

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.534, 539.194

# Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 1. Измерения и моделирование

А.М. Солодов<sup>1</sup>, Т.М. Петрова<sup>1</sup>, Ю.Н. Пономарев<sup>1</sup>,  
А.А. Солодов<sup>1</sup>, В.И. Стариков<sup>2,3\*</sup>

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

<sup>2</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

<sup>3</sup>Юргинский технологический институт  
652055, Кемеровская область, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

Поступила в редакцию 23.12.2013 г.

С помощью Фурье-спектрометра IFS 125 HR в области  $5000\text{--}5600\text{ см}^{-1}$  выполнены исследования уширения и сдвига линий поглощения водяного пара, находящегося внутри нанопор аэрогеля. Показано, что сильное пространственное ограничение движения молекул приводит к значительному уширению и сдвигу спектральных линий.

Впервые представлена полуэмпирическая модель для описания формы контура линий поглощения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , находящихся внутри нанопор аэрогеля, учитывающая зависимость полуширин от вращательных квантовых чисел. Значения полуширин спектральных линий, полученные экспериментально и теоретически, находятся в хорошем согласии.

*Ключевые слова:* водяной пар, уширение спектральных линий, аэрогель, нанопоры; water vapor, spectral line broadening, aerogel, nanopores.

Исследование свойств и структуры воды, находящейся в нанопорах различных наноструктурных материалов, таких как силикагели, углеродные трубки, биологические объекты и т.д., имеет важное теоретическое и прикладное значение. Взаимодействие молекул воды с поверхностью нанопор приводит к тому, что часть молекул адсорбируется на их внутренней поверхности, а часть находится в газовой фазе. Большое количество работ посвящено экспериментальному и теоретическому изучению свойств воды, адсорбированной на поверхности твердых тел [1–10]. В то же время только в единичных работах [11–14] исследовано поведение газовой фазы воды в условиях ограниченного объема.

Одной из интересных особенностей наноструктурных материалов является возможность исследования спектров поглощения молекул в газовой фазе в пространственно ограниченных объемах (нанопорах). Для молекулы воды при комнатной температуре и давлении 10 мбар длина свободного пробега составляет около 7000 нм. Это значение на несколько порядков больше размеров пор в наноструктурных

материалах. При этих условиях форма линий поглощения молекул воды, их ширина и сдвиг определяются, главным образом, столкновениями молекул со стенками нанопоры, нежели столкновениями между собой. Исследования спектров поглощения молекул при таких условиях имеют важное значение для понимания процессов взаимодействия газа с поверхностью, а также для разработки нового метода определения размеров нанопор [8, 9, 12, 13].

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований [12], в которых были экспериментально определены полуширины и сдвиги 13 линий поглощения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , находящейся в нанопорах аэрогеля, и отмечено значительное влияние эффекта ограничения объема на форму линий поглощения. Чтобы более точно проследить зависимость полуширин и сдвигов от вращательных квантовых чисел, мы провели дополнительные измерения 10 новых линий  $\text{H}_2\text{O}$  для той же самой полосы поглощения водяного пара. Эти две серии измерений послужили основой для разработки и тестирования теоретической модели, позволяющей симулировать спектр поглощения водяного пара, находящегося в объеме нанопор.

Расчет уширения линий поглощения молекулярного газа (кислорода), находящегося в объеме нанопористых материалов, проводился только в работе [15]. Он основан на вычислениях *ab initio* авто-

\* Александр Михайлович Солодов (solodov@asd.iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Александр Александрович Солодов (solodov@sibmail.com); Виталий Иванович Стариков (star@iao.ru).

корреляционной функции для дипольного момента молекулы кислорода. Экспериментальные условия в работе [15] значительно отличаются от тех условий, которые рассмотрены в настоящей статье. Эти различия связаны с природой поверхности нанопор (различные поверхности по-разному взаимодействуют с газом), объектом исследования и давлением.

## Эксперимент

Измерения спектров поглощения  $H_2O$  в нанопорах аэрогеля проводились на Фурье-спектрометре IFS 125 HR в области  $5000-5600\text{ см}^{-1}$ . Выбор данного спектрального диапазона обусловлен тем, что в нем аэрогель имеет очень слабое собственное поглощение и расположена довольно сильная составная полоса поглощения водяного пара. В измерениях использовался образец аэрогеля размерами  $58 \times 53 \times 20\text{ мм}$ , с удельной плотностью  $0,25\text{ г/см}^3$  и средним размером пор  $20\text{ нм}$ . Образец был изготовлен в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск).

Перед проведением измерений спектра поглощения воды в аэрогеле из его пор удалялся атмосферный воздух. Для этого образец аэрогеля помещался в вакуумную кювету и воздух откачивался в течение  $36\text{ ч}$  сначала форвакуумным, а затем диффузионным насосами. Так как аэрогель имеет очень большую площадь поверхности ( $900\text{ м}^2/\text{г}$ ), то для установления равновесного значения между количеством адсорбированной воды и давлением водяного пара внутри измерительной кюветы с образцом аэрогеля потребовалось примерно  $4\text{ ч}$  после напуска газа. Измерения спектров поглощения воды в нанопорах аэрогеля были выполнены при комнатной температуре с разрешением  $0,05\text{ см}^{-1}$  и равновесном значении давления водяного пара  $10\text{ мбар}$ . Для увеличения соотношения сигнал-шум было выполнено  $15\,000$  сканирований.

Зарегистрированный спектр поглощения воды в нанопорах аэрогеля состоит из тонкой структуры

колебательно-вращательных переходов газовой фазы и довольно широкого контура, образованного поглощением воды, адсорбированной поверхностью нанопор. При более детальном рассмотрении отдельных спектральных линий газовой фазы (рис. 1) видно, что их контур имеет сложную форму, так как сформирован поглощением водяного пара, находящегося в нанопорах аэрогеля и в промежутках между окнами кюветы и образцом аэрогеля.

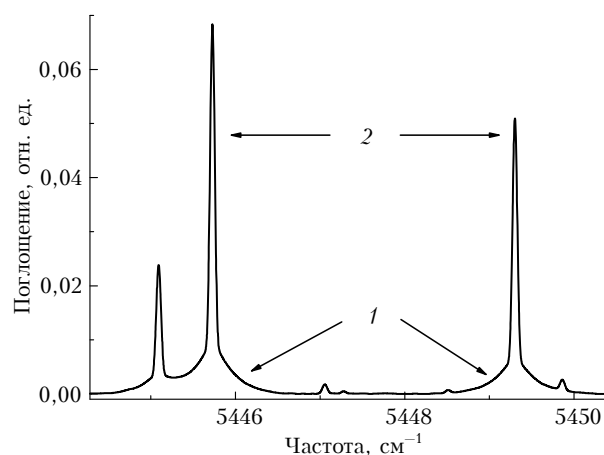


Рис. 1. Фрагмент суммарного спектра поглощения водяного пара, зарегистрированного в измерительной кювете. Контур линии поглощения водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля (1) и в промежутках между окнами кюветы и образцом аэрогеля (2)

Обработка полученных спектров поглощения производилась путем подгонки контура Лоренца к экспериментально зарегистрированным контурам. В результате подгонки были получены значения полуширин и положений центров линий поглощения, которые представлены в табл. 1. Более детальное описание экспериментальной установки, условий измерения и обработки результатов приведено в [12].

