

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Н.М. Ашарчук — Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс Кристаллография и Фотоника, НИЦ «Курчатовский Институт», Троицк, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-6567-6226. Эл. почта: nikaasharchuk@yandex.ru

Е.И. Мареев — Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс Кристаллография и Фотоника, НИЦ «Курчатовский Институт», Троицк, Москва, Россия. ORCID 0000-0003-3696-7902. Эл. почта: mareev.evgeniy@physics.msu.ru (для переписки)

©2024 г. Поступила в редакцию 01.03.2024 г. Прошла рецензирование 18.03.2024 г.
Принята к публикации 18.03.2024 г.

Продemonстрирован подход к моделированию рамановских спектров сверхкритического диоксида углерода, основанный на Фурье-анализе автокорреляционной функции дипольного момента, рассчитанного методом молекулярной динамики. На его основе рассчитаны рамановские спектры диоксида углерода вдоль изотермы 310 К в диапазоне давлений 0,1–15 МПа. Установлено, что в дельте Видома наблюдается уширение спектральных линий, а также экстремумы в зависимостях рамановских сдвигов от давления. Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и свидетельствуют об существенном влиянии кластерообразования на макроскопические свойства диоксида углерода в окрестности критической точки.

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, молекулярная динамика, Рамановская спектроскопия, дельта Видома.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из особенностей состояния флюидов, в том числе диоксида углерода в окрестности критической точки, — аномальное поведение физико-химических свойств, включая большие изменения плотности при небольших изменениях давления [1, 2]. Наиболее ярко аномальные свойства сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) проявляются в так называемой дельте Видома — дельтообразной области на p – T -диаграмме [3, 4]. С микроскопической точки зрения в дельте Видома сверхкритический флюид (СКФ) можно рассматривать как неоднородную среду с областями высокой и низкой плотности, простирающимися на расстояние порядка корреляционной длины, характеризующей пространственный диапазон, на котором коррелируют флуктуации плотности [5, 6]. Иначе микроструктуру СКФ в дельте Видома можно представить как смесь газоподобных и жидкоподобных структур, где аномальное поведение вблизи критической точки происходит из-за постоянных переходов молекул из одной структуры в другую, как это было показано в [3, 7]. Резкое возрастание флуктуаций приводит к скачкам в оптических свойствах вещества, появлению экстремумов в термодинамических параметрах и т.д. [8–16]. Структура и макроскопические свойства СКФ являются предметом

интенсивных исследований методами численного моделирования на основе метода молекулярной динамики (МД) [1, 17–22] — мощного метода моделирования физико-химических систем на атомном уровне, получившего широкое распространение. В рамках данного метода кроме непосредственно расчета скоростей и координат всех атомов в рассматриваемой системе, возможно восстановить большинство ее макроскопических свойств с использованием подходов термодинамики и статистической физики. Также с помощью МД возможно моделирование колебательно-вращательных спектров. Обычно инфракрасные (ИК) и рамановские (комбинационного рассеяния) спектры рассчитываются с помощью анализа нормальных координат [23]. Использование МД для изучения колебательно-вращательных спектров было изначально предложено в работе [24]: в ней был использован спектральный анализ на основе преобразования Фурье автокорреляционной функции дипольного момента. В работах [25–28] данный метод был расширен и успешно применен для восстановления ИК- и рамановских спектров (РС). Расширение данного подхода обусловлено тем, что при проведении Фурье-анализа автокорреляционной функции рассчитываются все возможные колебания, большая часть которых будет неактивна в рассматриваемых методах спектроскопии. Это требует дополнительного анализа мод, что в некоторых случаях может быть весьма трудозатратно. На настоящий момент с использованием метода МД не производились расчеты РС диоксида углерода в окрестности критической точки.

В данной работе мы провели моделирование РС CO_2 вдоль изотермы 310 К в диапазоне давлений 0,1–15 МПа. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с существующими экспериментальными данными, что показывает перспективность такого подхода к исследованию физико-химических свойств СКФ.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ИЗ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ

Метод МД в явном виде не дает информации ни о чем, кроме непосредственно координат и скоростей всех атомов. Этим методом также легко могут быть получены автокорреляционные функции микроскопических величин, например дипольного момента, так как в результате моделирования формируется полная информация о временной динамике данных величин. Однако, чтобы получить информацию о спектральных свойствах системы необходимо связать автокорреляционные скорости с физически наблюдаемыми спектрами. Интуитивно понятно, что Фурье-анализ должен давать информацию о спектральных свойствах системы, и, например, вычислив автокорреляционную функцию скорости, можно получить весь спектр возможных колебаний в системе. Однако не все полученные таким образом спектральные линии будут наблюдаться экспериментально, так как часть колебаний не ведет к изменению поляризуемости или дипольного момента молекулы, что делает такие колебания ИК- или рамановски неактивными [29, 30].

Для того, чтобы связать автокорреляционные функции с экспериментально наблюдаемыми спектрами, рассмотрим систему из N взаимодействующих молекул с исходным квантовым состоянием i , гамильтонианом H_0 , причем $H_0\psi_j = E_j\psi_j$. В случае, когда система взаимодействует с электромагнитным

полем с частотой ω , переходы в состояние f (конечное) будут происходить, если частота внешнего излучения близка к резонансной $-\frac{E_f - E_i}{\hbar}$. В случае монохроматического излучения мы можем представить поле как:

$$\vec{E}(t) = E_0 \vec{\epsilon} \cos \omega t = \frac{E_0 \vec{\epsilon}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (1)$$

где E_0 — амплитуда поля, $\vec{\epsilon}$ — единичный вектор, направленный вдоль поля.

