

Тема. Исследование колебательного спектра молекулы водорода в пористом силикатном аэрогеле.

Состав.

- 1. Лазебных Виталий Юрьевич, к.ф.-м.н ведущий научный сотрудник отдела квантовой и вычислительной физики ИрННТУ, Иркутск**
- 2. Мысовский Андрей Сергеевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник отдела квантовой и вычислительной физики ИрННТУ, Иркутск**

Работа частично была поддержана грантом РФФИ №16-43-700492 “Исследование динамики спектра поглощения малоатомных молекул в нанопорах при вариации температуры и степени заполнения пор” (2016-2018)

Задача. Рассчитать изменение спектра поглощения молекулы водорода в условиях поры аэрогеля.

Описание работы:

Неэмпирический расчет зависимости основной колебательной моды молекулы H_2 от приложенного однородного электрического поля. Расчеты были проведены в базисе 6-311G двумя методами: функционалом плотности B3LYP и по теории возмущения Мюллера-Плессета 2 порядка (MP2). Было выяснено, что зависимость смещения колебательной частоты от электрического поля имеет квадратичный характер: $\Delta\omega = -\alpha E^2$. Коэффициент пропорциональности α имеет значение 0.74 а.е. по результатам расчета B3LYP и 0.58 а.е. по результатам MP2. Это позволяет оценить значение электрического поля, необходимого для смещения частоты в 19 см^{-1} , которое наблюдается в экспериментальных спектрах молекулярного водорода в аэрогеле. Оно составляет около 0.008 а.е. или $4.1 \cdot 10^7 \text{ В/см}$, что хорошо согласуется с работой [1].

Чтобы выяснить, реально ли возникновение таких полей в порах аэрогеля, мы смоделировали пору в виде сферического слоя аморфного SiO_2 радиусом 50 нм и толщиной 20 нм. Учитывая очень большое количество атомов в данной модели, оптимизация геометрии для нее не проводилась, слой был получен путем размножения элементарной ячейки, содержащей 3000 атомов. Лишние (т.е. выходящие за пределы слоя) атомы кислорода и кремния удалялись, а оборванные связи Si-O насыщались атомами водорода с длиной связи O-H в Å . В результате было получено распределение электрического поля внутри полости. Оказалось, что

поля, способные привести к сдвигу частоты на 19 см^{-1} , располагаются возле поверхности поры в слое толщиной 15 \AA , в то время как во внутренней части полости поле незначительно.

