

Исследование колебательного спектра молекул H_2 в аэрогеле

В. Ю. Лазебных⁺¹⁾, А. С. Мысовский^{+*}, Л. Н. Синица[×], А. А. Луговской[×]

⁺ Астрофизический центр Иркутского Национального Исследовательского Технического Университета,
664074 Иркутск, Россия

^{*} Лаборатория физики монокристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033 Иркутск Россия,

[×] Лаборатория молекулярной спектроскопии, Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН,
34055 Томск, Россия

Поступила в редакцию 20 сентября 2018

После переработки 16 октября 2018 г.

В данной работе приведена зависимость спектра поглощения от давления молекул водорода внутри пор аэрогеля. Выявлено присутствие двух компонент с линейной и квадратичной зависимостью по давлению. Предполагено, что первая отражает поглощение отдельной молекулы вблизи поверхности пор, а вторая связана с межмолекулярным взаимодействием. Представлен метод оценки размера пор по спектру поглощения в первом приближении.

DOI: 10.1134/S0370274X18220034

1. Введение. В последнее время дискутируется природа инфракрасного (ИК) поглощения H_2 и других гомоядерных молекул в порах аэрогелей. В работе [1] объясняют поглощение появлением наведенного дипольного момента, возникающего при столкновении двух молекул. В работе [2] данное поглощение связывают с поляризацией молекул в приповерхностном поле пор. Однако авторы данной работы делают замечание о “плече” в низкочастотной области основного колебательного пика, и предполагают, что он в отличие от основного появляется от молекул, адсорбированных на поверхности поры. Авторы данной работы ограничились давлением до 1.3 атм. С целью проверить их результаты были сделаны эксперименты, но с большим давлением. В разделе 2 приведено описание и результат эксперимента, в разделе 3 приведены теоретические оценки и обсуждаются полученные результаты.

2. Эксперимент. Для исследования был выбран образец аэрогеля, с размерами $15 \times 15 \times 65$ мм, плотностью 0.035 г/см^3 , радиус пор 50 нм, аналогичный работе [1]. Аэрогель – нанопористый материал, по структуре представляющий собой сеть из объединенных в кластеры наночастиц SiO_2 размером 2–5 нм [3]. Измерения спектров поглощения проводились с помощью фурье-спектрометра ФТ-801 фирмы Simex. Перед экспериментом кювета с образцом проходила вакуумную дегазацию. Затем кювета наполнялась

газом H_2 при комнатной температуре при давлениях (1, 2, 3, 3.5 и 4.5 атм). При каждом давлении образец выдерживался некоторое время для равномерного проникновения H_2 в поры, после чего проводилась регистрация спектра. Спектр восстанавливался по 1000 сканам. Результаты приведены на рис. 1.

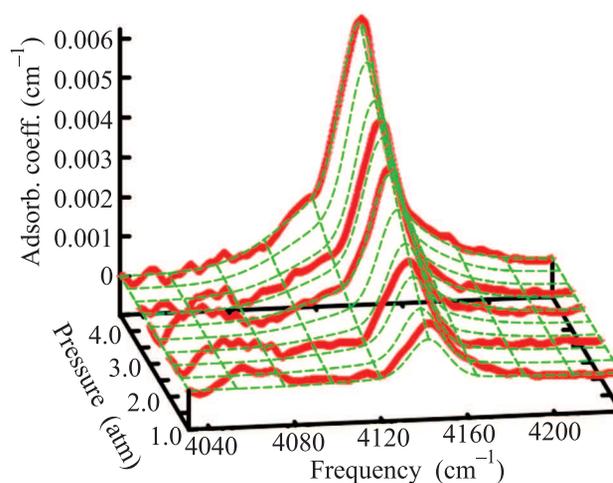


Рис. 1. (Цветной онлайн) Колебательный спектр молекулы водорода при давлениях 1, 2, 3, 3.5 и 4.5 атм. Сплошная линия соответствует экспериментальным данным, пунктиром обозначена аппроксимирующая поверхность

3. Обсуждение. На рисунке 1 показан пик (4141 см^{-1}), который приписывается [2] основному колебательному состоянию. Смещение составляет –

¹⁾e-mail: labvit@gmail.com

19 см⁻¹ относительно колебательного перехода свободной молекулы водорода (4160 см⁻¹).