Считая, что поле неизменно на масштабах молекулы, то есть длина волны много больше размеров молекулы, что справедливо, например, для видимого и ИК-диапазонов длин волн, взаимодействие между полем и молекулами может быть записано как:

$$H^{(1)}(t) = -\vec{M} \vec{E}(t), \quad (2)$$

где \vec{M} — оператор дипольного момента всей системы. В соответствии с Золотым правилом Ферми вероятность перехода из состояния i в состояние f может быть записано как:

$$P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)], \quad (3)$$

где $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$. Если умножить уравнение (3) на $\hbar \omega_{fi}$, то это даст скорость передачи энергии с уровня i на уровень f . Просуммировав по всем f , мы получим скорость передачи с уровня i на все другие уровни. Далее, умножив на ρ_i (вероятность нахождения системы в состоянии i) и просуммировав по всем i , мы получим скорость потерь энергии излучения всей системы:

$$-\dot{E}_{rad} = \sum_i \sum_f \rho_i \hbar \omega_{fi} P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{M} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)]. \quad (4)$$

Поскольку суммы по i и f охватывают все квантовые состояния системы, мы можем поменять эти индексы при суммировании по второй дельта-функции и получим:

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_i \sum_f \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{M} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (5)$$

Предполагая, что изначально система находилась в состоянии термодинамического равновесия:

$$\rho_f = \rho_i e^{-\frac{\hbar \omega_{fi}}{k_B T}} \quad (6)$$

и подставляя (6) в (5) с учетом суммирования и дельта функции $\omega_{fi} = \omega$, получаем:

$$-\dot{E}_{rad} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} (1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{fi}}{k_B T}}) \omega \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{M} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (7)$$

Сечение поглощения α рассчитывается как потери, деленные на плотность потока энергии — вектор Умова—Поитинга $\mathcal{S} = \frac{c}{8\pi} n E_0^2$, где n — показатель преломления, c — скорость света:

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{fi}}{k_B T}}\right) \sum_i \sum_f \rho_i \left| \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (8)$$

Теперь мы можем разделить α на две части: первую часть, описывающую взаимодействие с полем, и вторую — ответственную за спектральную форму $\sigma(\omega)$:

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) \sigma(\omega), \quad (9)$$

$$\sigma(\omega) = \sum_i \sum_f \rho_i \left| \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (10)$$

Нас интересует в первую очередь именно $\sigma(\omega)$, так как именно ее можно измерить экспериментально. Теперь, принимая во внимание определение дельта функции:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt, \quad (11)$$

можно записать (10) как:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{i,f} \rho_i \langle i | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M} | f \rangle \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M} | i \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[\frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega\right] t. \quad (12)$$

Так как $|i\rangle$ и $|f\rangle$ являются собственными состояниями системы (за исключением излучения), то:

$$e^{-iE_i t/\hbar} |i\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar} |i\rangle, \quad (13)$$

$$\langle f | e^{iE_f t/\hbar} = \langle f | e^{iH_0 t/\hbar}. \quad (14)$$

Таким образом уравнение (10) может быть переписано как:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{i,f} \rho_i \langle i | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M} | f \rangle \langle f | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M}(t) | i \rangle. \quad (15)$$

Суммирование по f может быть сокращено, с учетом, что $\sum_f |f\rangle \langle f| = 1$; в итоге получаем:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_i \rho_i \langle i | \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M}(0) \vec{\varepsilon} \cdot \bar{M}(t) | i \rangle. \quad (16)$$

Причем суммирование по i по сути является усреднением по ансамблю, а суммирование по $\vec{\epsilon}$ в случае изотропной среды даст множитель $1/3$, поэтому мы можем записать:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{6\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \bar{M}(0) \bar{M}(t) \rangle dt. \quad (17)$$

Уравнение (17) является Фурье-преобразованием автокорреляционной функции оператора дипольного момента. При этом:

$$\langle \bar{M}(0) \bar{M}(t) \rangle = N \langle \bar{\mu}(0) \bar{\mu}(t) \rangle, \quad (18)$$

где $\bar{\mu} = -e \sum_k \vec{r}_k$ дипольный момент отдельной молекулы. Тем самым Фурье-преобразование автокорреляционной функции дипольного момента можно использовать для восстановления колебательно-вращательных спектров системы.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования РС диоксида углерода мы использовали классический метод МД, реализованный в пакете программ LAMMPS [31]. В моделировании использовалось 1 029 000 атомов со случайным начальным распределением, а также периодические граничные условия. Необходимость использования большого количества атомов обусловлена сильным влиянием кластеризации на физико-химические свойства в дельте Видома: размер кластеров может существенно варьироваться (от десятков до нескольких тысяч атомов), поэтому точность расчета возрастает с ростом числа вовлеченных в него атомов. Перед основным циклом моделирования проводили предварительное приведение системы в состояние термодинамического равновесия с использованием для этого изотермическо-изобарического ансамбля NPT , в котором ячейка моделирования может свободно расширяться или сжиматься. Шаг по времени составлял 2 фс, данный этап состоял из 1 000 000 шагов (2 нс), чего более чем достаточно для достижения термодинамического равновесия. На данном этапе температуру контролировали с использованием метода Нозе—Гувера [32], а для контроля давления в ячейке использовали алгоритм Берендсена [33]. Корректность приведения системы в термодинамическое равновесие проверяли по расчету плотности и удельной теплоемкости при постоянном давлении, после чего полученные величины сравнивали с табличными. Точность восстановленных таким образом величин находилась в пределах 2% вдали от критического давления и около 3–5% в его окрестности.

Основной цикл моделирования проводили в NVT -ансамбле, шаг по времени составлял 0,1 фс ($2 \cdot 10^7$ шагов — 2 нс). В этом цикле рассчитывали автокорреляционную функцию дипольного момента каждые два шага по времени. Полученную автокорреляционную функцию впоследствии использовали для Фурье-анализа в соответствии с уравнением (17). Следует отметить, что с точки зрения работы программы расчет автокорреляционной функции дипольного момента по сравнению с автокорреляционной функцией скорости не является существенным усложнением, как с точки зрения затрат времени

(дополнительно рассчитывается лишь одна величина), так и с точки зрения увеличения кода. Выбор *NVT*-ансамбля не является полностью корректным с точки зрения расчета автокорреляционной функции скорости, однако в случае использования *NVE*-ансамбля в дельте Видома наблюдались неоправданно завышенные значения плотности, поэтому для унификации расчетов моделирование проводилось в *NPT*-ансамбле. Однако хорошее совпадение с экспериментальными данными свидетельствует о том, что данное допущение может быть принято.

