

Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 2. Расчет уширений и сдвига спектральных линий при столкновениях с адсорбированными молекулами

А.М. Солодов¹, Т.М. Петрова¹, А.А. Солодов^{1,2}, В.И. Стариков^{3,4*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

³Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

⁴Юргинский технологический институт
652055, Кемеровская область, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

Поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Проведено дальнейшее развитие модели для описания формы контура линий поглощения молекул H_2O , находящихся внутри нанопор аэрогеля. В этой модели учтена возможность потери вращательных степеней свободы адсорбированных на стенках поры молекул воды, столкновения с которыми дают существенный вклад в уширение и сдвиг колебательно-вращательных линий поглощения газовой фазы молекул H_2O . Значения полуширин и сдвигов спектральных линий, вычисленные для этой модели, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: водяной пар, уширение и сдвиг спектральных линий, аэрогель, нанопоры; water vapor, half-widths and shift of spectral lines, aerogel, nanopores.

Введение

Настоящая статья является продолжением предыдущих публикаций [1, 2], посвященных исследованию спектров поглощения молекул воды в газовой фазе в пространственно ограниченных объемах (нанопорах). Взаимодействие молекул воды с поверхностью нанопор приводит к тому, что часть из них адсорбируется на внутренней поверхности нанопор, а часть находится в газовой фазе. Спектр поглощения водяного пара, находящегося в газовой фазе в объеме нанопор аэрогеля (речь идет о нанопорах диаметром в несколько десятков нанометров), существенно отличается от спектра поглощения водяного пара в свободном состоянии. Так, в работе [1] экспериментально определены полуширины и сдвиги 12 линий поглощения водяного пара из колебательной полосы $\nu_2 + \nu_3$ находящегося в нанопорах аэрогеля со средним размером 20 нм при давлении 0,01 атм. Были отмечены значительное увеличение (в среднем в 23 раза) полуширин

линий и существенное изменение в сдвигах линий по сравнению с полуширинами и сдвигами линий поглощения водяного пара в свободном состоянии.

Экспериментально найденные сдвиги линий никак не коррелировали со сдвигами линий свободных молекул H_2O . В работе [2] описаны дополнительные экспериментальные исследования этой полосы и получены новые данные по полуширинам и сдвигам 10 линий поглощения. Эти измерения послужили основой для разработки и тестирования различных моделей взаимодействия молекул водяного пара со стенками нанопор. Согласно работе [2] общая полуширина линии Γ_{total} состоит из двух вкладов – Γ_{Wall} и Γ_{if} , т.е.

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{Wall} + \Gamma_{if}. \quad (1)$$

Первый вклад (Γ_{Wall}) обусловлен столкновениями молекул водяного пара со стенками. Он не зависит от давления пара внутри нанопоры и химического состава нанопористого материала, а определяется размерами поры и средней скоростью движения молекул в ней. Второй вклад (Γ_{if}) отражает вращательную зависимость полуширин линий в переходе $i \rightarrow f$, в котором i и f есть начальное и конечное колебательно-вращательные состояния молекулы в системе « $(H_2O)' - (H_2O)''$ »

* Александр Михайлович Солодов (solodov@asd.iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

[(H₂O)′ означает молекулу H₂O с измененными электрооптическими параметрами вследствие взаимодействия с поверхностью нанопор]. На первой позиции в системе «(H₂O)′–(H₂O)′» стоит поглощающая молекула, на второй – ушряющая.

Предложенные в [2] модели удовлетворительно описывают экспериментально наблюдаемую зависимость полуширин линий от вращательных квантовых чисел, но ни одна из них не объясняет экспериментально наблюдаемое поведение сдвигов линий. Кроме того, слабым местом рассмотренных в [2] моделей является неопределенность в параметрах потенциала взаимодействия в системе «(H₂O)′–(H₂O)′» и в концентрации ушряющих молекул (H₂O)′.

