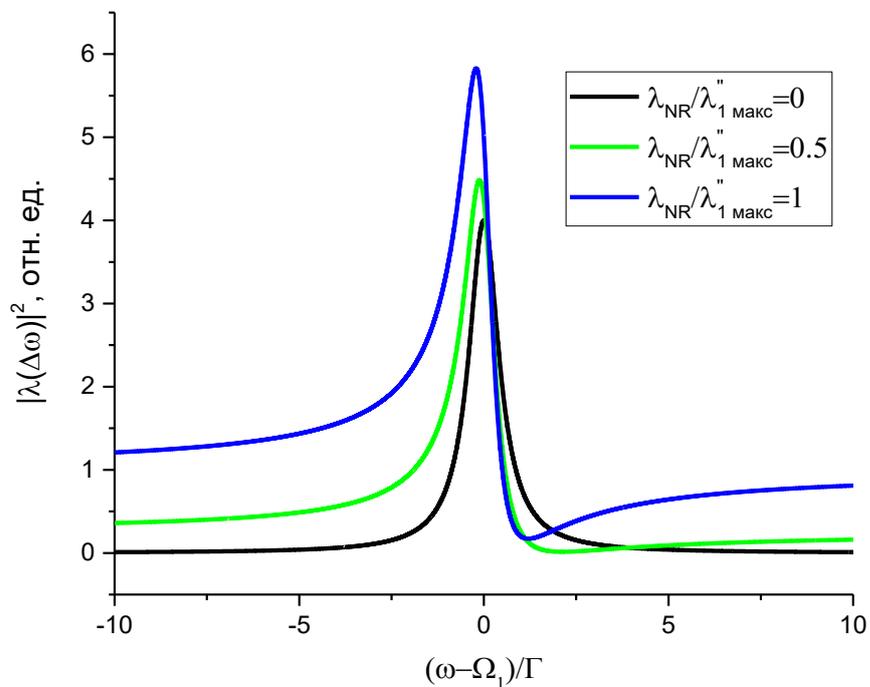


Рис. 3. КАРС-спектры одиночного комбинационного резонанса, рассчитанные при разных соотношениях $\lambda_{NR}/(\lambda''_{1 \text{ макс}})$, где $(\lambda''_{1 \text{ макс}})$ – максимальное значение функции $\lambda''_1(\Delta\omega)$ (действительная часть функции $\lambda_1(\Delta\omega)$).

В следующем пункте параграфа представлены колебательные моды молекулы двуокиси углерода (Рис. 4). Рассмотрено поведение спектральных характеристик Q-ветви высокочастотной (1388.3 cm^{-1}) компоненты фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$, поскольку именно она использовалась в качестве индикатора для анализа поведения двуокиси углерода в мезопорах. Представлены зависимости комбинационного сдвига и ширины спектров этой компоненты от плотности для газообразной, жидкой и сверхкритической двуокиси углерода.

В последнем пункте приводится обзор предшествующих результатов по КАРС-спектроскопии двуокиси углерода в мезопористых стеклах. Приведены характерные спектры, демонстрирующие возможность наблюдать спектральные вклады поверхностного адсорбата и жидкой фазы в мезопорах. Приводится анализ достоинств и недостатков использования коллинеарной и неколлинеарной схемы КАРС в предшествующих работах [35-42]. На основе него формулируется вывод о предпочтительности реализации неколлинеарной схемы КАРС для решения сформулированных задач диссертационной работы.

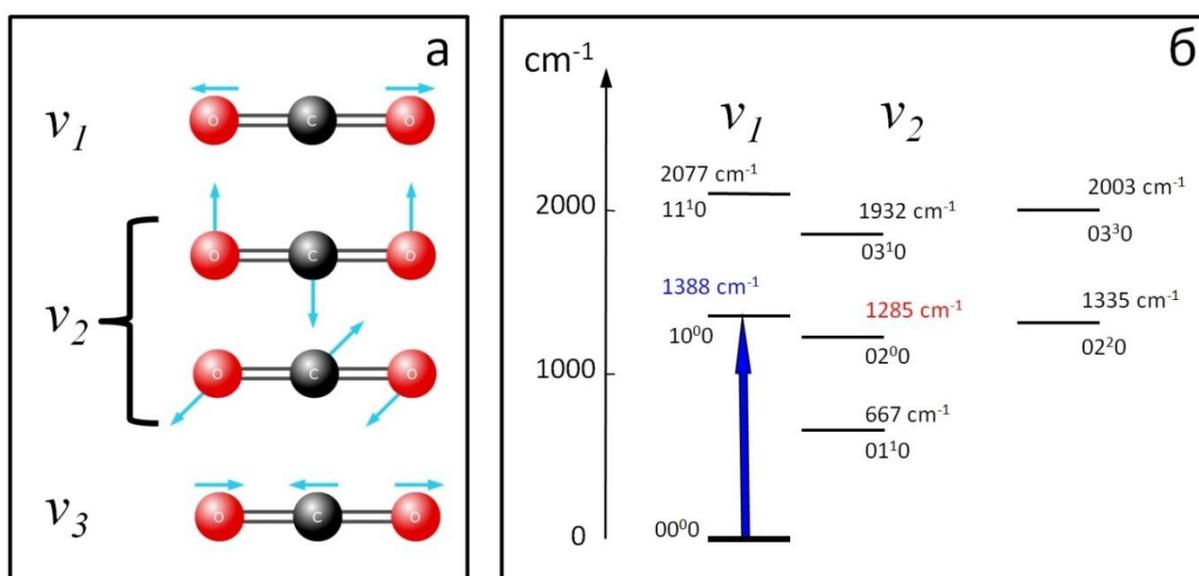


Рис. 4. Нормальные колебания (а) и схема колебательных уровней (б) молекулы двуокиси углерода. Синяя стрелка соответствует комбинационному переходу на частоте 1388.3 cm^{-1} , который использовался в качестве индикатора для анализа поведения двуокиси углерода в мезопорах.

Во второй главе приведено описание экспериментальной установки, КАРС-спектрометра и исследуемых образцов. Первый параграф содержит описание кюветы высокого давления, системы напуска газа и системы терморегулирования. Рабочий объём кюветы составлял $\sim 1.6 \text{ cm}^3$. При испытаниях кювета оставалась герметичной вплоть до давлений 250 атм, что позволяло проводить исследования с жидкой или сверхкритической двуокисью углерода.