Наибольшую сложность для моделирования представляет собой окрестность области Видома, где сложно восстановить физико-химические свойства вещества, поэтому критически важным является выбор потенциала взаимодействия, верифицированного для расчетов в окрестности критической точки. В этой работе мы использовали полностью гибкую модель, включающую в себя учет внутримолекулярного растяжения связей и углов изгиба, предложенную в [34]; данная модель хорошо зарекомендовала себя при моделировании СК-СО₂ [35–37]. В рамках данной модели полная потенциальная энергия взаимодействия может быть записана как:

$$\langle \bar{M}(0)\bar{M}(t) \rangle = N \langle \bar{\mu}(0)\bar{\mu}(t) \rangle, \quad (19)$$

где E_{Coul} — вклад кулоновской энергии, E_{VDW} — вклад ван-дер-ваальсовой составляющей, а E_{Stretch} и E_{Bend} отвечают за внутримолекулярные энергии растяжения и изгиба; эти вклады рассчитывают по следующим формулам (20)–(23):

$$E_{\text{Coul}} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (20)$$

$$E_{\text{VDW}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]; \quad (21)$$

$$E_{\text{Stretch}} = \frac{1}{2} k_s (r_{ij} - r_0)^2; \quad (22)$$

$$E_{\text{Bend}} = \frac{1}{2} k_B (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (23)$$

где r_{ij} — межатомное расстояние, q_i и q_j — парциальные заряды атомов, ϵ_{ij} , σ_{ij} , k_s и k_B — константы взаимодействия (см. табл. 1), r_0 и θ_0 соответствуют равновесному состоянию. Полная потенциальная энергия для любой конфигурации молекул СО₂ в периодической ячейке оценивается с использованием данного набора потенциалов путем суммирования всех возможных парных взаимодействий. Для обеспечения сходимости дальнедействующей кулоновской энергии (уравнение 19) используется суммирование Эвальда. Кулоновский и ван-дер-ваальсовский вклады исключаются при оценке внутримолекулярных взаимодействий.

Расчет спектров проводили вдоль изотермы 310 К в диапазоне давлений 0,1–15 МПа, шаг по давлению составлял 1 МПа, в окрестности дельты Видома 70–90 — 0,5 МПа.

Таблица 1

Параметры межатомных взаимодействий

Параметр	Величина
q_C	+0,6512 e
q_O	-0,3256 e
ε_C	0,2340 кДж/моль
ε_O	0,6683 кДж/моль
σ_C	2,800 Å
σ_O	3,028 Å
k_{CO}	8443 кДж/моль Å ²
r_{0CO}	1,162 Å
k_{OCO}	451,9 кДж/моль рад ²
θ_{0OCO}	180,0°

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская, РС) хорошо зарекомендовала себя как экспериментальная техника, не требующая дорогостоящего оборудования и сложных установок, таких как фемтосекундные лазерные системы, благодаря чему она широко используется в различных областях науки и техники. Мы использовали ее для исследования зависимости РС диоксида углерода от давления и температуры. В экспериментах мы использовали классической схему РС с пропусканием через ячейку высокого давления. Необходимое давление создавали с помощью генератора высокого давления, соединенного с ячейкой через игольчатый регулирующий клапан, который использовался для подстройки давления.

Ячейку высокого давления нагревали с помощью ленточного нагревателя; температуру поддерживали с точностью до 0,1 К с использованием ПИД-регулятора (ТПМ-210, «Овен», Москва, Россия) и термопары типа К. Измерение параметров процесса внутри ячейки проводили с использованием термопары, помещенной в капиллярную трубку из нержавеющей стали диаметром 0,5 мм и цифрового датчика давления (P-30, «Wika», Франкфурт, Германия). Термопара и датчик давления были подключены к цифровому измерителю (ТПМ-200, «Овен», Москва, Россия), который непрерывно записывал параметры. Точность измерения температуры и давления составляла 0,1 К и 0,01 МПа, соответственно.

В установке использовали импульсный твердотельный лазер со следующими параметрами: мода TEM₀₀; M² < 1,2; нестабильность энергии импульса по среднеквадратичному отклонению < 2%; длина волны 527 нм; длительность лазерного импульса ~ 4 нс; частота повторения лазерных импульсов 1 кГц; средняя мощность 100 мВт. Лазерное излучение фокусировали в ячейку высокого давления длиной 10,5 см с помощью линзы с фокусным расстоянием 50 мм. После прохождения через ячейку лазерное излучение коллимировалось и

проходило через набор фильтров, отсекавших излучение на фундаментальной длине волны. Рамановский сигнал записывался с помощью спектрометра QE-PRO (Ocean Insight, Рочестер, США) с спектральным разрешением около $0,8 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Так как свободная молекула диоксида углерода является линейной и симметричной, то полностью симметричная частота ν_1 активна только при рамановском рассеянии, в то время как дважды вырожденная частота ν_2 и антисимметричная частота ν_3 активны только в ИК-поглощении. Экспериментально установлено, что РС характеризуется наличием Ферми-диады $\nu_1 = 1388,6 \text{ см}^{-1}$ и $2\nu_2 = 1285,5 \text{ см}^{-1}$ (при атмосферном давлении), каждая из которых сопровождается слабым спутником [38]. С ростом давления рамановские сдвиги уменьшаются [39], спектральные линии уширяются [38], в дельте Видома наблюдается экстремум в зависимости ширины спектральных линий от давления [12, 40, 41], а также меняется отношение между интегральной интенсивностью линий ν_1 и $2\nu_2$ [39]. В работах [5, 6] утверждается, что уширение спектральных линий в окрестности критической точки соответствует локальному увеличению плотности в сочетании с образованием кластеров. В нашем численном моделировании мы ориентировались на отмеченные выше особенности поведения рамановски-активных спектральных линий при варьировании давления вдоль изотермы 310 К.