Таблица 1

Измеренные параметры спектральных линий водяного пара в аэрогеле

$\nu_0, \text{ см}^{-1}$	$J K_a K_c$ верхние	$J K_a K_c$ нижние	$\Delta(\text{эксп.}), \text{ см}^{-1}$	$\Gamma(\text{эксп.}), \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_{\text{mol+D}}^{(2)}, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma(\text{эксп.})/\Gamma_{\text{mol+D}}^{(2)}$
1	2	3	4	5	6	7
5376,94240 <sup>a</sup>	2 0 2	1 0 1	0,0914(10)	0,332(5)	0,0103	32,23
5327,39035	1 1 1	1 1 0	-0,0576(33)	0,333(6)	0,0104	32,01
5385,80004	2 1 1	1 1 0	-0,0899(17)	0,284(2)	0,0102	27,84
5396,54332 <sup>a</sup>	3 0 3	2 0 2	0,0545(10)	0,281(6)	0,0105	26,76
5393,64808 <sup>a</sup>	3 1 3	2 1 2	-0,0141(7)	0,306(5)	0,0106	28,86
5411,13525 <sup>a</sup>	3 1 2	2 1 1	0,0052(51)	0,312(19)	0,0102	30,58
5263,97510	2 0 2	3 0 3	-0,0453(13)	0,341(7)	0,0104	32,78
5413,90951	4 0 4	3 0 3	0,0445(11)	0,271(3)	0,0108	25,09
5254,80598	2 1 1	3 1 2	0,0652(21)	0,326(8)	0,0101	32,27
5434,91972 <sup>a</sup>	4 1 3	3 1 2	-0,0191(16)	0,285(6)	0,0105	27,14
5332,09219	3 2 2	3 2 1	-0,0387(23)	0,376(3)	0,0102	36,86
5344,52449	3 3 1	3 3 0	-0,0465(73)	0,319(8)	0,0098	32,55
5430,08702 <sup>a</sup>	5 0 5	4 0 4	0,0085(13)	0,210(9)	0,0105	20,00
5248,30608	3 1 3	4 1 4	-0,0053(22)	0,355(11)	0,0103	34,46
5428,72533 <sup>a</sup>	5 1 5	4 1 4	0,0093(5)	0,282(3)	0,0105	26,85

1	2	3	4	5	6	7
5456,41869 <sup>a</sup>	5 1 4	4 1 3	0,0069(17)	0,253(12)	0,0106	23,86
5449,30035 <sup>a</sup>	5 2 4	4 2 3	-0,0049(12)	0,280(24)	0,0104	26,92
5463,99477 <sup>a</sup>	5 3 3	4 3 2	0,0073(9)	0,274(9)	0,0101	27,12
5225,32326	4 0 4	5 0 5	-0,0221(19)	0,353(4)	0,0104	33,94
5445,72615 <sup>a</sup>	6 0 6	5 0 5	0,0049(8)	0,247(4)	0,0104	23,75
5208,82801	4 1 3	5 1 4	0,0041(15)	0,349(3)	0,0101	34,55
5492,08359 <sup>a</sup>	7 1 6	6 1 5	0,0229(41)	0,267(23)	0,0104	25,67
5488,15980 <sup>a</sup>	7 2 6	6 2 5	-0,0029(11)	0,289(10)	0,0102	28,33

Примечания: *a* – параметры линий, полученные нами ранее в работе [12];  $\Delta$ (эксп.) – сдвиг центра спектральной линии водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля, относительно центра линии свободного водяного пара;  $\Gamma$ (эксп.) – полуширина спектральной линии  $H_2O$  в нанопорах;  $\Gamma_{mol+D}^{(2)}$  – полуширина спектральной линии  $H_2O$  в обычных условиях [18].

## Модель вычислений

*Автокорреляционная функция.* Контур линии поглощения вычислялся как реальная часть  $\text{Re}$  Фурье-преобразования усредненной автокорреляционной функции  $\Phi(t)$  [16]:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{\infty} \Phi(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (1)$$

в которой круговая частота  $\omega = 2\pi c\nu$  ( $c$  – скорость света,  $\nu$  – волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ). Наиболее важными факторами, определяющими ширину линии [17], являются доплеровское уширение, столкновительное (уширение вследствие столкновений между молекулами) и уширение вследствие столкновения молекул со стенками. Доплеровская полуширина  $\Gamma_D$  линии с центром  $\nu_0$  определяется как  $\Gamma_D = 3,581 \cdot 10^{-7} \sqrt{T/m\nu_0}$  ( $m$  – масса поглощающей молекулы, а.е.) и для молекулы  $H_2O$  при температуре  $T = 296$  К составляет  $7,31 \cdot 10^{-3} \text{см}^{-1}$  для частоты  $\nu_0 = 5000 \text{см}^{-1}$ . В случае столкновительного уширения контур линии описывается лоренцевским контуром:

$$I(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\nu - \nu_0 + \Delta)^2 + \Gamma^2}, \quad (2)$$

который зависит от столкновительной полуширины  $\Gamma \equiv \Gamma_{mol} = P\gamma_{H_2O-H_2O}$  и сдвига  $\Delta \equiv \Delta_{mol} = \delta_{H_2O-H_2O} P$ , где  $\gamma_{H_2O-H_2O}$  и  $\delta_{H_2O-H_2O}$  – коэффициенты самоуширения и самосдвига;  $P$  – давление. Коэффициенты  $\gamma_{H_2O-H_2O}$  и  $\delta_{H_2O-H_2O}$  известны [18]. Суммарный вклад от  $\Gamma_D$  и  $\Gamma_{mol}$ , вычисленный для  $P = 10$  мбар как  $\Gamma_{mol+D}^{(1)} = \Gamma_{mol} + \Gamma_D$  или как  $\Gamma_{mol+D}^{(2)} = 0,5[1,0692\Gamma_{mol} + (0,8663\Gamma_{mol}^2 + 4\Gamma_D^2)^{1/2}]$  [19], составляет 0,012 или  $0,010 \text{см}^{-1}$  соответственно. Значения  $\Gamma_{mol+D}^{(2)}$  показаны в 6-й колонке табл. 1. В среднем суммарный вклад  $\Gamma_{mol+D}^{(2)}$  от доплеровского и столкновительного уширений в общую полуширину линии  $\Gamma_{total}$  составляет около 5% (утверждение справедливо и для

сдвига линий). Эти оценки приводят к первой модели вычислений

$$\Gamma_{total} \cong \Gamma_{Wall}, \quad (3)$$

в которой  $\Gamma_{Wall}$  обусловлено уширением линии вследствие столкновения со стенками нанопор. Величина  $\Gamma_{Wall}$  может быть оценена в предположении, что столкновения со стенками являются сильными. Такая ситуация соответствует столкновениям между молекулами при очень малом столкновительном параметре  $b$  и рассмотрена в [20]. Согласно [20] сильное столкновение «или полностью прерывает процесс поглощения, переводя молекулу в другое невырожденное состояние, или приводит к сбою фазы (в среднем равному нулю) даже если молекула находится в том же невырожденном состоянии». В таком случае [21]:

$$\Gamma_{Wall} = \frac{v_{av} A}{2\pi c 4Vol}, \quad (4)$$

где  $v_{av} = 4(k_B T / 2\pi m)^{1/2}$  – средняя скорость молекулы;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $A$  и  $Vol$  определяют площадь и объем ячейки. В выражении (4) предполагается, что  $\Gamma_{Wall}$  не зависит от материала нанопор. При среднем диаметре нанопор  $d = 20$  нм  $\Gamma_{Wall} = 0,23 \text{см}^{-1}$  для всех линий.