Второй параграф посвящён исследуемым образцам мезопористых силикатных стёкол Вайкор (Vycor) и ДВ-1М. В нём дана общая информация об их структуре пористой системы (Рис. 5) и характеристиках, описана их подготовка к экспериментам. Используемые образцы стекол Вайкор и ДВ-1 имели средний диаметр пор $\sim 4 \text{ nm}$ и $\sim 7 \text{ nm}$,

соответственно, а ширина распределения пор по диаметру составляла ~ 1 нм. Оба типа пористых стёкол состоят на 96 % из диоксида кремния.

Также продемонстрированы особенности оптического пропускания образца стекла Вайкор при адсорбции двуоксида углерода, в частности в области капиллярной конденсации. При относительно низких давлениях, а также при полном заполнении пор жидкостью, пучок в целом остаётся коллимированным после прохождения через образец. Однако в области капиллярной конденсации излучение сильно рассеивается, демонстрируя спекл-структуру и угловое расхождение пучка. Такое поведение связано, в том числе, с неравномерным заполнением пор жидкостью вследствие неоднородной структуры образца по его объёму, в частности по его сечению [59]. 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, применялась нормировка на величину амплитуды нерезонансного фона.

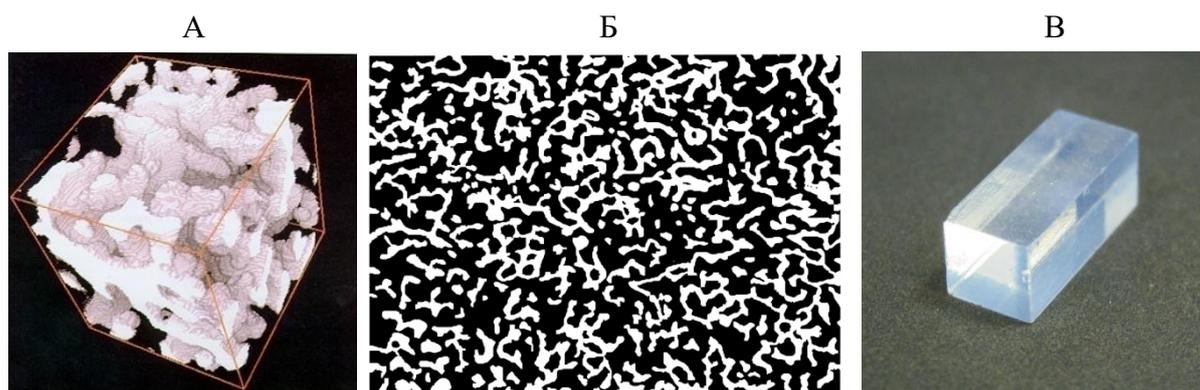


Рис. 5. Стекло Вайкор: А – восстановленное изображение пористой системы [57]; Б – изображение пористой системы, полученное с помощью ПЭМ [58] (черным цветом обозначены пустоты); В – фотография нанопористого образца.

В третьем параграфе представлено описание КАРС-спектрометра (Рис. 6). Он включает в себя два импульсных лазерных источника на кристаллах Nd:YAG с ламповой накачкой и пассивной модуляцией добротности, с частотой следования импульсов 10 Гц. Первый лазерный источник 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 параметрического генератора света, накачиваемого импульсами третьей гармоники от второго лазерного источника. Характерные параметры импульсов ω_1 и ω_2 – длина волны λ , энергия W , длительность τ и спектральная ширина Γ – приведены соответственно на Рис. 6. 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. В реализованных экспериментах характерное время дефазировки T_2 для этой линии было существенно меньше длительности импульсов τ , что соответствует условию стационарной КАРС-спектроскопии. 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 . При имеющихся параметрах юстировки и лазерных пучков продольный и поперечный размер области генерации сигнала КАРС составляли $\sim 7 \text{ мм}$ и $\sim 70 \text{ мкм}$ соответственно.

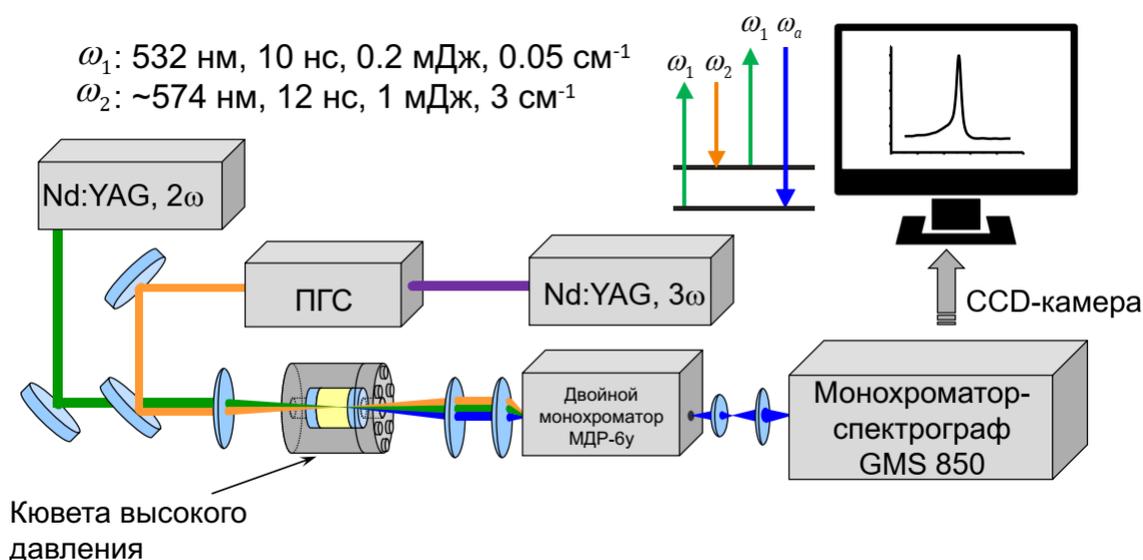


Рис. 6. Схема оптической части КАРС-спектрометра.