Для начала рассмотрим общий вид полученной в результате моделирования Ферми-диады. Мы выделили три характерных спектра: первый соответствует газовой фазе (4 МПа), второй — дельте Видома (8,5 МПа) и третий — жидкоподобному СКФ (15,0 МПа), как это представлено на рис. 1 (см. цв. вкладку). Следует сразу отметить, что численное моделирование хорошо воспроизводит положение основных пиков Ферми-диады 1275 и 1385 см^{-1} . Также хорошо заметно смещение в сторону меньших рамановских сдвигов с ростом давления, уширение спектров при росте давления, а также то, что наиболее широкий спектр наблюдается в окрестности линии Видома. Тем не менее, следует отметить, что моделирование демонстрирует в 2–3 раза более широкие линии, чем наблюдаемые экспериментально. Вероятно, это связано с тем, что частоты вращательных уровней уширяют основной пик. Однако численное моделирование воспроизводит большинство экспериментально наблюдаемых эффектов (см. текст выше), что подтверждает его предсказательные возможности. Важно отметить, что данные спектры получены для заданного количества молекул, то есть нормированы на плотность; в реальных экспериментах интенсивность рамановских сигналов будет изменяться пропорционально плотности.

Остановимся подробнее на динамике изменения спектральных характеристик рамановски-активных линий с изменением давления вдоль изотермы 310 К. Спектр был аппроксимирован двумя лоренцовскими функциями; результаты данной аппроксимации (ширина, амплитуда, положение центра) приведены на рис. 2 и рис. 3.

При увеличении давления Ферми-диада смещается в сторону меньших рамановских сдвигов, как это видно на рис. 2. Положение центра обеих линий слабо изменяется в диапазоне давлений $0,1$ – 5 МПа, в диапазоне давлений 6 – 8 МПа происходит смещение центра на $\sim 6 \text{ см}^{-1}$. При дальнейшем росте

Вкладка к статье Н.М. Ашарчука, Е.И. Мареева «Моделирование рамановских спектров сверхкритического диоксида углерода методом молекулярной динамики»

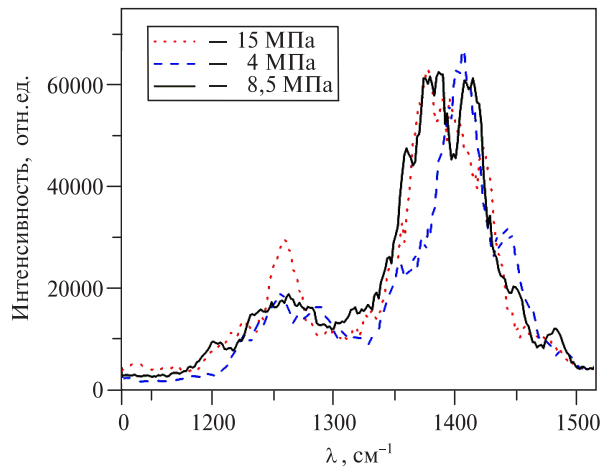


Рис. 1. Полученные методом численного моделирования (МД) спектры диоксида углерода при 310 К:

пунктирная линия — 4 МПа (соответствует газовой фазе); сплошная линия — 8,5 МПа (соответствует окрестности дельты Видома); точечная линия — 15 МПа (соответствует жидкоподобному СКФ)

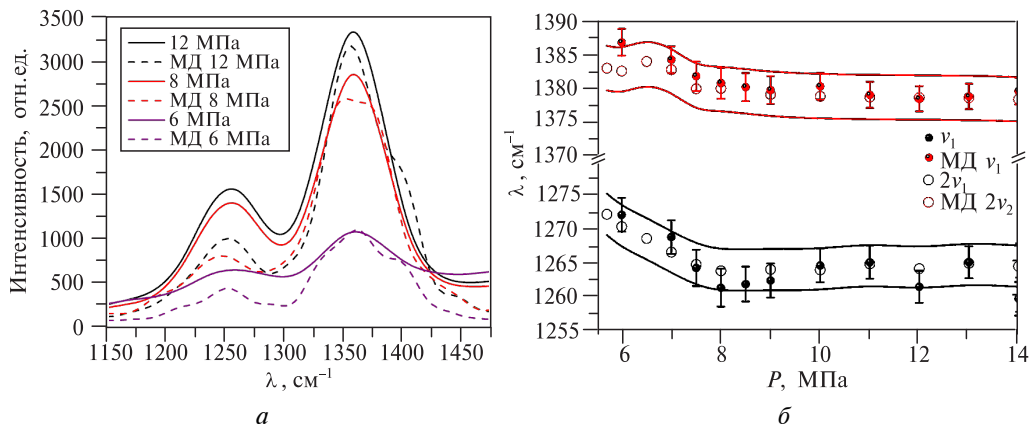


Рис. 4. РС диоксида углерода при различных давлениях (а) и зависимость экспериментальных и расчетных положений максимумов рамановских линий от давления (б); сплошными линиями показаны диапазоны ошибок