В настоящей статье представлена модель взаимодействия молекул водяного пара с поверхностью нанопор, которая удовлетворительно описывает полуширины и сдвиги линий водяного пара и позволяет снять неопределенность в потенциале взаимодействия и в концентрации ушряющих молекул.

1. Модель взаимодействия молекул с поверхностью нанопор

В представляемой модели взаимодействия молекул с поверхностью нанопор по-прежнему считается, что адсорбированные на стенках поры молекулы воды (H₂O)′ должны отличаться от свободных молекул водяного пара H₂O. В [2] отличия (H₂O)′ от H₂O были связаны с тем, что адсорбированные молекулы (H₂O)′ имели другие электрооптические параметры по сравнению со свободными молекулами H₂O. Эти отличия приводят к изменению в параметрах потенциала взаимодействия. В развиваемой модели отличия (H₂O)′ от H₂O связаны не только с изменением электрооптических параметров, но и с потерей адсорбированными молекулами вращательных степеней свободы. Ответ на вопрос о возможности вращения молекул в комплексе «молекула–стенка» вокруг трех главных осей не является однозначным и зависит от свойств поверхности и природы адсорбированных молекул [3–6]. Обзор экспериментальных исследований инфракрасных спектров адсорбированных на поверхностях кремнезема (рассматриваемый аэрогель относится к кремнеземам) молекул воды дан в [3]. В этих работах не отмечено существование свободного или заторможенного вращательного движения адсорбированных молекул воды. Важным предположением предложенной в [2] и развиваемой в настоящей статье модели является то, что адсорбированные на поверхности молекулы (H₂O)′ могут принимать участие в уширении и сдвиге линий поглощения молекул водяного пара, находящихся в свободном состоянии. Теоретическая модель, используемая нами в настоящей статье, связана с системой «H₂O – (H₂O)′», при этом расчеты проведены при следующих предположениях:

а) нанопоры имеют сферическую форму, ограничение длины свободного пробега молекул их

стенками проявляется в постоянной добавке Γ_{Wall} в ширину линии [формула (1)] и не дают вклада в сдвиг линии;

б) поверхность нанопор полностью покрыта адсорбированными молекулами;

в) ушряющими молекулами являются молекулы воды, адсорбированные на поверхности поры с плотностью n . Эти молекулы не имеют вращательных степеней свободы, но взаимодействуют со свободными молекулами посредством обычных электростатических и поляризационных взаимодействий и обозначены как (H₂O)′. Их эффект характеризуется вкладом Γ_{if} в полуширину линий из (1) и сдвигом линий Δ_{if} ;

г) другие силы взаимодействия активной молекулы с поверхностью пор отсутствуют.

Таким образом, в используемой модели в качестве рассеивающих центров на поверхности пор выступают невращающиеся адсорбированные молекулы воды H₂O′. Потенциал взаимодействия в системе «H₂O – (H₂O)′» был взят в виде суммы слабых

$$V = V_{\mu-\mu} + V_{\mu-q} + V_{q-\mu} + V_{q-q} + V_{\alpha-\alpha}, \quad (2)$$

описывающих диполь-дипольное ($V_{\mu-\mu}$), диполь-квадрупольное ($V_{\mu-q}$), квадруполь-дипольное ($V_{q-\mu}$), квадруполь-квадрупольное (V_{q-q}) и поляризационное взаимодействие ($V_{\alpha-\alpha}$). Значения дипольного (μ) и квадрупольного (q) моментов, а также средней поляризуемости α молекулы H₂O взяты из [7–9]. Чтобы снять неопределенность (между концентрацией и параметрами молекулы воды) в потенциале межмолекулярного взаимодействия в этой системе, для молекулы (H₂O)′ использованы те же электрооптические параметры, что и для свободной молекулы H₂O.