Качество вычислений полуширин линий мы определяли по формуле

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

Здесь  $N = 23$  – общее число экспериментальных данных;  $\Gamma_i(\text{эксп.})$  – измеренные значения,  $\Gamma_i(\text{расч.})$  – рассчитанные. Для  $\Gamma_{Wall} = 0,23 \text{см}^{-1}$   $rms(\Gamma) = 0,081 \text{см}^{-1}$ . Для более корректной оценки величины  $\Gamma_{Wall}$  необходимо использовать корреляционную функцию  $F_{Wall}(t)$ .

В теоретических работах [22–24], посвященных исследованию эффекта столкновения молекул со стенками на ширину линии поглощения, функ-

ция  $F_{Wall}(t)$  определяется как вероятность того, что молекула не будет испытывать столкновений со стенками в течение времени  $t$ . Форма линии поглощения по-прежнему определяется формулой (1), в которой вместо  $\Phi(t)$  нужно использовать функцию  $F_{Wall}(t)$ . Для одномерного случая функция  $F_{Wall}(L, t)$  записывается как [22]:

$$F_{Wall}(L, t) = L^{-1} \int_0^{2L} dx \int_0^{x/t} e^{-\alpha x} f(v_x) dv_x, \quad (6)$$

где  $2L$  – расстояние между двумя параллельными стенками;  $f(v_x) = 1/(v_0\pi^{1/2})\exp[-(v_x/v_0)^2]$ ;  $v_0 = (2k_B T/m)^{1/2}$  – наиболее вероятная скорость;  $T$ ,  $m$  и  $\alpha$  определяют температуру, массу и вероятность столкновения со стенкой в единицу времени. В предельном случае  $\alpha L/v_0 \ll 1$

$$F_{Wall}(L, t) = \text{erf}(d/v_0 t) - tv_0/(d\sqrt{\pi}) \times \times \{1 - \exp[-(d/v_0 t)^2]\}. \quad (7)$$

Здесь  $d = 2L$ ;  $\text{erf}(z) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^z e^{-t^2} dt$  – интеграл вероятностей. Для прямоугольной ячейки размером  $(2L) \times (2M) \times (2N)$

$$F_{Wall}(t) = F_{Wall}(L, t)F_{Wall}(M, t)F_{Wall}(N, t). \quad (8)$$

При моделировании нанопоры в виде прямоугольной кубической ячейки с ребром  $2L$  в формуле (8)  $L = N = M = d/2$ . Функция  $F_{Wall}(t)$  является вещественной, так что интеграл (1) с функцией  $\Phi(t) = F_{Wall}(t)$  может быть записан в виде

$$I(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} F_{Wall}(t) \cos[2\pi c(\nu - \nu_0)t] dt. \quad (9)$$

Величины  $\Gamma_{Wall}$  определялись из подгонки лоренцевского контура (2) к значениям  $I(\nu)$  (9), полученным численно для различных  $\nu_0$  и  $L$ . На рис. 2 показана рассчитанная для частоты  $\nu_0 = 5492,08359 \text{ см}^{-1}$  зависимость  $2\Gamma_{Wall}$  по формуле (9) от  $d$  кубической ячейки  $d \times d \times d$ . Для сравнения приведена зависимость  $2\Gamma_{Wall}$  от  $d$ , вычисленная по упрощенной формуле (4).

Видно, что для малых размеров  $d$  нанопоры есть существенная разница в значениях  $\Gamma_{Wall}$ , полученных различными способами. При том и другом способе  $\Gamma_{Wall}$  не зависят от давления, материала стенки и частоты  $\nu_0$ . Для кубической ячейки с  $d = 20 \text{ нм}$  расчеты по формуле (9) приводят к значению  $\Gamma_{Wall} = 0,308 \text{ см}^{-1}$  для всех линий, при этом  $rms(\Gamma) = 0,040 \text{ см}^{-1}$ .

Рис. 2 дает способ определения эффективного размера ячейки  $d_{eff}$  из минимального значения  $rms(\Gamma)$  (5). Минимальное значение  $rms(\Gamma) = 0,0398 \text{ см}^{-1}$  достигается для  $\Gamma_{Wall} = 0,30 \text{ см}^{-1}$ , при этом  $d_{eff} \cong$

$\cong 20,5 \text{ нм}$ , что очень близко к среднему значению  $d = 20 \text{ нм}$ . Однако для описания экспериментально найденной вариации полуширин линий эта модель должна быть расширена за счет привлечения слагаемых, учитывающих вращательную зависимость полуширин  $\Gamma$ .

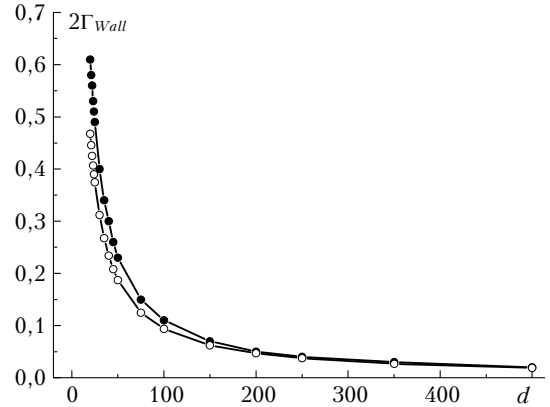


Рис. 2. Зависимость вклада  $2\Gamma_{Wall}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) для линии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (с центром  $\nu_0 = 5492,08359 \text{ см}^{-1}$ ) от размера  $d$  (нм) кубической ячейки, вычисленная по формуле (4) (светлые символы) и по формуле (9) (темные символы)

*Расширение модели (3).* Расширение модели вычисления (3) предполагает, что в  $\Gamma_{total}$  должно быть включено дополнительное слагаемое  $\Gamma'_{mol} \equiv \Gamma'_{if}$  (связанное с межмолекулярными столкновениями), которое и должно определять изменение суммарного вклада  $\Gamma_{total}$  от колебательно-вращательных квантовых чисел начального ( $i$ ) и конечного ( $f$ ) состояний в переходе  $i \rightarrow f$ . Расширенная модель может быть записана в виде

$$\Gamma_{total} = r_0(r)\Gamma_{Wall} + \Gamma_{if}, \quad (10)$$

где  $r_0(r)$  – весовая функция переменной  $r = \Gamma_{if}/\Gamma_{Wall}$ , определяющая долю каждого вклада в общий вклад  $\Gamma_{total}$ . Обычно рассматриваются условия [22, 23], при которых  $\Gamma_{Wall} \ll \Gamma_{mol}$ . Контур линии поглощения и функция  $r_0(r)$  для таких условий рассмотрены в [23]. В нашем случае предположение  $\Gamma_{Wall} \ll \Gamma_{mol}$  не является справедливым.