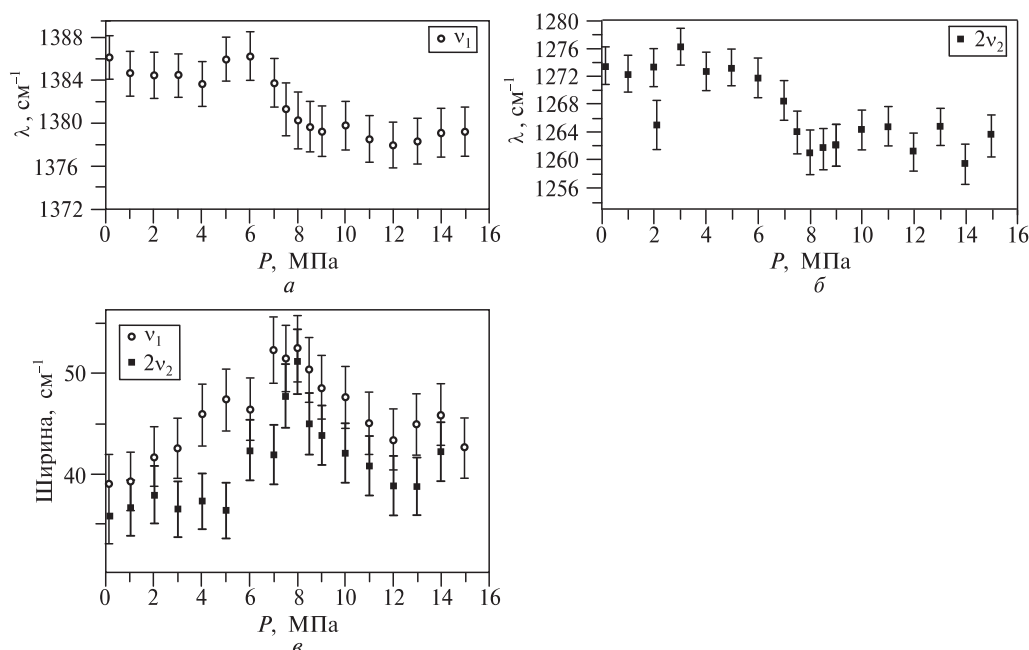


Рис. 2. Положение центра спектральных линий ν_1 (а) и $2\nu_2$ (б) при варьировании давления; ширина спектральных линий ν_1 и $2\nu_2$ при варьировании давления

давления центр линий практически не смещается. Следует отметить, что для линии $2\nu_2$ после достижения минимального значения сдвига наблюдается слабый рост, однако он незначителен и находится в пределах ошибок. Также следует отметить, что в зависимости положения центра линий ν_1 от давления наблюдается два экстремума: 6 (максимум) и 8,5 МПа (минимум).

Зависимости ширин обеих линий качественно идентичны — рост вплоть до 8,5 МПа, затем выход на постоянные значения при давлениях выше 12 МПа. Данные результаты полностью коррелируют с экспериментальными данными КАРС-спектроскопии (спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света) СК- CO_2 [40, 41]. С экспериментальной точки зрения удачными индикаторами изменения структуры вещества являются отношения интегральных амплитуд спектральных линий ν_1 и $2\nu_2$ [39, 42], а также общей ширины их РС [12], зависимости которых от давления представлены на рис. 3.

При увеличении давления от 1 до 6 МПа растет амплитуда линии ν_1 по отношению к линии $2\nu_2$, что соответствует экспериментально наблюдаемым данным [39, 43]. Далее наблюдается падение данного соотношения, которое выходит на постоянное значение $\sim 1,8$. Общая ширина ведет себя аналогично, однако максимум наблюдается в области 8 МПа, что также ранее наблюдалось экспериментально [12].

На рис. 4а приведены РС диоксида углерода, полученные в серии экспериментов при 310 К и рассчитанные методом МД с дополнительной фильтрацией скользящим средним по 20 точкам. В целом наблюдается хорошее совпадение рассчитанных РС с полученными экспериментально. Из характерных различий следует отметить меньшую амплитуду пика $2\nu_2$. Вероятно это вызвано тем, что генерация второй гармоники обусловлена в первую очередь ангармонизмом колебаний, а используемый потенциал занижает реально

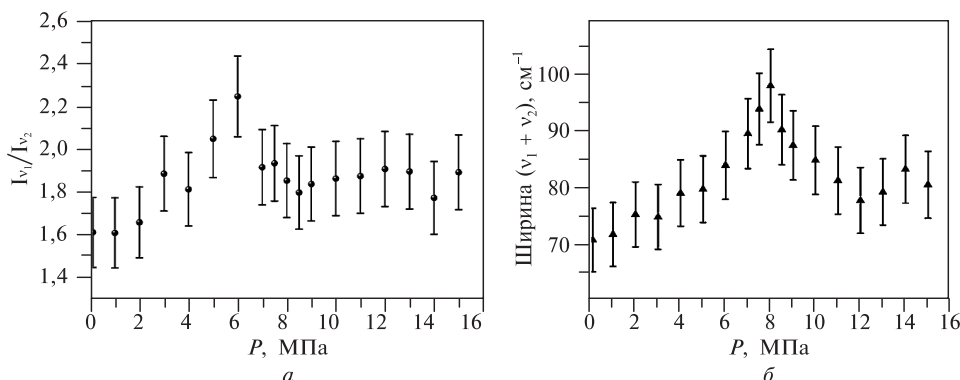


Рис. 3. Изменения отношения интегральных амплитуд спектральных линий ν_1 и $2\nu_2$ (а) и ширины спектральных линий $\nu_1 + 2\nu_2$ при варьировании давления (б)

существующие величины ангармонизма. Зависимость положения центра рамановски активных линий находится в диапазоне экспериментальных ошибок (см. рис. 4б на цв. вкладке).