Для селекции антистоксова сигнала и регистрации спектров использовался каскад из двух монохроматоров, работающих с открытой выходной щелью в режиме сложения дисперсий. Величина обратной дисперсии спектрометра составила $\sim 0.009 \text{ нм/пиксель}$. Спектр КАРС-сигнала регистрировался путем накопления при пошаговой перестройке частоты стоксовой компоненты ω_2 в диапазоне, соответствующем резонансному возбуждению колебательного перехода. Такая схема регистрации КАРС-спектров соответствует широкополосному бигармоническому возбуждению с прямоугольным спектром, полностью накрывающим резонанс в диапазоне частот $\sim 1365\div 1405 \text{ см}^{-1}$.

В четвёртом параграфе описывается методика обработки и анализа 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. Относительное среднеквадратичное отклонение точек сглаженного спектра от измеренного составило $\sim 6\%$, что определяет характерную погрешность измерения интенсивности КАРС-спектров. Для определения характеристик спектральных вкладов проводился расчет КАРС-спектров с помощью формулы (1). 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 в измеренных КАРС-спектрах наблюдалось несколько пиков на разных частотах, то расчёт спектров проводился с учётом сосуществования нескольких интерферирующих компонент, обусловленных различными фазовыми состояниями. При моделировании спектральных вкладов предполагалось, что все они уширены однородно, и в связи с этим использовалось выражение (2) для описания резонансной части. В результате определялись комбинационные сдвиги Ω_k , ширины Γ_k и амплитуды A_k всех спектральных резонансных вкладов, а также величина λ_{NR} , соответствующая нерезонансному фону. Она практически не зависит от частоты в относительно узком спектральном диапазоне измерений и характеризует амплитуду нерезонансного вклада, поэтому мы далее будем называть её амплитудой нерезонансного фона. Подобный подход к представлению спектральных вкладов двуокиси углерода в порах силикатных стекол ранее продемонстрировал свою применимость в работах [35-42]. Основная часть результатов была проанализирована с использованием двухкомпонентной модели в резонансной части (2). При расчёте спектров также учитывалась аппаратная функция КАРС-спектрометра, величина которой соответствовала гауссовскому спектру с шириной 0.35 см^{-1} при характерной ширине резонансных вкладов от 1.5 до 5 см^{-1} .

В третьей главе представлен комплекс экспериментальных результатов по КАРС-спектроскопии двуокиси углерода, адсорбируемой в мезопорах стекла Вайкор с диаметром пор 4 нм . Исследованы стадии физической адсорбции, наблюдаемые в различных диапазонах давлений. 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 определения спектроскопических характеристик и количественного описания каждой из присутствующих фаз. Для этого был проведён анализ и расчёт КАРС-спектров, позволивший оценить массовые доли фаз при различных условиях. Представленные в главе результаты продемонстрировали возможность определения среднего размера пор образца на основе данных, полученных при расчёте КАРС-спектров.

В параграфе 3.1 на качественном уровне анализируется поведение КАРС-спектров в широком диапазоне давлений от субмонослойного покрытия стенок пор до заполнения их объёма жидкостью. Приводится сравнение спектров, полученных с использованием коллинеарной и неколлинеарной схем, на основании которого обосновывается преимущество использования неколлинеарной схемы. 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 пикочек на частоте $\sim 1388 \text{ см}^{-1}$, соответствующей газу (на Рис. 7 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.

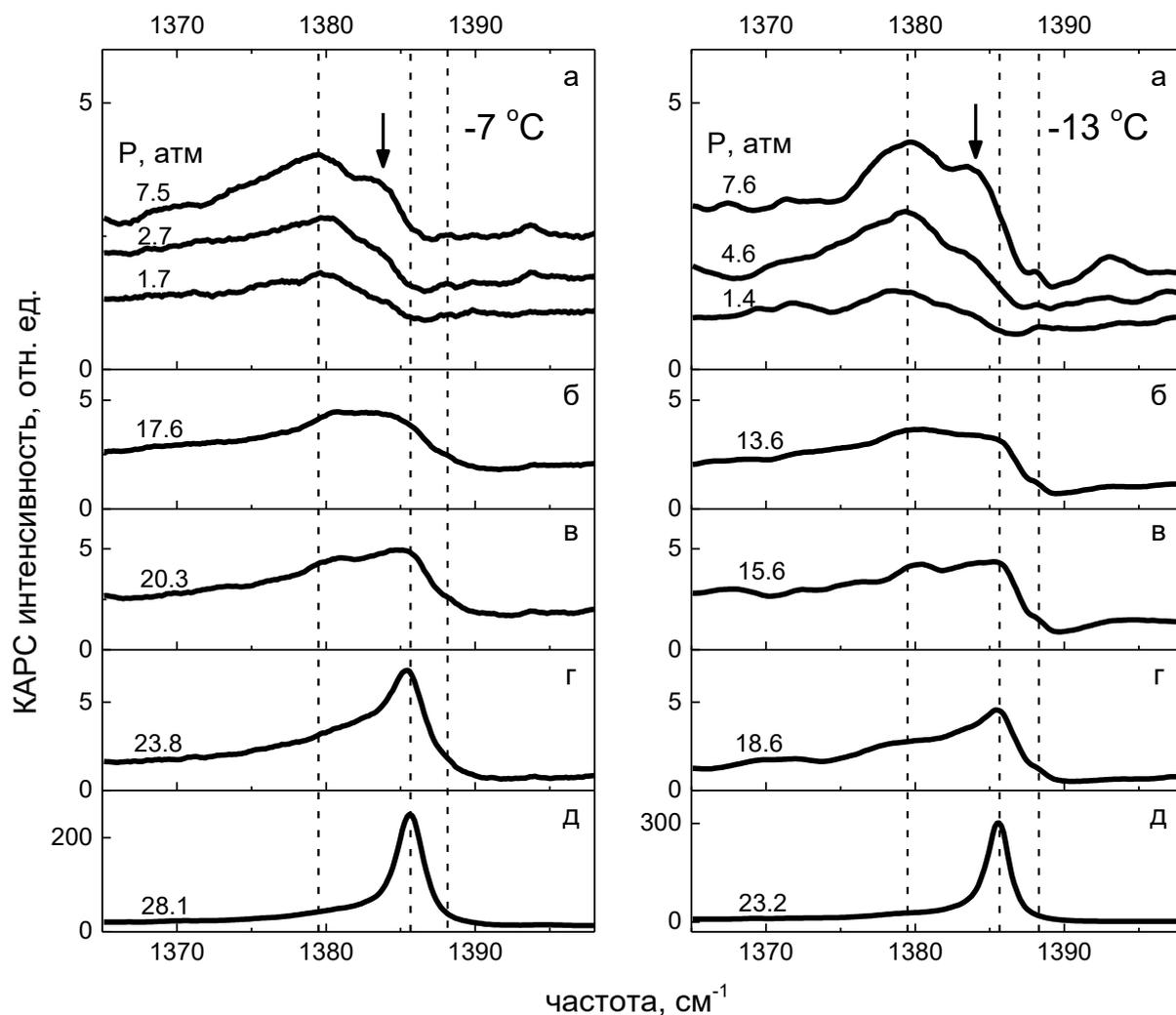


Рис. 7. КАРС-спектры Q-ветви диоксида углерода, измеренные при её изотермической компрессии в стекле Вайкор при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводились с использованием неколлинеарной схемы. Значения давления указаны для каждого спектра. Пунктирные 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.