Расчет полуширины Γ_{if} и сдвига Δ_{if} был проведен по полуклассическому методу [10, 11] с использованием прямолинейных траекторий по формуле

$$\Gamma_{if} + i\Delta_{if} = \frac{n}{c} \int_0^{\infty} v F(v) dv \int_{r_0}^{\infty} Dr_c dr_c [1 - (1 - S_2^{middle'}) \times \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{outer} - S_{2,f}^{outer*} - S_2^{middle*})], \quad (3)$$

где n определяет концентрацию ушряющих молекул (H₂O)′; c – скорость света; $F(v)$ – максвелловская функция распределения по относительным скоростям v сталкивающихся молекул; $S(r_c)$ – известные [11] функции прерывания, зависящие от параметров межмолекулярного потенциала (2) и расстояния r_c наименьшего сближения сталкивающихся молекул. Формулы для якобиана перехода D от переменных b , v (b – прицельное расстояние) к переменным r_c , v и r_0 приведены в [10]. У молекул (H₂O)′, как отмечено выше, нет вращательной структуры уровней, нет вращательных волновых функций и вся зависимость полуширин Γ_{if} и сдвигов Δ_{if} от вращательных квантовых чисел определяется виртуальными вращательными переходами

в поглощающей молекуле H_2O . Вклады Γ_{if} и Δ_{if} зависят от концентрации $n \equiv n((H_2O)')$ молекул $(H_2O)'$. Вводя коэффициенты уширения γ_{if} и сдвига δ_{if} для полуширин Γ_{total} и сдвига Δ_{if} линий согласно (1) и (3), можно записать два соотношения:

$$\begin{aligned}\Gamma_{total} &= \Gamma_{Wall} + n\gamma_{if}, \\ \Delta_{if} &= n\delta_{if},\end{aligned}\quad (4)$$

содержащие две неизвестные величины: Γ_{Wall} и n . В расчетах задача состояла в следующем. Нужно было подобрать Γ_{Wall} и n так, чтобы достигался минимум величины $rms(\Gamma, \Delta) = rms(\Gamma) + rms(\Delta)$, где

$$rms(\Gamma) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Gamma_i(\text{экс.}) - \Gamma_i(\text{выч.}))^2}, \quad (5)$$

а $rms(\Delta)$ определяется той же формулой (5), в которой символ Γ нужно заменить на Δ ; $N = 23$ – общее число исследуемых линий.

2. Результаты вычислений и обсуждение

Минимальное значение $rms(\Gamma, \Delta)$ было достигнуто для концентрации $n = 3,7 \cdot 10^{-3}$ молек./ nm^3 и для $\Gamma_{Wall} = 0,255 \text{ см}^{-1}$. Вычисленные и экспериментальные полуширины и сдвиги приведены в таблице.

Внизу таблицы указаны отдельно значения $rms(\Delta)$ и $rms(\Gamma)$. Для сравнения в 6-й колонке показаны сдвиги линий $\Delta_{своб.}(\text{выч.})$, вычисленные для свободных молекул водяного пара, т.е. для случая, когда сдвиг линий обусловлен давлением свободных (вращающихся) молекул водяного пара. Сдвиги $\Delta_{своб.}(\text{выч.})$ приведены к давлению 1 атм. Сравнение $\Delta(\text{экс.})$ и $\Delta_{своб.}(\text{выч.})$ показывает, что значения $\Delta(\text{экс.})$ не коррелируют по величине со сдвигами собственным давлением в свободном газе, а для некоторых линий даже не совпадают по направлению. Использование невращающихся молекул $(H_2O)'$ в качестве уширяющих приводит к существенному улучшению качества описания сдвигов линий. Качество описания полуширин линий в данной модели не изменилось по сравнению с рассмотренными ранее [2] моделями.

Полученное значение $\Gamma_{Wall} = 0,255 \text{ см}^{-1}$ соответствует, согласно [2, рис. 3], среднему эффективному значению размера пор $d_{eff} = 24 \text{ нм}$. В каждой поре при концентрации $n = 3,7 \cdot 10^{-3}$ молек./ nm^3 находится приблизительно по $N = nV = 37$ адсорбированных молекул $(H_2O)'$ (V – объем сферы диаметром d_{eff}). Таким образом, концентрация $n_{ad} = n/S$ (S – площадь сферы) адсорбированных невращающихся молекул $(H_2O)'$ на поверхности поры составляет около $0,015$ молек./ nm^2 , или $0,015$ молекул на 100 \AA^2 .