Наблюдаемые зависимости можно суммировать следующим образом: в районе 8–8,5 МПа все зависимости демонстрируют наличие экстремума; наиболее ярко он выражен в суммарной ширине линий, менее отчетливо — в отношении интенсивностей линий ν_1 и $2\nu_2$. Также существуют менее ярко выраженные экстремумы в окрестности 6 и 12 МПа. Для объяснения данных зависимостей необходимо обратиться к микроструктуре среды. Область 8–8,5 МПа как раз соответствует дельте Видома, то есть при данных давлениях и температурах, как было показано в работе [14], наблюдается максимум кластерообразования. В работах [5, 6] также отмечалось, что наблюдаемый эффект уширения спектральных линий соответствует образованию кластеров. Также уширение линий можно объяснить тем, что молекулы в дельте Видома могут находиться в принципиально двух различных состояниях — в жидкоподобном (молекулы, содержащиеся в кластере, то есть в области с повышенной плотностью) и в газоподобном (некластеризованные молекулы) [3, 7]. Аналогичный эффект также наблюдается для электронной плазмы в СК- CO_2 [44]. В результате наблюдаемый спектр в нулевом приближении можно представить как среднеарифметическое от спектров, характерных для газового и жидкого диоксида углерода, как это заметно на рис. 1.

Происхождение двух других экстремумов менее очевидно. Так, слабо выраженный экстремум в окрестности 12 МПа можно соотнести с образованием одного «суперкластера», в котором содержится большая часть молекул [8, 12]. А экстремум при давлении 6 МПа соответствует скачкам в линейном показателе преломления, а также в нелинейном. Можно утверждать, что в этой области начинают образовываться крупные кластеры, в то время как число кластеров среднего размера начинает уменьшаться [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики успешно рассчитаны РС спектры диоксида углерода при температуре 310 К в диапазоне давлений 0,1–15 МПа. Полученные данные хорошо согласуются с существующими экспериментальными

данными, а именно демонстрируют уменьшение рамановских сдвигов с ростом давления, сопровождающихся уширением спектральных линий. Также в дельте Видома наблюдается экстремум в зависимости ширины спектральных линий от давления и меняется отношение между интегральной интенсивностью линий ν_1 и $2\nu_2$. Показано, что экстремумы в зависимостях ширины, положения и амплитуды спектральных линий могут свидетельствовать об изменении микроструктуры среды, а именно об образовании кластеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Моделирование спектров выполнено при поддержке РНФ, грант № 23-79-10188. Экспериментальные измерения спектров выполнены в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский Институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fomin Yu. D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Brazhkin V.V., Trachenko K. // Phys Rev E. 2015. Vol. 91. I. 022111.
2. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К., Фомин Ю.Д., Циук Е.Н. // Усп. физ. наук. 2012. Т. 182. С. 1137.
3. Ha M.Y., Yoon T.J., Tlusty T., Jho Y., Lee W.B. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. P. 1734. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b00430
4. Mareev E., Aleshkevich V., Potemkin F., Bagratashvili V., Minaev N., Gordienko V. // Supercritical States. Opt. Express. 2018. Vol. 26. No 10. P. 13229. DOI: 10.1364/OE.26.013229
5. Cabaço M.I., Longelin S., Danten Y., Besnard. M. // J. Phys. Chem. A 2007. Vol. 111. P. 1120. DOI: 10.1021/jp0756707
6. Cabaço M.I., Besnard M., Longelin S., Danten Y. // J. Mol. Liq. 2010. Vol. 153. P. 57. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.09.007
7. Yoon T.J., Ha M.Y., Lee W.B., Lee Y.W. // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150. No 15. P. 154563. DOI: 10.1063/1.5086467
8. Gorbaty Y., Bondarenko G.V. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 239. P. 5. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.040
9. Magnier H.J., Curtis R.A., Woodcock L.V. // Nature of the Supercritical Mesophase. 2014. Vol. 6. P. 797.
10. Nishikawa K.; Tanaka I. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 244. P. 149. DOI:10.1016/0009-4(95)00818-0
11. Morita T., Kusano K., Ochiai H., Saitow K., Nishikawa K. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. P. 4203. DOI: 10.1063/1.480965
12. Mareev E., Semenov T., Lazarev A., Minaev N., Sviridov A., Potemkin F. Gordienko V. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 5424. DOI:10.3390/molecules25225424
13. Asharchuk N., Mareev E. // Fluids. 2022. Vol. 7. P. 350.
14. Мареев Е.И., Алешкевич В.А., Потемкин Ф.В., Минаев Н.В., Гордиенко В.М. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 1. С. 84.
15. Muhunthan P., Paredes M.O., Kroll T., Sokaras D., Ihme M. // J. Phys. Chem. Lett. 2023. Vol. 14. P. 4955. DOI:10.1021/acs.jpcclett.3c00668
16. Чайкина Ю.А., Уманский С.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 77.
17. Zhu A., Zhang X., Liu Q., Zhang Q. // Chinese J. Chem. Eng. 2009. Vol. 17. P. 268. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60204-9
18. Wang L., Yang C., Dove M.T., Fomin Y.D., Brazhkin V.V., Trachenko K. // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95. P. 1. DOI: 10.1103/PhysRevE.95.032116
19. Mareev E.I., Sviridov A.P., Gordienko V.M. // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22. P. 9813.
20. Cockrel C.J., Dicks O., Wang L., Trachenko K., Soper A.K., Brazhkin V.V., Marinakis S. // Phys. Rev. B. 2020. Vol 101. No 1. P. 214312. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.052109