Измерения были проведены для двух температур: $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. При самых низких давлениях возникает легко различимый широкий пик на частоте $\sim 1380\text{ см}^{-1}$ (Рис. 7 а). Поскольку он доминирует на фоне остальных вкладов, этот пик обусловлен молекулами, адсорбированными непосредственно на поверхности пор, то есть молекулами монослоя. При относительно высоких давлениях наблюдается пик, относящийся к жидкости в порах, на частоте $\sim 1385.5\text{ см}^{-1}$ (Рис. 7 в,г,д), который использовался для частотной привязки. При низких давлениях наблюдается также пик, находящийся вблизи частоты $\sim 1385\text{ см}^{-1}$ (её положение отмечено стрелкой на Рис. 7 а), который указывает на существование жидкоподобной фазы, присутствующей наряду с монослоем. Такая жидкоподобная фаза

при низких давлениях может представлять собой либо слои, адсорбированные поверх монослоя (которые в работе именуется для краткости полимолекулярными или полислоями), либо жидкие кластеры, образующиеся, например, в локальных областях пористой системы с большой кривизной поверхности.

Параграф 3.2 посвящен определению характеристик спектральных вкладов на основании результатов расчёта КАРС-спектров (Рис. 8). В пункте 3.2.1 определяются спектральные характеристики адсорбированных слоёв при низких давлениях. Частота и ширина линии вклада монослоя при $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила $\sim 1381\text{ см}^{-1}$ и $\sim 5.5\text{ см}^{-1}$ соответственно. В то же время вклад полислоёв по характеристикам ближе к жидкости и имеет частоту $\sim 1384\div 1384.5\text{ см}^{-1}$ и имеет ширину $\sim 3\div 4\text{ см}^{-1}$.

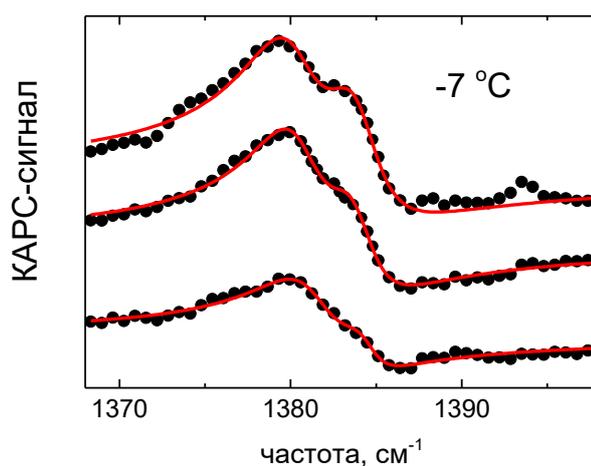


Рис. 8. КАРС-спектры Q-ветви диоксида углерода в стекле Вайкор при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, измеренные при относительно низких давлениях (точки) и расчётные спектры (линии), рассчитанные с учетом двух вкладов. Значения давлений в атмосферах указаны для каждого спектра.

В пункте 3.2.2 проведён анализ КАРС-спектров в области высоких давлений, где происходит заполнение пор жидкостью по механизму капиллярной конденсации. Расчёт спектров продемонстрировал, что частота вклада жидкости не изменяется с давлением и соответствует значению для жидкости в свободном объёме 1385.6 см^{-1} . В то же время спектр жидкой фазы в порах с давлением сужается, что отражает её постепенный переход от кластерного состояния к однородному при заполнении ею пор. Характерный спад ширины линии происходит при давлениях, близких к значениям давления капиллярной конденсации двуоксида углерода в порах радиуса $2\div 3\text{ нм}$, соответствующего по порядку величины порам образца стекла Вайкор (Рис. 9).

В пункте 3.2.3 анализируется область давлений, когда в спектре нет явно выраженных контрастных пиков (Рис. 7 б). Она отвечает стадии полислоистой адсорбции, которая сопровождается формированием жидкоподобной фазы. Расчёт спектров во всём диапазоне давлений с использованием двухкомпонентной модели показал, что частота высокочастотного вклада, который при низких давлениях соответствует полислоям, с ростом давления плавно увеличивается до значения в жидкости $\sim 1385.6\text{ см}^{-1}$ (Рис. 10). Такое смещение частоты в сторону жидкости и отражает постепенное образование жидкоподобной фазы, происходящее ещё до начала заполнения пор жидкостью по механизму капиллярной конденсации.

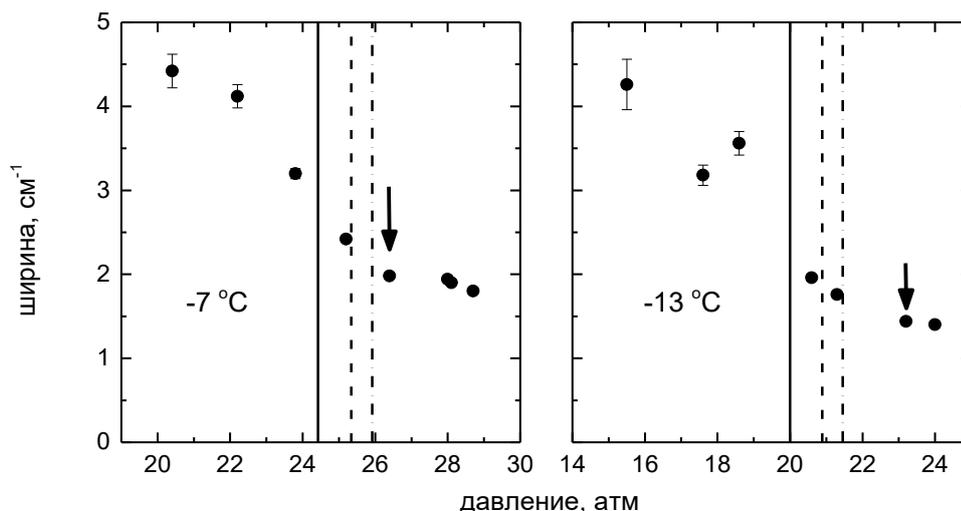


Рис. 9. Зависимости ширины вклада жидкости от давления, полученные при расчёте КАРС-спектров с учётом двух компонент. Вертикальные линии соответствуют рассчитанным с помощью уравнения Кельвина давлениям капиллярной конденсации для среднего радиуса пор 2 нм (сплошная линия), 2.5 нм (штриховая) и 3 нм (штрихпунктирная). Стрелками указаны точки, которые соответствуют полному заполнению пор жидкостью.