Известно, что электрическое поле поверхности пор аэрогеля [4] приводит к появлению пика поглощения, а также к его сдвигу. По нашим расчетам поле, необходимое для данного сдвига, составляет 0.008 а.е. (или 4.1 · 10⁷ В/см), что хорошо согласуется с [5]. Данный расчет проводился методом функционала плотности [6, 7] в базисе 6–311 G [8]. В других работах [9–11] также приводят данные о наличии подобного сдвига частоты в условиях пористого материала. Нам стало интересно, где может находиться подобное поле в поре. Для этого была смоделирована пора диаметром 50 нм. Пора моделировалась путем вырезания шарового слоя толщиной 25 нм из аморфной модели [12] и рассчитывалось значение квадрата поля в разных точках полости, взятых на равномерной сетке по 3 координатам. При этом лишние (т.е. выходящие за пределы слоя) атомы кислорода и кремния удалялись, а оборванные связи SiO насыщались атомами водорода с длиной связи ОН в Å. Расчеты были проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН” [13]. Было выяснено, что поле, необходимое для сдвига колебательной частоты на 19 см⁻¹, находится вблизи поры на расстоянии 10 Å, что составляет 2% от диаметра поры. Таким образом, пик на рис. 1 соответствует поглощению молекулы Н₂ вблизи стенки поры.

Данный пик меняет свою интенсивность с давлением. Эта зависимость была подогнана с помощью формулы 1 по методу наименьших квадратов:

$$f(\omega, p) = \sum_{i=1}^2 \frac{a_i \cdot p + b_i \cdot p^2}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} \cdot e^{-\frac{(\omega - \omega_i)^2}{2\sigma_i^2}}. \quad (1)$$

Таблица 1. Коэффициенты подгонки. Приведены коэффициенты для данных этой работы и взятых из [2]

Параметр	Данная работа	J. V. Auwera et al.
$a_1, \text{см}^{-2} \text{атм}^{-1}$	0.02	0.062
$a_2, \text{см}^{-2} \text{атм}^{-1}$	0.0	0.2
$b_1, \text{см}^{-2} \text{атм}^{-2}$	0.0	0.0
$b_2, \text{см}^{-2} \text{атм}^{-2}$	0.0067	0.0
$\sigma_1, \text{см}^{-1}$	8.49	9.26
$\sigma_2, \text{см}^{-1}$	28.02	55.40
$\omega_1, \text{см}^{-1}$	4141.0	4140.12
$\omega_2, \text{см}^{-1}$	4134.4	4142.31

Коэффициенты подгонки приведены в табл. 1. Ошибка подгонки составила 8%, что не больше, чем осцилляции в промежутке 4000–4080 см⁻¹.

На рисунке 2 представлено сечение подогнанной поверхности при значении давления 4.5 атм, а также

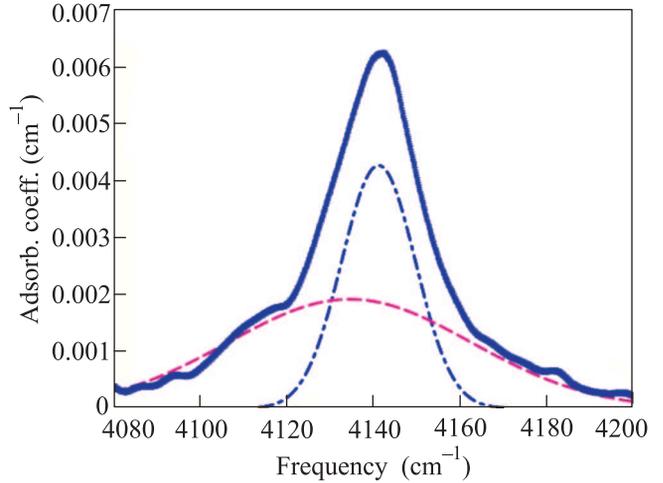


Рис. 2. (Цветной онлайн) Колебательный спектр молекулы Н₂ при давлении 4.5 атм. Сплошная линия соответствует экспериментальным данным, пунктиром обозначена квадратичная по давлению линия, штрихпунктиром – линейная по давлению линия

каждый член суммы (1) в отдельности. На рисунке 3 для наглядности представлены сечения нашей аппроксимирующей поверхности (1) в области частот 4100–4120 см⁻¹, на которой видно нелинейность зависимости от давления.

