

Определение ширины запрещённой зоны нефтяных асфальтенов по оптическим спектрам поглощения в УФ и видимой области

Латыпов Камил Фаридович

Доломатова Милана Михайловна, Бадретдинов Булат Рамилович

Башикирский государственный университет

Доломатов Михаил Юрьевич

latypovkamil@rambler.ru

Экспериментально и теоретически изучена электронная структура асфальтенов, которые были выделены методом УФ и видимой спектроскопии из остатка атмосферно-вакуумной перегонки западно-сибирской нефти (ЗСН). На основе спектров оптического поглощения определена электронная структура молекул асфальтенов, оценена ширина запрещённой зоны методами самосогласованного поля. Установлено, что расчётные значения E_g зависят от интегральных автокорреляционных параметров (ИАКП) спектров оптического поглощения молекул в диапазоне (190–760 нм).

Установленные закономерности позволяют проводить оценки ширины запрещённой зоны асфальтенов, используя экспериментальные данные по ИАКП непосредственно из оптических спектров поглощения в УФ и видимой областях, а также сравнительно простых молекулярных моделей без применения методов DFT и Хартри-Фока.

Средняя структура молекул асфальтенов получена по данным квантово-механического анализа и спектроскопии. Для асфальтенов, как и для всех высокомолекулярных соединений целесообразно изучать средние структуры и оперировать средними значениями потенциалов ионизации, сродства к электрону и ширины запрещённой зоны. Об этом, в частности, говорит работа [1].

Электронные спектры поглощения в видимой и УФ-области (280–780 нм) для растворов асфальтенов в толуоле исследованы на спектрофотометре СФ-2000. Методом электронной спектроскопии [2] определены эффективные потенциалы ионизации (ЭПИ) и сродства к электрону (ЭСЭ). Рассчитанное значение ЭПИ равно 5.59 эВ, ЭСЭ – 1.85 эВ.

Исследование электронной структуры наночастиц асфальтенов проведено методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G*, используя программный пакет GAUSSIAN. Расчет нанокластеров, образованных молекулами асфальтенов, был проведен методом молекулярной механики MM+. Все расчеты проведены с полной оптимизацией геометрии.

При оценке ширины запрещённой зоны в нанокластерах принималось во внимание влияние на E_g межмолекулярного взаимодействия, а также взаимодействия электронов проводимости с дырками, которые являются аналогами экситонов Френкеля. Поэтому нами предложена следующая формула:

$$E_g = E_{g0} - E_{\text{ммв}} - E_{\text{нр}} \quad (1)$$

где E_{g0} – ширина запрещённой зоны изолированной молекулы:

$$E_{g0} = IP - EA \approx -E_{\text{взмо}} + E_{\text{нсмю}} \quad (2)$$

$E_{\text{ммв}}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия, $E_{\text{нр}}$ – энергия электронно-дырочного взаимодействия, IP – первый вертикальный потенциал ионизации; EA – энергия сродства к электрону; $E_{\text{взмо}}$ – энергия высшей занятой молекулярной орбитали; $E_{\text{нсмю}}$ – энергия низшей свободной молекулярной орбитали.

Применён метод молекулярной механики MM+ для расчёта потенциальной энергии кластера ($U_{\text{кл}}$) и i -й молекулы (U_i), посредством которых найдена средняя энергия межмолекулярного взаимодействия:

$$\langle E_{\text{ммв}} \rangle = \frac{\left| U_{\text{кл}} - \sum_{i=1}^{n_k} U_i \right|}{n_k} \quad (3)$$

где n_k – количество молекул в кластере. Энергия электронно-дырочного взаимодействия была найдена с учётом энергии поляризации среды:

$$E_{\text{нр}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \langle r \rangle} \quad (4)$$

Среднее расстояние между молекулами в кластере было определено из квантово-механических расчётов и составляет 3.6 Å.

В качестве ИАКП использовано интегральное преобразование в виде основной и запаздывающей логарифмической функции коэффициента молярного поглощения при энергетической шкале $\varepsilon(E)$ [3]:

$$I_A = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_1}^{E_2} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE \quad (5)$$

Статистической обработкой данных методом наименьших квадратов установлена связь между расчётной E_g и интегральными автокорреляционным параметрами спектра (I_A):

$$E_g = G_1 + G_2 I_A \quad (6)$$

где константы $G_1=4,94$ эВ, $G_2=-6,96 \cdot 10^{-2}$ – экспериментально определённые для асфальтенов, коэффициент детерминации для $R^2=0,90$, средняя относительная погрешность 5,18%.

Значения ширины запрещённой зоны для опытных образцов приведены в таблице

№	образцы смол, содержащие асфальтены	ИАКП, эВ	E_g , эВ
1	образец №1	40,49	2,15
2	образец №2	42,57	1,97
6	образец №3	36,64	2,47
7	образец №4	43,76	1,87

Список публикаций:

[1] Sabbah H., Morrow A., Pomerantz A., Zare R. // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. № 4. P. 1597.

[2] Доломатов М.Ю., Мукаева Г.П. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1990. Т. 53. № 6. С. 950.

[3] Латыпов К.Ф., Доломатов М.Ю.. *Определение потенциала ионизации гетероциклических молекул по оптическим спектрам поглощения электромагнитного излучения в видимой и УФ области // Фотоника. – 2017. – №4. – С.78-82.*

Теплоемкость легированного иттрием диспрозий-алюминиевого граната

Лезова Ирина Евгеньевна

Санкт-Петербургский государственный университет

Чарная Елена Владимировна, д.ф.-м.н.

i.lezova@spbu.ru

Алюминиевые гранаты, легированные различными редкоземельными ионами, с общей химической формулой $RE_3Al_5O_{12}$ (где RE — редкоземельные ионы) находят широкое применение в лазерной технике [1]. В последние годы большое внимание уделяется установлению возможностей применения данных материалов в различных прикладных технических областях, например, в качестве низкотемпературных магнитных рефрижераторов [2].

В присутствии парамагнитных трехвалентных редкоземельных ионов (за исключением иттрия и лютеция) в решетке гранатов может возникать магнитно-упорядоченная фаза в области низких температур. Для $Dy_3Al_5O_{12}$ (DAG) был обнаружен антиферромагнитный переход, что сделало его одним из самых интересных и перспективных соединений, в том числе в системах охлаждения методом адиабатического размагничивания. В настоящее время наиболее актуальными являются исследования смешанных структур, содержащих несколько различных редкоземельных ионов в матрице алюминиевого граната. В зависимости от состава и соотношения между RE в гранатах могут быть получены соединения, обладающие уникальными свойствами, сочетающими в себе преимущества каждого отдельного редкоземельного граната. В частности, было обнаружено что g фактор для монокристалла диспрозий-иттриевого граната (DAG:Y) обладает большой анизотропией, при этом основное состояние данного кристалла можно с большой точностью описать моделью Изинга. Уникальность уже изученных свойств DAG:Y, перспективность его использования, а также отсутствие на сегодняшний день полной достоверной информации о свойствах DAG:Y с различным соотношением редкоземельных ионов в матрице граната, делает актуальным исследования магнитных и тепловых свойств DAG:Y, особенно при низких температурах.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований теплоемкости серии образцов диспрозий-иттриевых гранатов с различным соотношением ионов диспрозия и иттрия во внешние магнитные поля, а также проведена теоретическая интерпретация полученных результатов. Общая формула