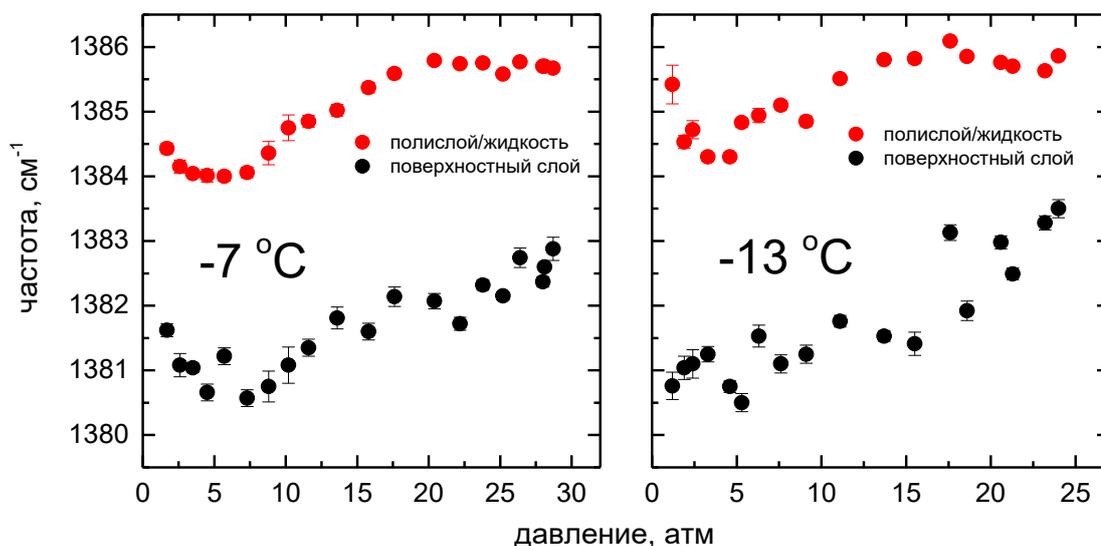


Рис. 10. Зависимости комбинационных сдвигов и ширин вкладов от давления, полученные при расчёте КАРС-спектров с использованием двух вкладов.

Следующий параграф 3.3 посвящён определению величин адсорбции сосуществующих фаз и построению изотерм адсорбции на основании данных об амплитуде вкладов. В пункте 3.3.1 демонстрируется поведение амплитуд вкладов и изменение общего уровня КАРС-сигнала с давлением. Показано, что амплитуда нерезонансного фона λ_{NR} , обусловленная мезопористым стеклом, отражает общий уровень КАРС-сигнала для каждого измеренного спектра. В пункте 3.3.2 описывается методика расчёта парциальных величин адсорбции. Амплитуды резонансных вкладов A_k нормировались на амплитуду нерезонансного фона λ_{NR} , что дало возможность определить

парциальные величины адсорбции каждой из фаз как количество вещества на единицу массы адсорбента. В частности, это позволило построить изотермы адсорбции, которые оказались в хорошем количественном согласии с изотермами, полученные объёмным методом для подобного образца стекла Вайкор (Рис. 11).

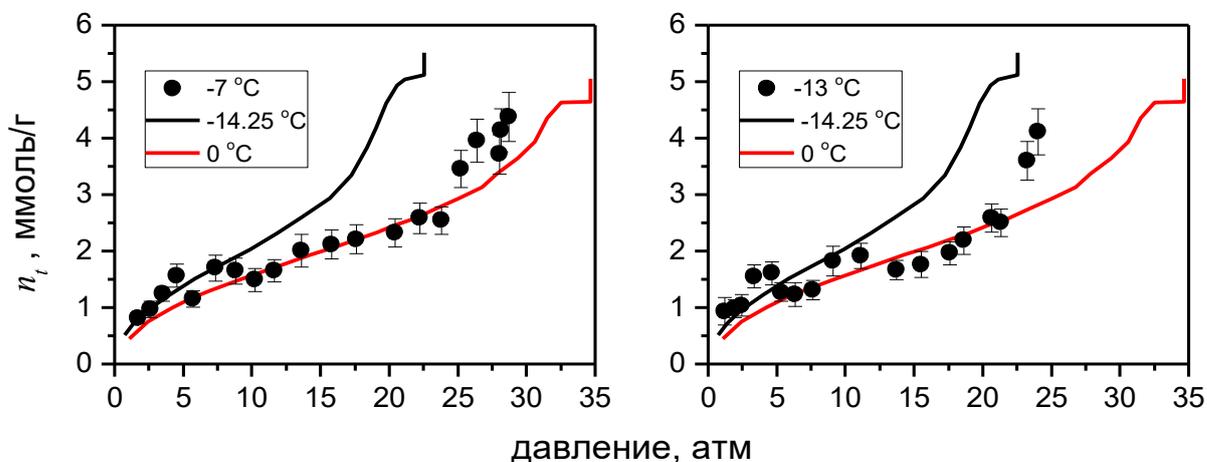


Рис. 11. Изотермы адсорбции двуокиси углерода в стекле Вайкор при разных температурах, полученные с помощью метода КАРС. Сплошными линиями указаны изотермы, построенные на основании данных работ [60,61].

В пункте 3.3.3 на основе результатов расчёта спектров показано, что величина адсорбции n_1 приповерхностных молекул в среднем сохраняет своё значение (Рис. 12), что позволило оценить ёмкость монослоя. В пункте 3.3.4 демонстрируется, что заполнение пор жидкостью может быть не только диагностировано по сужению её спектрального вклада, но и охарактеризовано количественно по росту его нормированной амплитуды (Рис. 13).