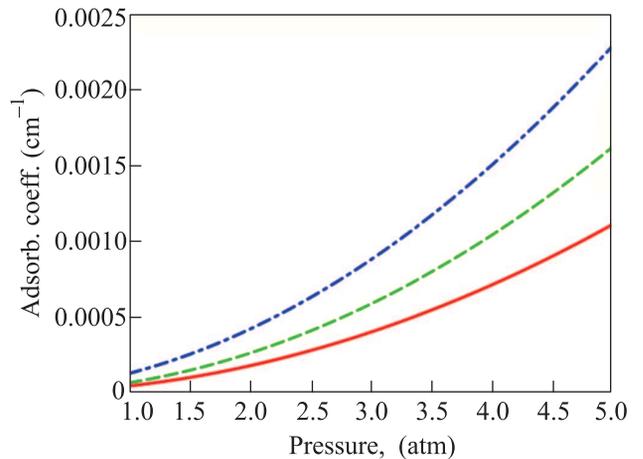


Рис. 3. (Цветной онлайн) Сечение аппроксимирующей поверхности при различных частотах (сплошная – 4100 см⁻¹, пунктир – 4110 см⁻¹, штрихпунктир – 4120 см⁻¹)

Коэффициенты из табл. 1 позволяют заметить, что первый гауссиан зависит от давления линейно. Это согласуется с моделью, высказанной в работах [2, 11]. Однако второй член формулы 1 зависит

от давления квадратично. Для сравнения были взяты данные из [2]. Как видно из табл. 1 есть только линейные по давлению пики. Можно предположить, что только в эксперименте с давлениями выше 2 атм проявляется нелинейность данного пика.

Ширины узких линейных пиков довольно близки, что говорит об одинаковой их природе, а именно взаимодействие молекулы H_2 со стенкой. Можно заключить, что данное взаимодействие не меняется между двумя образцами. И это взаимодействие можно представить как поляризация молекулы в некоем среднем пристеночном поле.

О природе квадратичного пика можно сказать, что он не соответствует адсорбированным на поверхности молекулам, т.к. в этом случае зависимость от давления должна быть выпукла вверх, т.е. должно быть насыщение при увеличении давления, в нашем же случае зависимость выпукла вниз. Возможно, это соответствует взаимодействию молекул H_2 между собой. Вместе с тем, как видно из табл. 1, ширина пика разная для образцов с разным диаметром пор, но при этом положение пика неизменно. Поэтому для выяснения природы пика нужны дополнительные эксперименты, возможно с вариацией температуры при высоком давлении.

Также можно заметить, что интенсивность линейной части пика пропорциональна количеству молекул в приповерхностном слое поры, а также отношению объема слоя к объему поры. Таким образом, отношение интенсивностей для образцов с разными порами обратно пропорционально отношению диаметров пор. Так можно сделать грубую оценку пористости. Наш образец имеет поры диаметром 50 нм, образец из [2] – 25 нм, получается

$$\frac{D_{25}}{D_{50}} = \frac{1}{2} \approx \frac{0.02}{0.062} = 0.32,$$

что близко к 0.5, учитывая неполноту первого приближения оценки размера пор.

4. Заключение. В данной работе приведена зависимость поглощения молекул водорода внутри пор аэрогеля от давления. Выявлено присутствие линейной и квадратичной по давлению компонент. Первая может ассоциироваться с поглощением отдельной молекулы вблизи поверхности пор, а вторая, предположительно, связана с межмолекулярным взаимодействием. Представлен метод грубой оценки размера пор по спектру поглощения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекта # 16-43-700492).

1. Y. N. Ponomarev, T. M. Petrova, A. A. Solodov, and A. M. Solodov, JETP Lett. **99**, 619 (2014).
2. J. V. Auwera, C. Boulet, Y. Carre, L. Kocon, and J. M. Hartmann, J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer **182**, 193 (2016).
3. Yu. N. Kharzheev, Phys. Particles and Nuclei **39**, 101 (2008).
4. N. Bras, J. Chem. Phys. **110**, 5943 (1999).
5. K.-I. Honma, T. Yamazaki, H. Yoshida, and S. Ozawa, Adsorption **4**, 233 (1998).
6. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
7. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
8. A. D. McLean and G. S. Chandler, J. Chem. Phys. **72**, 5639 (1980); DOI: 10.1063/1.438980.
9. T. E. Huber and C. A. Huber, Appl. Phys. A **51**, 137 (1990).
10. H. Forster and W. Frede, Infrared. Phys. **24**, 151 (1984).
11. Y. N. Ponomarev, T. M. Petrova, A. A. Solodov, and A. M. Solodov, JETP Lett. **99**, 619 2014.
12. F. F. Canova, M. Mizukami, T. Imamura, K. Kurihara, and A. L. Shluger, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 17661 (2015).
13. Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН [Электронный ресурс]: сайт. – Иркутск: ИДСТУ СО РАН. – URL: <http://hpc.icc.ru> (дата бращения: 23.08.2018).