Отметим, что вклад  $\Gamma'_{mol} \equiv \Gamma$  должен отличаться от вклада  $\Gamma_{mol}$ . Последний такой же, как и для водяного пара в «свободном» состоянии, а значит, не зависит от размера и химического состава нанопор. Присутствие адсорбированной фракции воды в порах привносит дополнительные обстоятельства в столкновительное уширение линий молекул водяного пара. Эти обстоятельства связаны, во-первых, с тем, что адсорбирующая поверхность генерирует электростатический потенциал [8–10], который деформирует электронные оболочки адсорбированных молекул и меняет их электрооптические параметры (дипольный момент, поляризуемость и т.д.). Во-вторых, молекулы, находящиеся на границе раздела фаз (адсорбированная вода – водяной пар),

дают вклад в ширину линий, а их концентрация не определяется законом идеального газа.

Таким образом, вклад  $\Gamma'_{mol}$  в расширенной модели (10) связан с межмолекулярными столкновениями, в которых молекула  $H_2O$  может иметь измененные электрооптические параметры [такую молекулу будем обозначать как  $(H_2O)'$ ], а концентрация уширяющих молекул есть величина неизвестная (она зависит от типа поверхности) и должна рассматриваться как неизвестный параметр.

*Корреляционная функция для межмолекулярных столкновений и оценка функции  $r_0(r)$  из (10).* Корреляционная функция  $F'_{mol}(t)$  для сталкивающихся молекул с измененными электрооптическими параметрами может быть введена обычным образом как  $F'_{mol} = \exp[-2\pi c \Omega t]$  [17]. Она описывает вероятность того, что молекула не испытывает столкновений с другими молекулами за временной интервал  $t$ . В этой функции  $\Omega = \Gamma + i\Delta$  есть диагональный матричный элемент релаксационной матрицы, которая предполагается диагональной в пространстве линий, так что  $\Gamma$  и  $\Delta$  определяют полуширину и сдвиг линии поглощения. Функция  $F'_{mol}(t)$ , подставленная в формулу (1) вместо функции  $\Phi(t)$ , дает лоренцевский контур линии. Общая корреляционная функция  $\Phi(t)$  из (1), учитывающая столкновения молекул со стенками и между собой, может быть записана в виде

$$\Phi(t) = F_{Wall}(t)F'_{mol}(t). \quad (11)$$

Функция  $\Phi(t)$  (11) в одномерном случае для функции  $F_{Wall}(t)$  и в приближениях  $F'_{mol}(t) = F_m(t) = \exp(-t/\tau)$ ,  $\Gamma_{Wall} \ll \Gamma_{mol}$  была использована в [23] при изучении совместного влияния столкновений молекул со стенками и между собой ( $\tau$  – среднее время между молекулярными столкновениями) на форму контура линий. Функция  $r_0(r)$  из (10) была рассчитана в [23] для разных  $r$ , например для  $r_0(r = 0,3) = 0,9557$ ,  $r_0(r = 1,0) = 1,1285$  и т.д. Эта функция была пересчитана нами для наших условий. Для этого интеграл из (1) вычислялся с функцией  $\Phi(t)$  (11), в которой  $F_{Wall}(t)$  (8) определялась для кубической ячейки с ребром  $d = 20$  нм, а функция  $F'_{mol}(t)$  выбиралась в экспоненциальной форме с фиксированным значением  $\Gamma_{if}$ .

В результате вычислений получался контур, к которому подгонялся контур Лоренца (2), и из подгонки определялась общая полуширина линии  $\Gamma_{total}$ . Эта полуширина сравнивалась далее с выражением (10), из которого и определялась функция  $r_0(r)$ . Вычисления показали, что  $r_0(r) \cong 1,0$  для  $0,1 \leq r \leq 1,0$ , так что от модели (10) можно перейти к более простой модели вычислений

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{Wall} + \Gamma_{if}. \quad (12)$$

Контур линии, полученные по формуле (1) отдельно для  $F_{Wall}(t)$  и  $F'_{mol}(t)$  (при  $\Gamma_{if} = 0,1 \text{ см}^{-1}$ )

и для  $\Phi(t)$  (11), показаны на рис. 3. Все кривые хорошо обрабатываются контуром Лоренца.

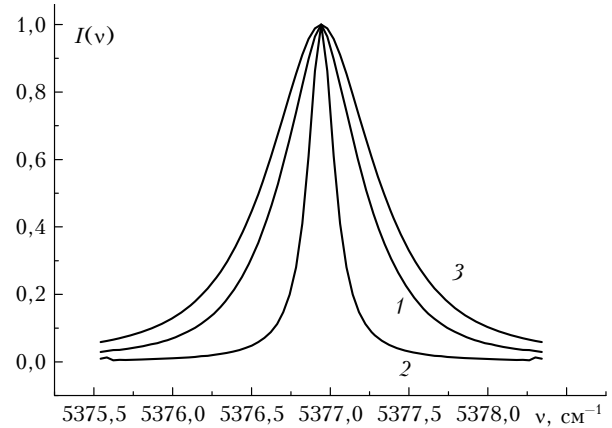


Рис. 3. Контур линии, вычисленные по формуле (1) с функцией  $F_{Wall}(t)$  (8) для кубической ячейки с ребром  $d = 20$  нм (кривая 1), с функцией  $F'_{mol}(t) = \exp(-2\pi c \Gamma_{if} t)$  ( $\Gamma_{if} = 0,1 \text{ см}^{-1}$ , кривая 2) и с общей корреляционной функцией  $\Phi(t)$  (11) (кривая 3)

### Расчет значений полуширин линий поглощения молекулы воды

Значения  $F'_{mol} \equiv \Gamma_{if}$  вычислялись по полуклассическому методу Робера–Бонами [25] с использованием формулы

$$\Gamma_{if} + i\Delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_{\rho_{J_2}} \int_0^\infty v F(v) dv \int_{r_0}^\infty D r_c dr_c [1 - (1 - S_2^{middle}) \times \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{outer} - S_{2,f}^{outer*} - S_2^{middle*})], \quad (13)$$

в которой  $F(v)$  – функция распределения молекул по скоростям;  $v$  – относительная скорость молекулы;  $n$  – концентрация уширяющих молекул;  $\rho_{J_2}$  – статистические веса их уровней энергии;  $r_c$  – наименьшее расстояние между сталкивающимися молекулами. Формулы для функций прерывания первого и второго порядков ( $S_1(b)$  и  $S_2(b)$ ), для  $r_0$  и якобиана перехода  $D$  от переменных  $b, v$  ( $b$  – параметр прерывания) к переменным  $r_c, v$  можно найти в [25, 26]. В качестве колебательно-вращательных волновых функций использовались функции, рассчитанные в [27] для свободных молекул  $H_2O$ , что является определенным приближением.