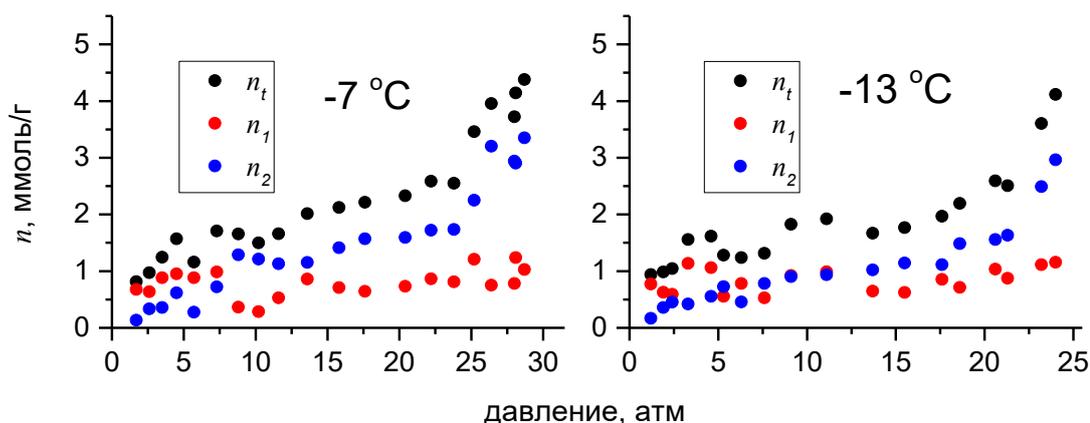


Рис. 12. Зависимости парциальных величин адсорбции от давления, полученные в рамках расчёта спектров с использованием двух вкладов. n_t – полная величина адсорбции, n_1 – парциальная величина адсорбции приповерхностного слоя, n_2 – парциальная величина адсорбции полислоев (при низких давлениях), жидкоподобной фазы и жидкости (при давлениях капиллярной конденсации)

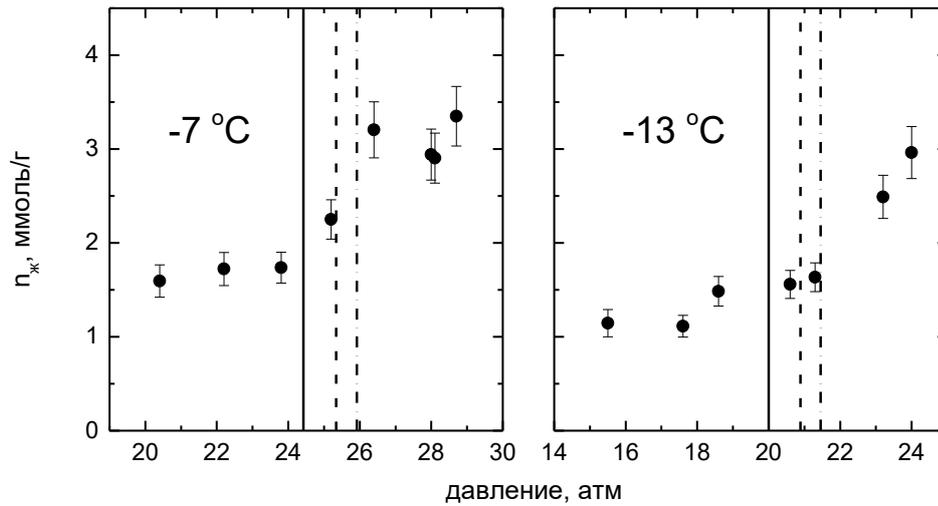


Рис. 13. Величина адсорбции жидкой фазы $n_{ж}$ от давления. Для каждой температуры вертикальные линии соответствуют давлениям капиллярной конденсации, рассчитанные с помощью уравнения Кельвина для среднего радиуса пор 2 нм (сплошная линия), 2.5 нм (штриховая) и 3 нм (штрихпунктирная).

В параграфе 3.4 приведены результаты оценки размера пор образца Вайкор на основании соотношения амплитуд спектральных вкладов жидкости и приповерхностного слоя. В приближении цилиндрической формы средний радиус пор r_p можно оценить по формуле

$$r_p = \frac{2V}{S}, \quad (3)$$

где V – суммарный объём пор, S – площадь поверхности пор. Хотя эта формула не учитывает особенности реальных пористых систем, она в большинстве случаев позволяет получить приемлемую оценку радиуса пор, в частности в стекле Вайкор [62]. На практике объём пор V можно определить, измерив объём жидкой фазы в случае, когда поры полностью ею заполнены. В предположении, что сечения рассеяния спектральных вкладов приповерхностного слоя и жидкости в порах одинаковы, формула (3) для оценки радиуса пор преобразуется в следующий вид:

$$r = 2t \left(1 + \frac{A_{ж}}{A_{п}} \right), \quad (4)$$

где $A_{ж}$ и $A_{п}$ – амплитуды поверхностного слоя и жидкости соответственно, t – толщина приповерхностного слоя. Формула (4) даёт возможность оценить радиус пор по соотношению амплитуд спектральных вкладов, которые были определены при подгонке КАРС-спектров, измеренных при полностью заполненных жидкостью порах. Подгонка спектров была проведена в рамках двухкомпонентной модели. Определённая по нескольким спектрам средняя величина радиуса пор оказалась равна 3 нм, что сопоставимо со значением $r_0 = 2$ нм, характерным для образца Вайкор.

В четвёртой главе представлены результаты исследования с помощью КАРС-спектроскопии в мезопористых стёклах с диаметром пор 4 и 7 нм адсорбции сверхкритической двуокиси углерода. В параграфе 4.1 приводятся особенности

проведения эксперимента, измеренные спектры и их качественный анализ. Измерения проводились при изохорическом нагреве в диапазоне температур от 30 °С до 70 °С. При данных температурах двуокись углерода при её нахождении в порах мезопористых образцов является сверхкритической согласно результатам работы [63]. 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 [53], что заметно выше значения критической плотности 238 Амага. После этого кювета закрывалась и оставалась закрытой в течение всего эксперимента. Таким образом, при температурах больше критической (~31 °С) двуокись углерода в кювете за пределами образца была сверхкритической.

