

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.534.339.194

## Оценка типа ориентации молекул $H_2O$ в адсорбированном слое на поверхности нанопор аэрогеля $SiO_2$

Ю.Н. Пономарев<sup>✉ 1</sup>, В.Н. Черепанов<sup>2</sup>, Р.Т. Насибуллин<sup>2</sup>, А.А. Симонова<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 1.06.2022 г.;  
после доработки 6.06.2022 г.;  
принята к печати 16.06.2022 г.

Исследуется возможность определения ориентации молекул  $H_2O$ , адсорбированных на поверхности нанопор аэрогеля  $SiO_2$ . Выполнен квантово-химический расчет энергии взаимодействия свободной молекулы  $H_2O$  с молекулами  $H_2O$ , адсорбированными на поверхности нанопоры при их хаотической и упорядоченной ориентации. Проведен анализ экспериментальных данных по уширению колебательно-вращательных линий поглощения  $H_2O$  в нанопорах аэрогеля. Показано, что экспериментальные данные соответствуют модели упорядоченно ориентированных молекул  $H_2O$  на поверхности нанопор.

*Ключевые слова:*  $H_2O$ , аэрогель, нанопоры, межмолекулярное взаимодействие;  $H_2O$ , aerogel, nanopores, intermolecular interaction.

### Введение

Из экспериментальных исследований [1–5] известно, что линии в колебательно-вращательном спектре газов в нанопорах имеют большую ширину и сильное смещение относительно тех же линий в свободном газе. Это объясняется тем, что длина пробега молекулы газа в нанопористой структуре определяется диаметром пор, который на несколько порядков меньше длины свободного пробега в газе. Величины уширения и сдвигов спектральных линий при этом определяются частотой столкновений и потенциалом взаимодействия свободной молекулы со слоем молекул, адсорбированных на поверхности. Для дипольных молекул, таких как  $H_2O$ , структура поверхностного слоя определяется структурой и материалом поверхности нанопоры, а также ориентацией молекул  $H_2O$ , адсорбированных на поверхности. На данный момент эта проблема изучена недостаточно полно и влияние структуры слоя адсорбированных молекул на характеристики спектральных линий молекул газовой фазы не выяснено.

Цель настоящей работы — квантово-химический расчет энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы воды с адсорбированным на кремниевой поверхности аэрогеля водяным слоем при хаотической и упорядоченной ориентации молекул воды в этом слое. На основе анализа экспериментальных данных по уширению колебательно-вращательных линий поглощения молекулы  $H_2O$  при ее столкновениях со слоем молекул  $H_2O$  на поверхности нанопор аэрогеля  $SiO_2$  показано, что экспериментальные данные соответствуют модели упорядоченно ориентированных молекул  $H_2O$  на поверхности нанопор  $SiO_2$ .

### Моделирование потенциала взаимодействия молекулы $H_2O$ со слоем адсорбированных молекул

Рассмотрим два случая взаимодействия свободной молекулы  $H_2O$  со слоем хаотически ориентированных и упорядоченных молекул  $H_2O$  на поверхности нанопор в аэрогеле  $SiO_2$ .

Подробное описание методики и результатов моделирования приведено в [6]. В [7, 8] моделируется поверхность стенок нанопор кремниевого ксерогеля. Для определения структуры адсорбированного слоя  $H_2O$  необходимо проводить расчеты с большим числом атомов. Чтобы упростить расчеты,

\* Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Виктор Николаевич Черепанов (vnch@phys.tsu.ru); Ринат Талгатович Насибуллин (nasibullin.rt1995@gmail.com); Анна Андреевна Симонова (saa@iao.ru).