Экспериментальные и вычисленные полуширины и сдвиги спектральных линий водяного пара в аэрогеле, $T = 296 \text{ К}$, $P = 0,01 \text{ атм}^*$

$\nu_0, \text{ см}^{-1}$	$J K_a K_c$ верхние	$J K_a K_c$ нижние	$\Delta(\text{экс.})$	$\Delta(\text{выч.})$	$\Delta_{своб.}(\text{выч.})$ $P = 1 \text{ атм}$	$\Gamma(\text{экс.})$	$\Gamma(\text{выч.})$
5376,94240	2 0 2	1 0 1	0,0914(10)	0,05496	0,004	0,316	0,313
5327,39035	1 1 1	1 1 0	-0,0576(33)	-0,06129	0,023	0,345	0,302
5385,80004	2 1 1	1 1 0	-0,0899(17)	-0,04903	0,006	0,341	0,302
5396,54332	3 0 3	2 0 2	0,0545(10)	0,03871	0,007	0,307	0,312
5393,64808	3 1 3	2 1 2	-0,0141(7)	0,00519	0,013	0,309	0,311
5411,13525	3 1 2	2 1 1	0,0052(51)	-0,04186	0,030	0,311	0,301
5263,97510	2 0 2	3 0 3	-0,0453(13)	-0,02914	-0,020	0,321	0,312
5413,90951	4 0 4	3 0 3	0,0445(11)	0,02774	-0,017	0,297	0,305
5254,80598	2 1 1	3 1 2	0,0652(21)	0,04123	-0,001	0,307	0,302
5434,91972	4 1 3	3 1 2	-0,0191(16)	-0,02404	0,029	0,283	0,303
5332,09219	3 2 2	3 2 1	-0,0387(23)	-0,02708	0,030	0,301	0,305
5344,52449	3 3 1	3 3 0	-0,0465(73)	-0,00297	-0,005	0,302	0,290
5430,08702	5 0 5	4 0 4	0,0085(13)	0,00842	0,018	0,287	0,295
5248,30608	3 1 3	4 1 4	-0,0053(22)	-0,01079	0,011	0,333	0,309
5428,72533	5 1 5	4 1 4	0,0093(5)	-0,00128	0,030	0,284	0,294
5456,41869	5 1 4	4 1 3	0,0069(17)	0,00827	0,028	0,272	0,304
5449,30035	5 2 4	4 2 3	-0,0049(12)	-0,00460	0,011	0,267	0,295
5463,99477	5 3 3	4 3 2	0,0073(9)	0,00110	-0,014	0,277	0,288
5225,32326	4 0 4	5 0 5	-0,0221(19)	-0,00864	-0,03	0,339	0,301
5445,72615	6 0 6	5 0 5	0,0049(8)	0,00477	-0,02	0,281	0,289
5208,82801	4 1 3	5 1 4	0,0041(15)	0,00291	-0,002	0,276	0,305
5492,08359	7 1 6	6 1 5	0,0229(41)	0,01314	0,012	0,267	0,293
5488,15980	7 2 6	6 2 5	-0,0029(11)	0,00099	-0,010	0,261	0,278
$rms(\Gamma), \text{ см}^{-1}$							$3,36 \cdot 10^{-2}$
$rms(\Delta), \text{ см}^{-1}$				$1,97 \cdot 10^{-2}$			