Для вычисления функций прерывания  $S_1(b)$  и  $S_2(b)$  необходимо задать анизотропный потенциал взаимодействия  $V'(r)$  между молекулами  $(H_2O)'$  с измененными электрооптическими параметрами. Этот потенциал отличается от потенциала  $V(r)$  для свободных молекул  $H_2O$ . Потенциал  $V'(r)$  для системы  $\langle (H_2O)' - (H_2O)' \rangle$  был взят в виде

$$V' = V'_{\mu'-\mu'} + V'_{\mu'-q'} + V'_{q'-\mu'} + V'_{q'-q'} + V'_{\alpha'-\alpha'}, \quad (14)$$

где вклады  $V'_{\mu'-\mu'}$ ,  $V'_{\mu'-q'}$ ,  $V'_{q'-\mu'}$  и  $V'_{q'-q'}$  описывают диполь-дипольное ( $\mu' - \mu'$ ), диполь-квадрупольное ( $\mu' - q'$ ), квадрупольно-дипольное ( $q' - \mu'$ ) и квадруполь-квадрупольное ( $q' - q'$ ) взаимодействия соответственно, а  $V'_{\alpha'-\alpha'}$  — поляризационное (индукционное + дисперсионное) взаимодействие. Штрих означает, что значения этих параметров могут отличаться от значений параметров для свободных молекул.

В первой серии вычислений выяснялось, изменение какого параметра ( $\mu'$ ,  $q'$  или  $\alpha'$ ) в потенциале (14) может привести к наблюдаемым экспериментально вариациям полуширины линий при давлении  $P = 10$  мбар и температуре  $T = 300$  К. Согласно закону идеального газа такие условия соответствуют концентрации  $n = 2,4 \cdot 10^{-4}$  молек./нм<sup>3</sup>, т.е. в одной нанопоре диаметром  $d = 20$  нм есть приближенно две молекулы водяного пара. Вариации экспериментальных значений полуширин линий  $\Gamma$ (эксп.), согласно табл. 1, достигают  $0,16 \text{ см}^{-1}$  (наименьшее значение в экспериментальных данных  $\Gamma$ (эксп.)  $\approx 0,21 \text{ см}^{-1}$ ). Такого же порядка должен быть вклад  $\Gamma_{if}$  из (12), если в (12) использовать  $\Gamma_{wall} \approx 0,21 \text{ см}^{-1}$ . Чтобы достичь в вычисленных полуширинах  $\Gamma_{if}$  значения  $0,16 \text{ см}^{-1}$  при  $P = 10$  мбар,  $T = 300$  К, межмолекулярные силы в потенциале (14) должны быть увеличены значительно.

Проблема заключалась в том, чтобы подобрать такие значения параметров  $\mu'$ ,  $q'$  или  $\alpha'$  в потенциале (14), которые дают минимум  $rms(\Gamma)$  (5). Вычисления дали следующее. Во-первых, увеличение дипольного и квадрупольного моментов ( $\mu'$  и  $q'$ ) молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ) приводит практически к одинаковому для всех линий увеличению вклада  $\Gamma_{if}$ , слабо зависящему от вращательных квантовых чисел (полученная вариация подобна вариации вклада  $\Gamma_{mol+D}^{(2)}$  из 6-й колонки табл. 1). Во-вторых, существенная вариация  $\Gamma_{if}$  может быть достигнута при значительном увеличении вклада  $V'_{\alpha'-\alpha'}$  в потенциале (14), при этом средняя поляризуемость  $\alpha'$  молекулы должна быть увеличена на 3 порядка по сравнению с поляризуемостью  $\alpha$  для свободной молекулы. В проведенных расчетах изменялась одна компонента  $\alpha'_{zz}$  из тензора поляризуемости, остальные компоненты, так же, как и параметры  $\mu'$  и  $q'$ , фиксировались к их значениям для свободных молекул. При  $\alpha'_{zz} = 1200 \text{ \AA}^3$   $rms(\Gamma) \approx 0,034 \text{ см}^{-1}$ . Это значение меньше, чем  $rms(\Gamma) = 0,0398 \text{ см}^{-1}$ , полученное для упрощенной модели вычислений (3). Улучшение качества расчетов полуширин линий с использованием модели (12)–(14) по сравнению с моделью (3) составило 18%. Рассчитанные значения  $\Gamma$ (расч.) представлены в 4-й колонке табл. 2.

Таблица 2

$\nu_0, \text{ см}^{-1}$	$J K_a K_c$		$\Gamma$ (расч.)		
	верхние	нижние			
5376,94240	2 0 2	1 0 1	0,322	0,329	0,316
5327,39035	1 1 1	1 1 0	0,323	0,333	0,345
5385,80004	2 1 1	1 1 0	0,321	0,326	0,341
5396,54332	3 0 3	2 0 2	0,307	0,307	0,307
5393,64808	3 1 3	2 1 2	0,300	0,295	0,309
5411,13525	3 1 2	2 1 1	0,300	0,289	0,311
5263,97510	2 0 2	3 0 3	0,319	0,326	0,321
5413,90951	4 0 4	3 0 3	0,304	0,310	0,297
5254,80598	2 1 1	3 1 2	0,308	0,303	0,307
5434,91972	4 1 3	3 1 2	0,296	0,288	0,283
5332,09219	3 2 2	3 2 1	0,297	0,292	0,301
5344,52449	3 3 1	3 3 0	0,317	0,318	0,302
5430,08702	5 0 5	4 0 4	0,295	0,286	0,287
5248,30608	3 1 3	4 1 4	0,314	0,315	0,333
5428,72533	5 1 5	4 1 4	0,294	0,282	0,284
5456,41869	5 1 4	4 1 3	0,295	0,292	0,272
5449,30035	5 2 4	4 2 3	0,288	0,272	0,267
5463,99477	5 3 3	4 3 2	0,300	0,285	0,277
5225,32326	4 0 4	5 0 5	0,319	0,329	0,339
5445,72615	6 0 6	5 0 5	0,292	0,275	0,281
5208,82801	4 1 3	5 1 4	0,316	0,318	0,276
5492,08359	7 1 6	6 1 5	0,288	0,271	0,267
5488,15980	7 2 6	6 2 5	0,287	0,266	0,261
$\Gamma_{wall}, \text{ см}^{-1}$			0,24	0,16	0,19
$d_{eff}, \text{ нм}$			25,0	37,0	30,0
$rms(\Gamma), \text{ см}^{-1}$			$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Полуширины рассчитаны с использованием следующих параметров: колонка 4:  $\mu' = \mu_e$ ,  $q' = q_e$ ,  $\alpha'_{zz} = 1200 \text{ \AA}^3$ ,  $n = 2,4 \cdot 10^{-4}$  молек./нм<sup>3</sup>; колонка 5:  $\mu' = \mu_e$ ,  $q' = q_e$ ,  $\alpha'_{zz} = 70 \text{ \AA}^3$ ,  $n = 4,7 \cdot 10^{-3}$  молек./нм<sup>3</sup>; колонка 6:  $\mu' = 0$ ,  $q' = 0_e$ ,  $\alpha'_{zz} = 1,53 \text{ \AA}^3$ ,  $n = 1,7 \cdot 10^{-1}$  молек./нм<sup>3</sup>.