21. *Marti J., Sala J., Guàrdia, Gordillo M.* // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 79. P. 031606, DOI:10.1103/PhysRevE.79.031606
22. *Banuti D.T., Raju M., Ihme M.* // J. Supercrit. Fluids 2020. Vol. 165. P. 104895. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104895
23. *Рогинский Е.М., Марков Ю.Ф., Смирнов М.Б.* // Физика Твёрдого Тела. .. 2015. Т. 57. С. 456.
24. *Noid D.W., Koszykowski M.L., Marcus R.A.* // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67. P. 404. DOI: 10.1063/1.434901
25. *Berens P.H., Wilson K.R.* // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 4872. DOI: 10.1063/1.441739
26. *Henssge E., Dumont D., Fischer D., Bougeard D.* // J. Mol. Struct. 1999. Vol. 482–483. P. 491. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00688-7
27. *Dumon, D., Henssge E., Fischer D., Bougeard D.* // Macromol. Theory Simulations. 1998. Vol. 7. P. 373. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3919(19980501).
28. *Hartmann J.-M., Tran H., Ngo N.H., Landsheere X., Chelin P., Lu Y., Liu A.-W., Hu S.-M., Gianfrani L., Casa G., Castrillo A., Lepère M., Delière Q., Dhyne M., Fissiaux L.* // Phys. Rev. A- At. Mol. Opt. Phys. 2013. Vol. 87. P. 1. DOI: 10.1103/PhysRevA.87.013403
29. *Wartewig S.* IR and Raman Spectroscopy. Wiley-VCH. 2003. ISBN 352730245X
30. *Ferraro J.R.; Nakamoto K.; Brown, C.W.* Introductory Raman Spectroscopy. 2003. ISBN 9780122541056
31. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. Vol. 117. P. 1. DOI:10.1006/jcph.1995.1039
32. *Nosé S.* // Mol. Phys. 1984. Vol. 52. P. 255. DOI: 10.1080/00268978400101201
33. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F., Dinola, A., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3684. DOI: 10.1063/1.448118
34. *Cygan R.T., Romanov V.N., Myshakin E.M.* // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 13079. DOI: 10.1021/jp3007574
35. *Loring J.S., Ilton E.S., Chen J., Thompson C.J., Martin P.F., Bénézech P., Rosso K.M., Felmy A.R., Schaeff H.T.* // Langmuir. 2014. Vol. 30. P. 6120. DOI: 10.1021/la500682t
36. *Aimoli C.G., Maginn E.J., Abreu C.R.A.* // Fluid Phase Equilib. 2014. Vol. 368. P. 80. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.02.001
37. *Criscenti L.J., Cygan R.T.* // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. P. 87. DOI: 10.1021/es301608c
38. *Welsh H.L., Pashler P.E., Stoicheff B.P.* // Can. J. Phys. 1952. Vol. 30. P. 99.
39. *Petrov D.V., Matrosov I.I.* // J. Raman Spectrosc. 2017. Vol. 48. P. 474. DOI: 10.1002/jrs.5062
40. *Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Gordiyenko V.M., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Tunkin V.G., Yakovlev D.V.* // J. Raman Spectrosc. 2003. Vol. 34. P. 952. DOI: 10.1002/jrs.1098
41. *Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Gordiyenko V.M., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Tunkin V.G., Yakovlev D.V.* // Quantum Electron. 2007. Vol. 34. P. 86. DOI: 10.1070/QE2004v034n01ABEH002587
42. *Mareev E., Minaev N., Epifanov E., Tsymbalov I., Sviridov A., Gordiyenko V.* // Impact. Opt. Express. 2021. Vol. 29. P. 33592. DOI: 10.1364/oe.441690
43. *Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.M.* // Am. J. Sci. 1996. Vol. 296. P. 577.
44. *Stauss S., Muneoka H., Terashima K.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2018. Vol. 27. P. 023003.

SIMULATION OF RAMAN SPECTRA OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE USING THE MOLECULAR DYNAMICS METHOD

N.M. Asharchuk — Institute of Photonic Technologies, Kurchatov Complex Crystallography and Photonics, National Research Center «Kurchatov Institute», Troitsk, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-6567-6226. E-mail: nikaasharchuk@yandex.ru

E.I. Mareev — Institute of Photonic Technologies, Kurchatov Complex Crystallography and Photonics, National Research Center «Kurchatov Institute», Troitsk, Moscow, Russia. ORCID 0000-0003-3696-7902. E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru (*for correspondence*).

An approach to modeling the Raman spectra of supercritical carbon dioxide based on Fourier analysis of the autocorrelation function of the dipole moment calculated by the molecular dynamics method is demonstrated. On its basis, Raman spectra of carbon dioxide were simulated along the 310 K isotherm in the pressure range 0.1–15 MPa. It has been established that in the Widom delta there is a broadening of spectral lines, as well as extrema in the dependences of Raman shifts on pressure. The results obtained are in good agreement with known experimental data and indicate a significant influence of cluster formation on the macroscopic properties of carbon dioxide in the vicinity of the critical point.

Key words: supercritical carbon dioxide, molecular dynamics, Raman spectroscopy, Widom delta.

ACKNOWLEDGEMENT

The modeling of the spectra was carried out with the support of the Russian Academy of Sciences, grant No 23-79-10188. Experimental measurements of the spectra were performed within the framework of the state assignment of the Scientific Research Center «Kurchatov Institute».