мы моделировали поверхность нанопоры как одну из возможных поверхностей кварца, полученную *ab initio* методом в [8]. Выбор именно этой решетки объясняется тем, что плотности ОН-групп для поверхности С(001) [8] и для поверхности кремнивого аэрогеля [9] примерно равны 8 ОН/нм<sup>2</sup>. Далее на элемент выбранной поверхности площадью  $10 \times 13 \text{ \AA}^2$  было помещено 18 молекул воды и была проведена оптимизация комплекса «водяной слой (18 молекул) + элемент поверхности нанопоры геля» методом ВЗLYP/6-31+G(d) при условии, что координаты всех атомов, относящихся к кремниевой поверхности, «заморожены». Выбор начальных координат молекул воды опирался на результат работы [10]. Так же, как и в [10], молекулы организовались рядами, образуя мозаику. Результаты оптимизации показаны на рис. 1.

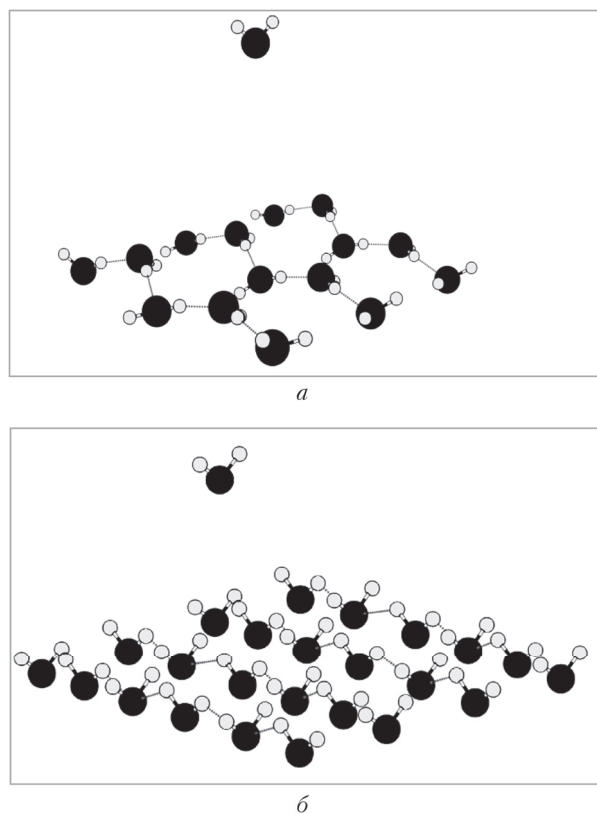


Рис. 1. Взаимодействие свободной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в монослое на поверхности нанопоры при их хаотической (а) и упорядоченной (б) ориентациях

На полученном водном слое каждая молекула воды (кроме тех, что расположены с краев) связана тремя водородными связями: одной связью с ОН-группой кремниевой поверхности и двумя — с соседними в ряду молекулами воды. Причем связываться с поверхностью молекула воды может как атомом кислорода, так и атомом водорода. Эти по-разному оптимизированные молекулы чередуются в ряду, образуя водяной слой толщиной  $\approx 0,7 \text{ \AA}$ .

Для упрощения дальнейших вычислений будем рассматривать взаимодействие налетающей молекулы воды со слоем адсорбированных молекул воды на поверхности нанопоры геля. На рис. 2 приведены потенциальные кривые взаимодействия для трех случаев бинарных столкновений: между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе; между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , одна из которых находится в газовой фазе, и слоем молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с произвольной ориентацией на поверхности; а также бинарный потенциал взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  в газовой фазе [6, 13].