Таким образом, в рамках модели (12)–(14) при условии  $P = 10$  мбар,  $T = 300$  К и использовании закона идеального газа для расчета концентрации ушряющих молекул объяснение экспериментально наблюдаемой вариации в полуширинах линий поглощения достигается при очень большом значении поляризуемости молекулы, которая попадает в нефизическую область.

Во второй серии вычислений учитывалось предположение, что количество ушряющих молекул может быть больше, чем это следует из закона идеального газа. Такое увеличение, вероятно, связано с тем, что ушряющие молекулы находятся на границе раздела фаз. Вычисления были проведены для различных пар параметров  $(\alpha'_{zz}, n)$ . Для каждой такой пары значение  $\Gamma_{Wall}$  из (12) подбиралось так, чтобы  $rms(\Gamma)$  (5) принимало минимальное значение. Результаты расчетов представлены на рис. 4.

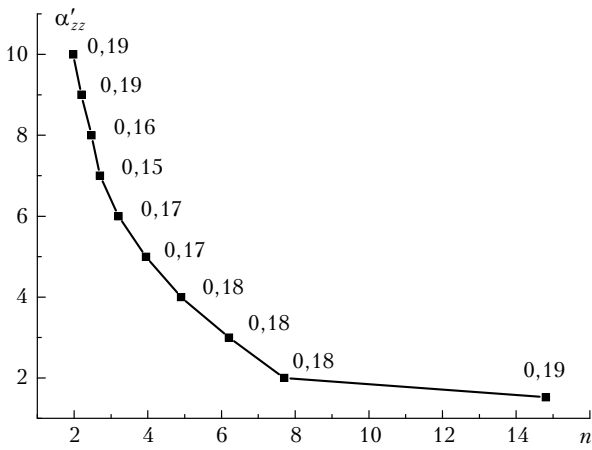


Рис. 4. Значения поляризуемости  $\alpha'_{zz}$  ( $\text{\AA}^3$ ) и концентрации  $n$  ( $10^{-2}$  молек./ $\text{nm}^3$ ) возмущающих молекул ( $\text{H}_2\text{O}'$ ) в системе « $\text{H}_2\text{O}'$ –( $\text{H}_2\text{O}'$ )», дающих наилучшее описание экспериментальных данных (см. табл. 1) для полуширин линий со значением  $rms(\Gamma) = 0,034 \text{ см}^{-1}$ ;  $\mu' = 0$  и  $q' = 0$ . Соответствующие значения вклада  $\Gamma_{Wall}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) от столкновения со стенками показаны рядом с линией

Кривая получена в вычислениях, в которых параметры  $\mu'$  и  $q'$  молекулы ( $\text{H}_2\text{O}'$ ) приравнялись к их значениям  $\mu$  и  $q$  для свободной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Для каждой пары из рисунка  $rms(\Gamma) \cong 0,0327 \text{ см}^{-1}$ . Кривая на рис. 5 получена для  $\mu' = 0$ ,  $q' = 0$ . Рис. 4 и 5 показывают, что доминирующей частью в потенциале взаимодействия (14) является поляризационная часть потенциала  $V'_{\alpha'-\alpha}$ . В качестве примера в 5-й и 6-й колонках табл. 2 представлены значения  $\Gamma(\text{расч.}) = \Gamma_{Wall} + \Gamma_{if}$ , вычисленные для пары  $(\alpha'_{zz} = 70 \text{\AA}^3, n = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ молек./nm}^3)$  из рис. 4 и для пары  $(\alpha'_{zz} = 1,53 \text{\AA}^3, n = 17 \cdot 10^{-2} \text{ молек./nm}^3)$  из рис. 5. Значение  $\alpha'_{zz} = 1,53 \text{\AA}^3$  в этой паре соответствует значению  $\alpha_{zz}$  для свободной молекулы.

Верхняя граница для концентрации  $n$  возмущающих молекул может быть приближенно оценена из следующих соображений. Число таких молекул не может быть больше чем число свободных молекул

в ячейке плюс число молекул, адсорбированных на стенках ячейки. Концентрация  $n_a$  адсорбированных молекул при данном давлении зависит от концентрации  $n_{av}$  поверхностных центров притяжения, которыми являются гидроксильные группы на поверхности аэрогеля.

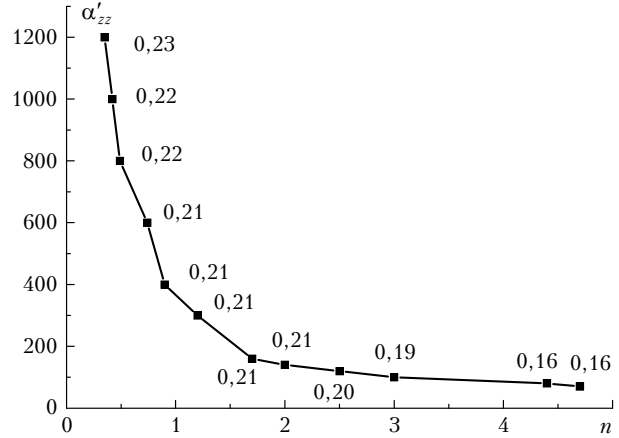


Рис. 5. Значения поляризуемости  $\alpha'_{zz}$  ( $\text{\AA}^3$ ) и концентрации  $n$  ( $10^{-3}$  молек./ $\text{nm}^3$ ) возмущающих молекул ( $\text{H}_2\text{O}'$ ) в системе « $\text{H}_2\text{O}'$ –( $\text{H}_2\text{O}'$ )», дающих наилучшее описание экспериментальных данных (см. табл. 1) для полуширин линий со значением  $rms(\Gamma) = 0,033 \text{ см}^{-1}$ ; параметры  $\mu'$  и  $q'$  фиксированы к их значениям для свободных молекул. Соответствующие значения вклада  $\Gamma_{Wall}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) от столкновения со стенками показаны рядом с линией

В предельном случае, когда все центры притяжения заняты адсорбированными молекулами, их количество совпадает с количеством гидроксильных групп на поверхности, т.е.  $n_a = n_{av}$ . Вероятные значения средней концентрации  $n_{av}$  свободных гидроксильных групп на поверхности кремнезема приведены в [9] и меняются от 0,7 до 5 групп на  $100 \text{\AA}^2$ . Для сферы площадью  $S$  общее число адсорбированных молекул составит  $n_a S$ . Это число можно отнести к объему  $Vol$  нанопоры и получить верхнюю оценку объемной концентрации возмущающих молекул (в пренебрежении свободными молекулами). При диаметре ячейки  $d \cong 20 \text{ нм}$  значение  $n = n_a S / Vol = 6n_a / d$  и меняется от 0,2 до 1,5 молек./ $\text{nm}^3$ .