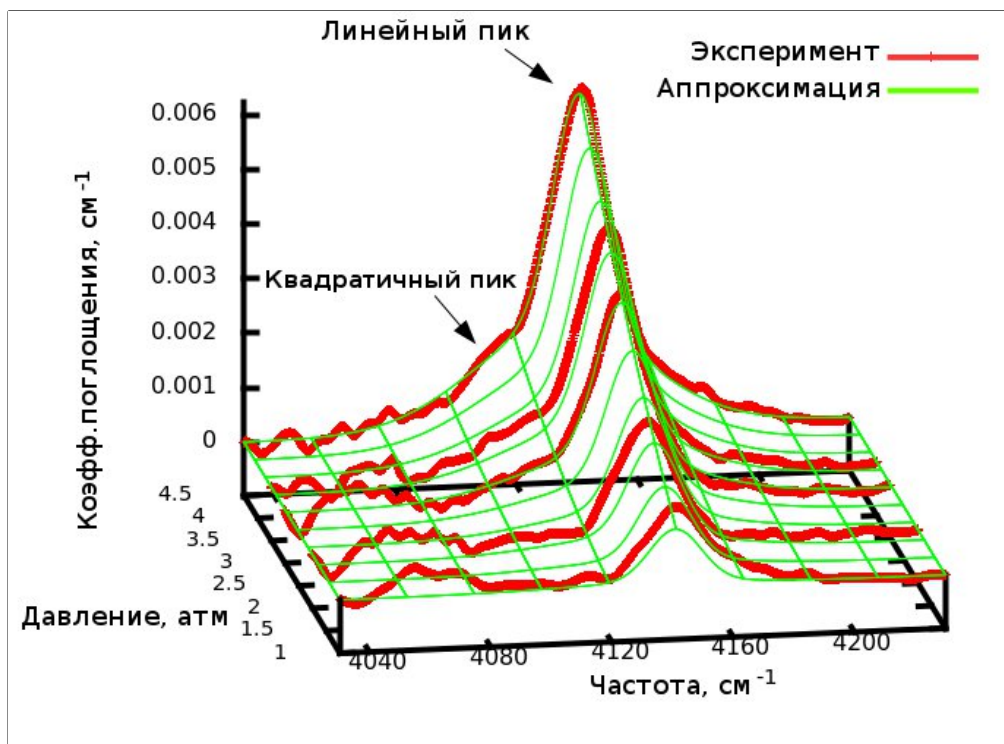


Рис. 1. Экспериментальные спектры ИК-поглощения молекул водорода в аэрогеле в зависимости от частоты и давления газа, а также их аппроксимация двумя гауссовыми пиками.

Кроме того, были проанализированы экспериментальные данные, а именно инфракрасное поглощение молекул водорода в аэрогеле при различных давлениях. Экспериментальные спектры представлены на рис. 1. Было установлено, что наилучший способ подгонки этих экспериментальных данных относительно простой аналитической зависимостью дает следующая формула для коэффициента поглощения:

$$k(\omega, p) = (a_1 p + b_1 p^2) \cdot g(\omega - \Omega_1, \sigma_1) + (a_2 p + b_2 p^2) \cdot g(\omega - \Omega_2, \sigma_2)$$

$$g(\omega, \sigma) = \frac{\exp(-\omega^2 / (2\sigma^2))}{\sqrt{2\pi}\sigma}$$

Здесь ω и p – это частота и давление, а $g(\omega, \sigma)$ – гауссов пик единичной площади с полушириной σ . Положения пиков $\Omega_{1,2}$, их полуширины $\sigma_{1,2}$, а также коэффициенты a и b были подогнаны по экспериментальным данным методом наименьших квадратов. Получившиеся в результате параметры приведены в таблице 1. Ошибка по методу наименьших квадратов составила 8%, а отклонение экспериментальных данных от подогнанной

зависимости не превышает 0.0006 см^{-1} . Данное отклонение вполне сопоставимо с ошибкой эксперимента, которую можно оценить по величине хаотичных осцилляций измеренного коэффициента поглощения в области $4040\text{-}4080 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Параметры аппроксимирующей формулы для коэффициента поглощения

Параметр	Первый пик	Второй пик
$a, \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}_1$	0.02	0
$b, \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}_2$	0	0.0067
$\sigma, \text{ см}^{-1}$	8.49	28.02
$\Omega, \text{ см}^{-1}$	4141.05	4134.44

Итак, измеренный спектр хорошо моделируется двумя гауссовыми пиками, интенсивность первого из которых растет с давлением газа линейно, а второго – квадратично. Это позволяет интерпретировать первый пик как ИК-поглощение молекул, поляризованных электрическим полем в порах аэрогеля вблизи поверхности, а второй – как связанный со взаимодействием молекул (возможно, тоже поляризованных) друг с другом.

Мы сравнили наши спектры с данными из работы Аюверы [2]. Экспериментальные данные были любезно предоставлены автором. После аналогичной подгонки получились параметры, представленные в таблице 2. Наиболее существенное отличие этих параметров от предыдущих – это отсутствие квадратичного по давлению пика. Однако надо отметить, что измерения Аюверы выполнялись при давлениях, не превышающих 1.3 атм, что, возможно, не позволяет различить квадратичный пик на фоне линейного. Не исключено, что при больших давлениях и при прочих одинаковых условиях квадратичный пик должен проявиться.

Таблица 2. Аппроксимация данных работы [2]

Параметр	Первый пик	Второй пик
$a, \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}_1$	0.062	0.224
$b, \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}_2$	0	0

Параметр	Первый пик	Второй пик
σ, см⁻¹	9.26	55.40
Ω, см⁻¹	4140.12	4142.31

Литература

- 1. Ken-Ichi Honma, et al. Adsorption 4, 233–237 (1998)**
- 2. J. Vander Auwera et al. / Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 182 (2016) 193–198**