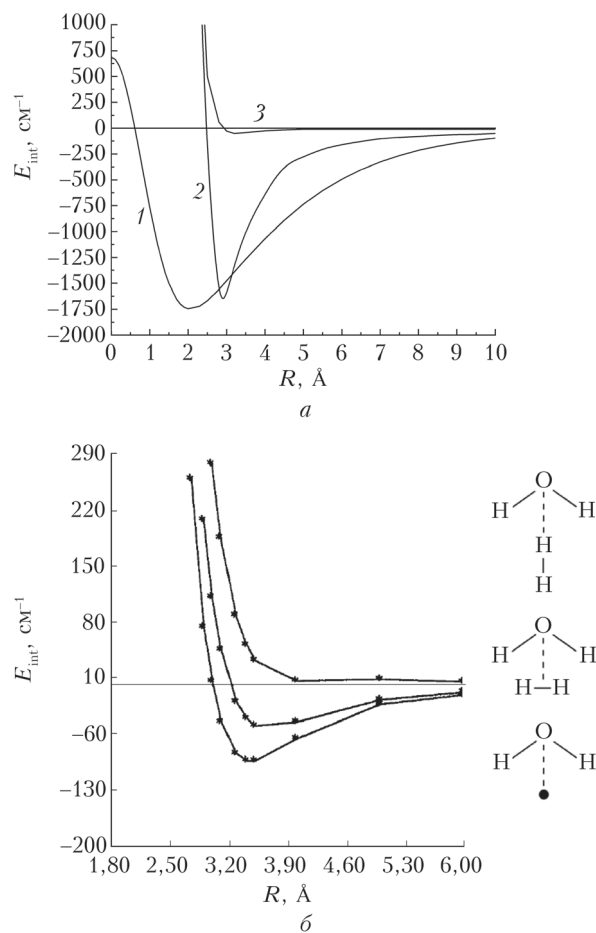


Рис. 2. Потенциал взаимодействия пар молекул (а): 1 —  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  (газ), 2 —  $\text{H}_2\text{O}$  (газ) —  $\text{H}_2\text{O}$  (поверхность), 3 —  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  (газ) [6]. Рисунок из работы [13] (б): энергия взаимодействия как функция расстояния  $R$  между атомом О и центром молекулы  $\text{H}_2$ . Кривые соответствуют (сверху вниз) трем молекулярным конфигурациям, показанным справа [13]

Все квантово-химические вычисления выполнены методом ВЗLYP/6-31+G(d) в программе Gaussian 09 [11]. Выбор этого метода объясняется оптимальным соотношением между необходимой точностью и затрачиваемым машинным временем. В рамках супермолекулярного приближения [12] энергию взаимодействия молекулы воды с адсорбированным слоем вычисляли по формуле

$$E_{\text{int}} = E_{\text{sur}/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{sur}} - E_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{sur}/\text{H}_2\text{O}}$  – энергия системы, состоящей из слоя молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности и налетающей молекулы воды;  $E_{\text{sur}}$  и  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  – энергии молекул на поверхности и свободной молекулы воды.

### Изотропный потенциал

Для расчета изотропного потенциала необходимо усреднить траектории столкновений [6] по вращениям молекулы, налетающей на поверхность. Таким образом изотропный потенциал будет зависеть только от расстояния  $R$ , отсчитываемого от атома кислорода налетающей молекулы воды до поверхностного слоя молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Формула для усредненного изотропного потенциала имеет вид [6]:

$$E_{\text{int}}(R) = \frac{\int E_{\text{int}}(R, x, y, \Omega) \exp\left(-\frac{E_{\text{int}}(R, x, y, \Omega)}{kT}\right) dx dy d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{E_{\text{int}}(R, x, y, \Omega)}{kT}\right) dx dy d\Omega}, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура системы;  $\Omega$  – углы Эйлера, задающие положение  $XYZ$  (координат налетающей молекулы) относительно  $xyz$  (координат молекулы на поверхности).

Для получения изотропного потенциала в аналитическом виде использовался многопараметрический модельный потенциал Бойса–Шавитта [14]:

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{R}{\sigma} \right)^2 + B^2 \right]^{-3} \times \sum_{i=0}^{\infty} C_i \left[ \left( \frac{R}{\sigma} \right)^{2i} \exp \left\{ A \left[ 1 - \left( \frac{R}{\sigma} \right)^2 \right] - 1 \right\} \right], \quad (3)$$

где  $\sigma$  приближенно отвечает значению  $R$ , при котором  $U(R) = 0$ ; параметр  $\epsilon$  равен глубине потенциальной ямы;  $A$ ,  $B$  и  $C_i$  – варьируемые параметры, в нашем случае  $i = 0$ .