В третьей серии вычислений расчеты проведены для системы « $\text{H}_2\text{O}$ –( $\text{H}_2\text{O}'$ )», в которой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ( $\text{H}_2\text{O}'$ ) имеют обычные и измененные электрооптические параметры. Рассматриваемая система соответствует системе «молекула  $\text{H}_2\text{O}$ –стенка», в которой стенка моделируется слоем адсорбированных молекул ( $\text{H}_2\text{O}'$ ). Вычисления снова проводились для разных пар  $(\alpha'_{zz}, n)$ . Корреляция между  $\Gamma(\text{расч.})$  и  $\Gamma(\text{эксп.})$  появляется только для больших значений параметра  $\alpha'_{zz}$ . Качество восстановления экспериментальных данных в этой серии расчетов (получено наименьшее значение  $rms(\Gamma) = 0,0355 \text{ см}^{-1}$ ) хуже, чем во второй серии для системы – « $\text{H}_2\text{O}'$ –( $\text{H}_2\text{O}'$ )».

## Обсуждение результатов

Экспериментальные и вычисленные полуширины 23 линий поглощения водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля при давлении 10 мбар, представлены в колонке 5 табл. 1 и в колонках 4–6 табл. 2. Для сравнения в колонке 6 табл. 1 приведены рассчитанные значения полуширин этих линий молекулы воды, находящейся в свободном состоянии. В  $\Gamma_{mol+D}^{(2)}$  учитывался вклад от столкновительного уширения  $\Gamma_{mol}$  и доплеровский вклад. Сравнение показывает, что значения полуширин линий  $\Gamma$ (эксп.) в нанопорах в среднем в 23 раза больше, чем значения  $\Gamma_{mol+D}^{(2)}$  для свободных молекул.

Следует отметить, что отношение  $\Gamma$ (эксп.)/ $\Gamma_{mol}$  сильно зависит от размеров и химического состава поверхности пор [13, 15]. В [15] представлен анализ уширения линий поглощения кислорода в нанопорах  $ZrO_2$ . В расчетах *ab initio* автокорреляционной функции  $\Phi(t)$  из (1) для системы « $O_2$ –стенка» использовался атом-атомный потенциал, а стенка моделировалась слоем из атомов кислорода. В потенциале использовались те же параметры, что и для свободных молекул кислорода. Трудно провести прямое сравнение используемых методов расчета и полученных результатов, представленных в настоящей статье и в [15], поскольку анализировались спектры молекул, полученные при различных условиях в нанопорах разного химического состава.

В колонке 4 (см. табл. 1) показаны экспериментально полученные сдвиги центров спектральных линий  $\Delta$ (эксп.) водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля, относительно центров линий свободного водяного пара. Они изменяются от  $-0,09$  до  $0,09$   $cm^{-1}$ . Величины этих сдвигов не коррелируют по величине со сдвигами собственным давлением в свободном газе, а для некоторых линий даже не совпадают по направлению (см. [12]).

Нами рассмотрены две модели расчета контура линий поглощения молекулы  $H_2O$  в нанопорах. В первой упрощенной модели (3) автокорреляционная функция определяется только сильными столкновениями со стенками поры. Контур линии в этой модели не зависит от химического состава стенки, давления и частоты. Как результат – вычисленные полуширины всех линий поглощения имеют одно значение. В расширенной модели расчета (11)–(14) автокорреляционная функция (11) учитывает помимо сильных столкновений со стенками неупругие столкновения между молекулами ( $H_2O$ )', которые могут иметь измененные электрооптические параметры. Как результат, общая полуширина линий состоит из двух вкладов –  $\Gamma_{wall}$  и  $\Gamma_{if}$ . Вклад  $\Gamma_{wall}$  по-прежнему является постоянным для всех линий, а вклад  $\Gamma_{if}$  определяет вращательную зависимость полуширины линии. В расчетах вклада  $\Gamma_{if}$  полуклассическим методом были проанализированы взаимодействия «( $H_2O$ )'–( $H_2O$ )'» и « $H_2O$ –( $H_2O$ )'». Наилучшая корреляция между экспериментальными и вычисленными полуширинами линий достигается

в системе «( $H_2O$ )'–( $H_2O$ )'», при этом в потенциале доминирующим вкладом оказывается вклад от поляризационного взаимодействия (см. рис. 4, 5). При этом число возмущающих (уширяющих) молекул должно быть значительно больше, чем это следует из закона идеального газа для давления 10 мбар и комнатной температуры (2 молекулы на нанопору диаметром 20 нм). Это значит, что к ним должны быть отнесены молекулы, находящиеся не только в газовой фазе внутри объема нанопор, но и на границе раздела фаз (в модели невозможно указать). Число таких молекул зависит от химического состава и структуры нанопористого материала.

В расширенной модели (12) улучшение качества расчета, определяемого величиной  $rms(\Gamma)$  (5), составило 18% по сравнению с моделью (3). Эффективный размер нанопор  $d_{eff}$  определяется из значения  $\Gamma_{wall}$ , которое в проведенных расчетах для минимальных значений  $rms(\Gamma)$  менялось от 0,16 до 0,30  $cm^{-1}$ , так что  $d_{eff}$  также менялся от 37 до 20 нм.

Отметим, что изменение электрооптических параметров адсорбированных молекул не является неожиданным фактом в исследованиях химической и физической адсорбции молекул [8–10, 28–32]. Например, большие сдвиги в центрах колебательных полос адсорбированных молекул объясняются большой наведенной поляризуемостью молекул.

Предложенная модель вычислений (11)–(14) полуширин и сдвигов линий поглощения молекул в условиях нанопор обладает рядом недостатков. Во-первых, они связаны с неопределенностью в концентрации уширяющих молекул и параметров межмолекулярного потенциала взаимодействия, а во-вторых, – с использованием полуклассического метода вычислений (развитого для ударного приближения и бинарных столкновений), который, по-видимому, для условий столкновений молекул в нанопорах, должен быть модифицирован. Эти недостатки могут быть устранены при всестороннем изучении процессов, происходящих в нанопоре. Тем не менее даже на этом этапе модель позволяет проводить расчет полуширин линий и, в общем, правильно описывает их вращательную зависимость.