Вероятные значения средней концентрации n_{av} свободных гидроксильных групп на поверхности кремнезёмов, которые являются центрами адсорбции, приведены в [3] и меняются от 0,7 до 5 групп на 100 \AA^2 , т.е. полученное значение $n_{ad} \ll n_{av}$. Для того чтобы значения концентрации попадали в заявленный в [3] интервал, можно изменить значения поляризуемости, как нами было показано в [2]. Однако эти значения плохо определяются по критерию минимальности величины rms (Γ, Δ). Например, большие изменения средней поляризуемости α приводят к небольшим изменениям величин сдвигов и полуширин спектральных линий. Поэтому для корректного определения параметров адсорбированных молекул (или их концентрации) необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Заключение

В настоящей статье получила развитие предложенная ранее в [2] модель для вычисления параметров спектральных линий молекул водяного пара, находящихся в объеме нанопор аэрогеля. В развиваемой модели предполагается присутствие рассеивающих центров на поверхности пор, которые участвуют в уширении и сдвиге спектральных линий свободных молекул водяного пара. В качестве таких центров выбраны молекулы воды (H_2O), адсорбированные на поверхности поры, потерявшие вращательные степени свободы, но имеющие те же значения электрооптических параметров и поляризуемости, что и свободные молекулы H_2O . Численные расчеты полуширин и сдвигов линий с модельным потенциалом взаимодействия (2), учитывающим электростатические и поляризационные взаимодействия в системе « $\text{H}_2\text{O}-(\text{H}_2\text{O})$ », показали, что эта модель значительно (в 3–4 раза по сумме квадратов отклонений) улучшает качество описания экспериментальных сдвигов линий по сравнению с моделями, рассмотренными в [2]. Варьирование электрооптических параметров и поляризуемости для адсорбированных молекул (H_2O) не приводит к существенному улучшению качества расчетов сдвигов и полуширин линий свободных молекул H_2O .

A.M. Solodov, T.M. Petrova, A.A. Solodov, V.I. Starikov. Fourier-spectroscopy of water vapor in the volume of aerogel nanopores. Part 2. Calculation of broadening and shift of spectral lines by adsorbed molecules.

The model proposed in the first part of paper [2] for simulation of the profile of water vapor confined in nanoporous aerogel was advanced. In the developed model, the loss of the degree of rotational freedom of the adsorbed water molecules was taken into account, the collisions with which give a strong contribution to the line broadening and shift. The half-widths and shift calculated using this model are in good agreement with experimentally determined ones.

Впервые была рассмотрена возможность исследования структуры поверхностного слоя с помощью молекул, находящихся в газовой фазе в объеме нанопор.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.Ф. Данилюку за предоставленный образец аэрогеля и д.ф.-м.н. Ю.Н. Пономареву за проявленный интерес к работе.

Работа выполнена при частичной поддержке программы повышения конкурентоспособности НИ ТГУ.

1. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel // *Opt. Express*. 2010. V. 18, iss. 25. P. 26062–26067.
2. Солодов А.М., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Стариков В.И. Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 1. Измерения и моделирование // *Оптика атмосф. и океана*. 2014. Т. 27, № 5. С. 378–386.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
4. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 536 с.
5. Sheppard N., Yates D.J.C. Changes in the Infra-Red Spectra of Molecules due to Physical Adsorption // *Proc. Roy. Soc. London. A*. 1956. V. 238. P. 69–89.
6. Уиллис Р. Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбентов / Под ред. Р. Уиллиса. М.: Мир, 1984. 247 с.
7. Mengel M., Jensen P. A Theoretical Study of the Stark Effect in Triatomic Molecules: Application to H_2O // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 169, iss. 1. P. 73–91.
8. Luo Yi., Agren H., Vahtras O., Jorgensen P., Spirko V., Hettema H. Frequency-dependent polarizabilities and first hyperpolarizabilities of H_2O // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, iss. 9. P. 7159–7164.
9. Buldyreva J., Lavrenteva N., Starikov V. Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gases. A practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-Classical Approaches. London: Imperial College Press, 2010. 304 p.
10. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 40, iss. 10. P. 923–943.
11. Leavitt R.P. Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, iss. 11. P. 5432–5450.