REFERENCES

1. *Fomin Yu. D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N., Brazhkin V.V., Trachenko K.* // Phys Rev E. 2015. Vol. 91. I. 022111.
2. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K., Fomin Y.D., Tsiok E.N.* // Physics-Uspekhi. 2012. Vol. 55. P. 1061. DOI: 10.3367/UFNe.0182.201211a.1137
3. *Ha M.Y., Yoon T.J., Tlustý T., Jho Y., Lee W.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. P. 1734. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b00430
4. *Mareev E., Aleshkevich V., Potemkin F., Bagratashvili V., Minaev N., Gordienko V.* // Supercritical States. Opt. Express. 2018. Vol. 26. No 10. P. 13229. DOI: 10.1364/OE.26.013229
5. *Cabaço M.I., Longelin S., Danten Y., Besnard. M.* // J. Phys. Chem. A 2007. Vol. 111. P. 1120. DOI:10.1021/jp0756707
6. *Cabaço M.I., Besnard M., Longelin S., Danten Y.* // J. Mol. Liq. 2010. Vol. 153. P. 57. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.09.007
7. *Yoon T.J., Ha M.Y., Lee W.B., Lee Y.W.* // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150. No 15. P. 15456350. DOI: 10.1063/1.5086467
8. *Gorbaty Y.; Bondarenko G.V.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 239. P. 5. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.040
9. *Magnier H.J., Curtis R.A., Woodcock L.V.* // Nature of the Supercritical Mesophase. 2014. Vol. 6. P. 797.
10. *Nishikawa K.; Tanaka I.* // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 244. P. 149. DOI:10.1016/0009-4(95)00818-O
11. *Morita T., Kusano K., Ochiai H., Saitow K., Nishikawa K.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. P. 4203. DOI: 10.1063/1.480965
12. *Mareev E., Semenov T., Lazarev A., Minaev N., Sviridov A., Potemkin F. Gordienko V.* // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 5424. DOI: 10.3390/molecules25225424
13. *Asharchuk N., Mareev E.* // Fluids. 2022. Vol. 7. P. 350.
14. *Mareev E.I., Aleshkevich V.A., Potemkin F.V., Minaev N.V., Gordienko V.M.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019, Vol. 13. P. 1–6. DOI: 10.1134/S1990793119070261
15. *Muhunthan P., Paredes M.O., Kroll T., Sokaras D., Ihme M.* // J. Phys. Chem. Lett. 2023. Vol. 14. P. 4955. DOI:10.1021/acs.jpcclett.3c00668
16. *Chaikina J.A., Umanskii S.Y.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol 15. P. 1266. DOI: 10.1134/S1990793121080029
17. *Zhu A., Zhang X., Liu Q., Zhang Q.* // Chinese J. Chem. Eng. 2009. Vol. 17. P. 268. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60204-9

18. Wang L., Yang C., Dove M.T., Fomin Y.D., Brazhkin V.V., Trachenko K. // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95. P. 1. DOI: 10.1103/PhysRevE.95.032116
19. Mareev E.I.; Sviridov A.P., Gordienko V.M. // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22. P. 9813.
20. Cockrel C.J., Dicks O., Wang L., Trachenko K., Soper A.K., Brazhkin V.V., Marinakis S. // Phys. Rev. B. 2020. Vol 101. No 1. P. 214312. DOI: 10.1103/PhysRevE.101.052109
21. Marti J., Sala J., Guàrdia E., Gordillo M. // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 79. P. 031606. DOI:10.1103/PhysRevE.79.031606
22. Banuti D.T., Raju M., Ihme M. // J. Supercrit. Fluids 2020. Vol. 165. P. 104895. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104895
23. Roginskii E.M., Markov Y.F., Smirnov M.B. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. P. 467. DOI:10.1134/S1063783415030257
24. Noid D.W., Koszykowski M.L., Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67. P. 404. DOI: 10.1063/1.434901
25. Berens P.H., Wilson K.R. // J. Chem. Phys. 1981. VVol. 74. P. 4872. DOI: 10.1063/1.441739
26. Henssge E., Dumont D., Fischer D., Bougeard D. // J. Mol. Struct. 1999. Vol. 482–483. P. 491. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00688-7
27. Dumon, D., Henssge E., Fischer D., Bougeard D. // Macromol. Theory Simulations. 1998. Vol. 7. P. 373. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3919(19980501)
28. Hartmann J.-M., Tran H., Ngo N.H., Landsheere X., Chelin P., Lu Y., Liu A.-W., Hu S.-M., Gianfrani L., Casa G., Castrillo A., Lepère M., Delière Q., Dhyne M., Fissiaux L. // Phys. Rev. A- At. Mol. Opt. Phys. 2013. Vol. 87. P. 1. DOI: 10.1103/PhysRevA.87.013403
29. Wartewig S. IR and Raman Spectroscopy. Wiley-VCH. 2003. ISBN 352730245X
30. Ferraro J.R.; Nakamoto K.; Brown, C.W. Introductory Raman Spectroscopy. 2003. ISBN 9780122541056
31. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. Vol. 117. P. 1. DOI:10.1006/jcph.1995.1039
32. Nosé S. // Mol. Phys. 1984. Vol. 52. P. 255. DOI: 10.1080/00268978400101201
33. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F., Dinola, A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3684. DOI: 10.1063/1.448118
34. Cygan R.T., Romanov V.N., Myshakin E.M. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 13079. DOI: 10.1021/jp3007574
35. Loring J.S., Ilton E.S., Chen J., Thompson C.J., Martin P.F., Bénézech P., Rosso K.M., Felmy A.R., Schaef H.T. // Langmuir. 2014. Vol. 30. P. 6120. DOI: 10.1021/la500682t
36. Aimoli C.G., Maginn E.J., Abreu C.R.A. // Fluid Phase Equilib. 2014. Vol. 368. P. 80. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.02.001
37. Criscenti L.J., Cygan R.T. // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. P. 87. DOI: 10.1021/es301608c
38. Welsh H.L., Pashler P.E., Stoicheff B.P. // Can. J. Phys. 1952. Vol. 30. P. 99.
39. Petrov D.V.; Matrosov I.I. // J. Raman Spectrosc. 2017. Vol. 48. P. 474. DOI: 10.1002/jrs.5062
40. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Gordiyenko V.M., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Tunkin V.G., Yakovlev D.V. // J. Raman Spectrosc. 2003. Vol. 34. P. 952. DOI: 10.1002/jrs.1098
41. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Gordienko V.M., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Tunkin V.G., Yakovlev D.V. // Quantum Electron. 2007. Vol. 34. P. 86. DOI: 10.1070/QE2004v034n01ABEH002587
42. Mareev E., Minaev N., Epifanov E., Tymbalov I., Sviridov A., Gordienko V. // Impact. Opt. Express. 2021. Vol. 29. P. 33592. DOI: 10.1364/oe.441690
43. Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.M. // Am. J. Sci. 1996. Vol. 296. P. 577.
44. Stauss S., Muneoka H., Terashima K. // Plasma Sources Sci. Technol. 2018. Vol. 27. P. 023003.