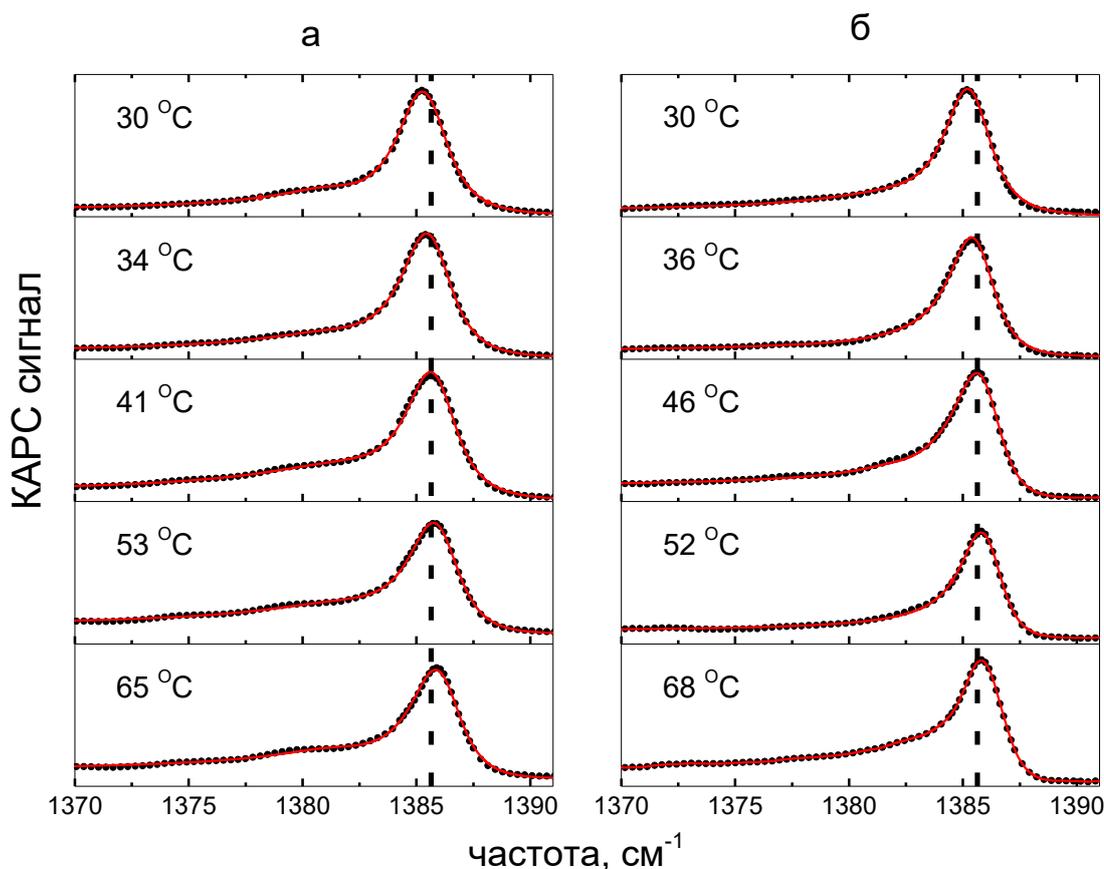


Рис. 14. КАРС-спектры (точки), измеренные при изохорическом нагревании сверхкритической двуокиси углерода в порах диаметром 4 нм (а) и 7 нм (б) и расчётные спектры (красные линии), полученные с помощью двухкомпонентной модели для резонансной части (2). Температура указана для каждого спектра.

Измерения спектров проводились с использованием неколлинеарной схемы сведения лучей, что позволило значительно снизить сигнал из свободного объёма. КАРС-спектры двуокиси углерода в мезопорах, измеренные при изохорическом нагревании (Рис. 14), содержат одиночный пик на частоте $\sim 1385.5 \text{ см}^{-1}$, 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 на частоте $\sim 1382 \text{ см}^{-1}$, и нерезонансного фона, обусловленного в основном материалом пористого образца. Было обнаружено, что с ростом температуры максимум КАРС-спектра сдвигается в область бóльших частот, что указывает на снижение плотности СКФ в порах при удалении от критической температуры. При этом изменение плотности СКФ в порах существенно не влияет на значение плотности в кювете ~ 310 Амага, поскольку объём пор образцов был существенно меньше внутреннего объёма кюветы. В параграфе 4.2 было дополнительно показано на примере поведения спектров в свободном объёме, что спектральный сдвиг непосредственно с изменением температуры не связан, а определяется именно плотностью. Кроме того, как проанализировано в параграфе 4.3, наблюдаемый сдвиг максимума КАРС-спектров с ростом температуры также не связан с вкладом приповерхностных молекул и нерезонансным фоном.

Расчёт спектров в рамках двухкомпонентной модели позволил количественно охарактеризовать величину уплотнения (то есть разницу между значениями плотности в мезопорах и в свободном объёме) вблизи критической температуры по комбинационному сдвигу интенсивного пика СКФ, что приводится в параграфе 4.3. Определённая таким способом величина уплотнения двуокси углерода вблизи критической температуры ($\sim 31^\circ \text{C}$) для пористых стекол с диаметром пор 4 нм и 7 нм составила порядка 50 % относительно значения плотности ~ 310 Амага в свободном объёме. Это также согласуется с результатами работы [63]. Кроме того, в параграфе 4.4 приведены расчёты плотности по сумме амплитуд спектральных вкладов приповерхностного слоя и СКФ из центральной части поры с использованием нормировки на амплитуду нерезонансного фона. Совокупность результатов этих расчётов дополнительно подтвердили значения плотности СКФ в мезопорах, полученные по комбинационному сдвигу.