В 1-й части статьи рассмотрены модели, в которых уширяющие молекулы водяного пара  $H_2O'$  могут иметь измененные электрооптические параметры, но сохраняют свою вращательную структуру. В следующей части будут проанализированы модели, в которых уширяющие молекулы  $H_2O'$  теряют свою вращательную структуру вследствие адсорбции на поверхности нанопор.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-03-31575\_мол\_а.

1. Henderson M.A. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects Revisited // Surface Sci. Reports. 2002. V. 46, iss. 1–8. P. 5–308.
2. Ohba T., Kaneko K. Cluster-associated filling of water molecules in slit-shaped graphitic nanopores // Mol. Phys. 2007. V. 105, iss. 2–3. P. 139–145.
3. Raghunathan A.V., Aluru N.R. An empirical potential based quasicontinuum theory for structural prediction of



- water // J. Chem. Phys. 2009. V. 131, iss. 18. P. 184703-1–184703-7.
4. *Mosaddeghi H., Alavi S., Kowsari M.H., Najafi B.* Simulations of structural and dynamic anisotropy in nano-confined water between parallel graphite plates // J. Chem. Phys. 2012. V. 137, iss. 18. P. 184703-1–184703-10.
  5. *Rasaiah J.C., Garde S., Hummer G.* Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond // Annu. Rev. Phys. Chem. 2008. V. 59, iss. 1. P. 713–740.
  6. *Coudert F.-X., Vuilleumier R., Boutin A.* Dipole moment, hydrogen bonding and IR spectrum of confined water // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7, iss. 12. P. 2464–2467.
  7. *Kocherbitov V.* Properties of Water Confined in an Amphiphilic Nanopore // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112, iss. 43. P. 16893–16897.
  8. *Луммл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 516 с.
  9. *Куселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
  10. *Уиллис Р.* Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбентов / Под ред. Р. Уиллиса. М.: Мир, 1984. 247 с.
  11. *Svensson T., Lewander M., Svanberg S.* Laser absorption spectroscopy of water vapor confined in nanoporous alumina: wall collision line broadening and gas diffusion dynamics // Opt. Express. 2010. V. 18, iss. 16. P. 16460–16473.
  12. *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.
  13. *Perez-Hernandez N., Luong T.Q., Perez C., Martin J.D., Havenith M.* Pore size dependent dynamics of confined water probed by FIR spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12, iss. 26. P. 6928–6932.
  14. *Xu C.T., Lewander M., Andersson-Engels S., Adolfsson E., Svensson T., Svanberg S.* Wall-collision line broadening of molecular oxygen within nanoporous materials // Phys. Rev. A. 2011. V. 84, iss. 4. P. 042705-1–042705-4.
  15. *Hartmann J.-M., Sironneau V., Boulet C., Svensson T., Hodges J.T., Xu C.T.* Collisional broadening and spectral shapes of absorption lines of free and nanopore-confined O<sub>2</sub> gas // Phys. Rev. A. 2013. V. 87, iss. 3. P. 032510-1–032510-10.
  16. *Fano U.* Pressure broadening as a prototype of relaxation // Phys. Rev. 1963. V. 131, iss. 1. P. 259–268.
  17. *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.
  18. *Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P.* Self-Broadened Line Parameters for Water Vapour in the Spectral Region 5000–5600 cm<sup>-1</sup> // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 232, iss. 2. P. 186–201.
  19. *Olivero J.J., Longbothum R.L.* Empirical fits to the Voigt line width: A brief review // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1977. V. 17, iss. 2. P. 233–236.
  20. *Tsao C.J., Curmutte B.* Line-widths of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1962. V. 2, iss. 1. P. 41–91.
  21. *Townes C.H., Schawlow A.L.* Microwave Spectroscopy. New York; London; Toronto: McGraw-Hill Book Company, 1955. 698 p.
  22. *Wagner P.E., Somers R.M., Jenkins J.L.* Line Broadening and Relaxation of Three Microwave Transitions in Ammonia by Wall and Intermolecular Collisions // J. Phys. B. 1981. V. 14, iss. 24. P. 4763–4770.
  23. *Luijendijk S.C.M.* The Effect of Wall Collisions on the Shape of Microwave Absorption Lines // J. Phys. B. 1975. V. 8, iss. 18. P. 2995–3000.
  24. *Coy S.L.* Speed Dependence of Microwave Rotational Relaxation Rates // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, iss. 11. P. 5531–5555.
  25. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // J. de Physique. 1979. V. 40, N 10. P. 923–943.
  26. *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, N 11. P. 5432–5450.
  27. *Starikov V.I.* Calculation of the self-broadening coefficients of water vapor absorption lines using an exact trajectory model // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104, N 4. P. 513–523.
  28. *Hammaker R.M., Francis S.A., Eischens R.P.* Infrared study of intermolecular interactions for carbon monoxide chemisorbed on platinum // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21, N 7. P. 1295–1309.
  29. *Crossley A., King D.A.* Infrared spectra for co isotopes chemisorbed on Pt «111»: Evidence for strong adsorbate coupling interactions // Surface Sci. 1977. V. 68. P. 528–538.
  30. *Mahan G.D., Lucas A.A.* Collective vibrational modes of adsorbed CO // J. Chem. Phys. 1978. V. 68, N 4. P. 1344–1348.
  31. *Scheffler M.* The influence of lateral interactions on the vibrational spectrum of adsorbed CO // Surface Sci. 1979. V. 81, N 2. P. 562–570.
  32. *Svensson T., Adolfsson E., Burreli M., Savo R., Xu C.T., Wiersma D.S., Svanberg S.* Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes // Appl. Phys. B. 2013. V. 110, N 2. P. 147–154.

*A.M. Solodov, T.M. Petrova, Yu.N. Ponomarev, A.A. Solodov, V.I. Starikov.* **Fourier-spectroscopy of water vapor in the aerogel nanopores volume. Part 1. Measurements and calculations.**

Wall-collision broadening and shift of the water vapor absorption lines was measured within 5000–5600 cm<sup>-1</sup> with the IFS 125 HR Fourier spectrometer. It has been shown, that tight confinement of the molecules by the nanopores of silica aerogel leads to the strong lines broadening and shift. The half-widths at half maximum of spectral lines of the water vapor under nano-environment are on the average 23 times larger than those for the free molecules at a pressure of 10 mbar.

A model that simulates the absorption profile of H<sub>2</sub>O molecule, confined in nanopores, is presented. It assumes that half-width  $\Gamma$  of the absorption H<sub>2</sub>O molecule is a sum of two parts,  $\Gamma_{wall}$  and  $\Gamma_{if}$ . The first part,  $\Gamma_{wall}$ , is connected with the wall collisions and it gives the main contribution to the half-width for all absorption lines. The best correlation between experimental and calculated half-widths is obtained when the second rotationally depended part,  $\Gamma_{if}$ , is connected with the collisions between (H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup> molecules having (in comparison with free H<sub>2</sub>O molecules) modified electro-optical parameters due to influence of pore's surface. The data on the half-widths and center shifts for some strongest H<sub>2</sub>O lines have been presented. The agreement between calculated and experimental half-width is satisfactory.