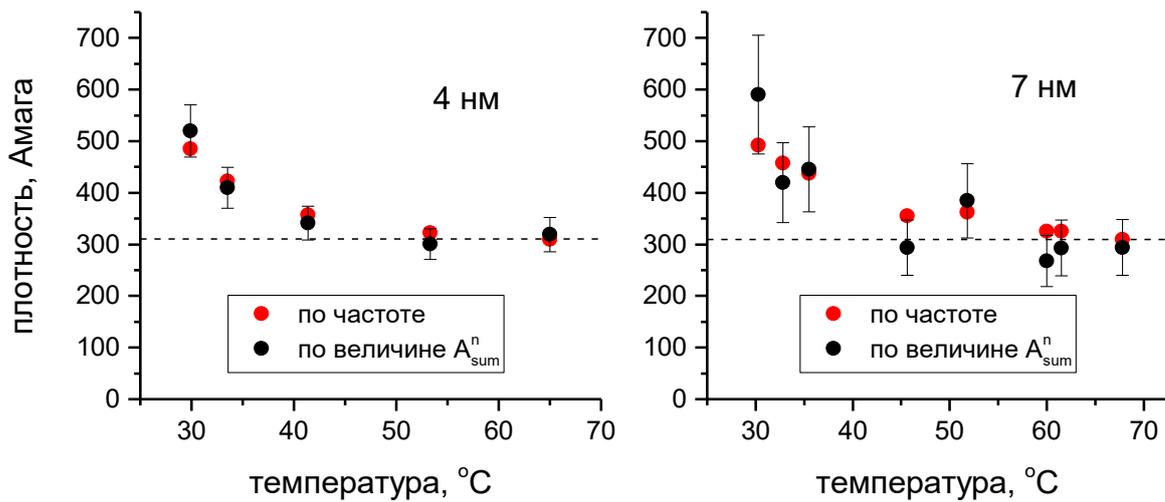


Рис. 15. Зависимости плотности двуокси углерода в порах от температуры для образцов с порами диаметром 4 нм и 7 нм, определённые по частоте комбинационного перехода и по величине A_{sum}^n – сумме амплитуд приповерхностного слоя и СКФ из центральной части пор, нормированной на амплитуду λ_{NR} .

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 (Рис. 16). 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.

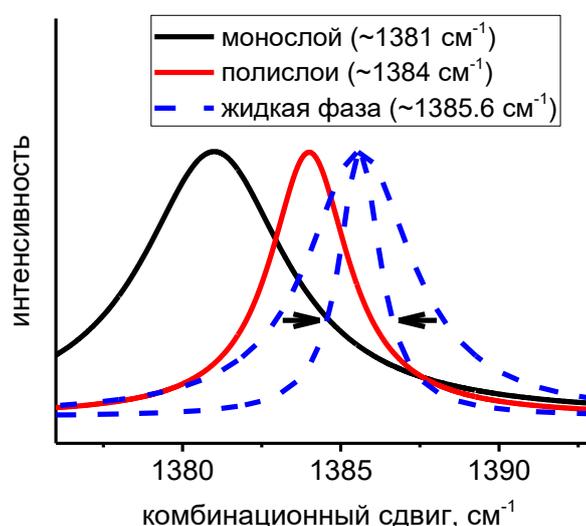


Рис. 16. Нормированные спектральные вклады различных фаз двуокиси углерода, адсорбированной в стекле Вайкор. Стрелки указывают на наблюдаемое сужение спектра жидкой фазы при увеличении давления.

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 преимущественно 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.

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. 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.
4. Wang J., Patel M., Gracias D. H. Self-assembly of three-dimensional nanoporous containers // *Nano*. – 2009. – Т. 4. – №. 01. – С. 1-5.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Woo H. J., Monson P. A. Phase behavior and dynamics of fluids in mesoporous glasses // *Physical Review E*. – 2003. – Т. 67. – №. 4. – С. 041207.
9. Deinert M. R., Parlange J. Y. Effect of pore structure on capillary condensation in a porous medium // *Physical Review E*. – 2009. – Т. 79. – №. 2. – С. 021202.
10. Morishige K. Nature of adsorption hysteresis in cylindrical pores: effect of pore corrugation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Т. 120. – №. 39. – С. 22508-22514.
11. 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. – Т. 19. – №. 06. – С. 1096-1109.
12. Ovechko V., Dmytruk A., Mygashko V., Mulyenko S. NIR spectroscopy of porous glass // *Vibrational Spectroscopy*. – 2000. – Т. 22. – №. 1-2. – С. 87-93.
13. 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. – Т. 41. – №. 31. – С. 6692-6701.
14. Wallacher D., Huber P., Knorr K. Adsorption isotherms and infrared spectroscopy study of nitrogen condensed in porous glasses // *Journal of low temperature physics*. – 1998. – Т. 113. – №. 1. – С. 19-29.
15. 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. – Т. 52. – №. 3. – С. 2490-2492.
16. Schneider M. S., Grunwaldt J. D., Baiker A. Near-critical CO₂ in mesoporous silica studied by in situ FTIR spectroscopy // *Langmuir*. – 2004. – Т. 20. – №. 7. – С. 2890-2899.
17. 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.

18. 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.
19. 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
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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
28. 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.
29. 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
30. Attal V., Pealat M., Taran J. P. CARS diagnostics of combustion // *Journal of Energy*. – 1980. – Т. 4. – №. 3. – С. 135-141.
31. 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
32. 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
33. Коновров 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.

34. 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.
35. 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.
36. Arakcheev V. G., Valeev A. A., Morozov V. B., Olenin A. N. CARS diagnostics of molecular media under nanoporous confinement CARS diagnostics of molecular media under nanoporous confinement // *Laser physics*. – 2008. – Т. 18. – №. 12. – С. 1451-1458.
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. Parhi R., Suresh P. Supercritical fluid technology: a review // *J. Adv. Pharm. Sci. Technol.* – 2013. – Т. 1. – №. 1. – С. 13-36.
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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.

48. 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.
49. Enke D., Janowski F., Schwiager W. Porous glasses in the 21st century—a short review // Microporous and mesoporous materials. – 2003. – Т. 60. – №. 1-3. – С. 19-30.
50. Novikov A.F. Characterization of the inner structure and surface of nanoporous sodium-borate-silicate glasses. // Optica Applicata. – 2005. – Vol. XXXV. – № 4. – P. 702–708.
51. 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.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. Di Giovanni O., Dörfler W., Mazzotti M., Morbidelli M. Adsorption of supercritical carbon dioxide on silica // Langmuir. – 2001. – Т. 17. – №. 14. – С. 4316-4321.
56. Melnichenko Y. B. Small-Angle Scattering from Confined and Interfacial Fluids. – Switzerland: Springer, 2016 – 525 p.
57. 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.
58. 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.
59. 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.
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. Tatsuda N., Goto Y., Setoyama N., Fukushima Y. Adsorption of carbon dioxide on mesoporous silicas near the critical temperature // Adsorption Science & Technology. – 2005. – Т. 23. – №. 9. – С. 763-776.