Оптимизированные параметры потенциала были найдены с помощью метода наименьших квадратов (таблица).

**Оптимизированные параметры модельного потенциала Бойса–Шавитта для изотропного потенциала при различных температурах**

$T$ , К	$\epsilon$ , $\text{см}^{-1}$	$\sigma$ , $\text{Å}$	$A$	$B$	$C_0$
297	1812	0,6	0,006	4,65	-137087
500	1624	0,6	$84 \cdot 10^{-6}$	4.59	9589513
1000	1095	0,78	0,9	8,95	148197

В формуле (3) параметры вследствие подгонки к температурно-зависимому потенциалу (2) также зависят от температуры, и это позволяет просле-

дить изменение эффективного изотропного потенциала при изменении температуры системы. Дополнительные расчеты были проведены при  $T = 500$  и  $1000$  К.

### Анализ экспериментальных данных и обсуждение

В [1] измерены ширины колебательно-вращательных линий  $\text{H}_2\text{O}$  в образце аэрогеля  $\text{SiO}_2$ . При давлении паров  $\text{H}_2\text{O}$  в кювете, в которую помещался образец аэрогеля, равном 7,5 торр, значения ширины линий в диапазоне 5375–5500 нм варьировались от 0,332 до 0,28  $\text{см}^{-1}$ . Внутри нанопор эффективное давление определяется частотой столкновений молекул со стенками нанопор. Диаметр нанопор в используемом образце определен в [15]; его среднее значение равняется 23 нм. Это соответствует частоте столкновений  $\sim 4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , которая реализуется в свободных парах  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 5935 торр (7,8 атм).

Оценим возможные значения ширины колебательно-вращательных линий поглощения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для двух случаев.

1. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в адсорбированном слое на поверхности нанопоры ориентированы хаотически. В этом случае взаимодействие налетающей молекулы с молекулой на поверхности соответствует типу  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 1, а).

2. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  присоединяются к стенке нанопоры так, что снаружи оказываются атомы водорода. Тогда взаимодействие ближе к случаю столкновений  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  (см. рис. 1, б).

Коэффициенты самоуширения для линий  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$  в интервале 5000–5600  $\text{см}^{-1}$  измерены в [16]. Так, для линии 5393,648  $\text{см}^{-1}$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = 6,17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ торр}^{-1}$ . Для 1-го случая ожидаемая ширина линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в нанопоре должна быть равна 3,66  $\text{см}^{-1}$ .

Коэффициенты уширения колебательно-вращательных линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  столкновениями с  $\text{H}_2$  для полосы 5000–5600  $\text{см}^{-1}$  рассчитаны в [17]. Среднее значение  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1} \text{ торр}^{-1}$ . Оно соответствует ширине линии за счет столкновений со стенкой нанопоры аэрогеля для 2-го случая, равной 0,38  $\text{см}^{-1}$ , что достаточно хорошо согласуется с экспериментом [1]. Это может свидетельствовать о характере ориентации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в адсорбированном слое на поверхности нанопор аэрогеля.

С точки зрения атмосферных приложений понимание особенностей взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , находящихся в свободном состоянии, с водяным слоем на поверхности аэрогеля важно для корректного извлечения спектров континуального поглощения (*континуума*) водяного пара из результатов измерений полного поглощения электромагнитного излучения атмосферным воздухом, обусловленного не только газовыми составляющими, но и аэрозолями (в том числе и аэрогелями). При расчете радиационного баланса Земли и в задачах дистанционного зондирования атмосферы континуум водяного

пара в окнах прозрачности атмосферы играет значимую роль. Ввиду того, что физические механизмы формирования спектра континуального поглощения водяного пара на сегодняшний день до конца не изучены, континуум водяного пара определяется из косвенных измерений. *Сторонний* континуум (обусловленный взаимодействием молекул воды с молекулами других атмосферных газов), наблюдаемый в естественных атмосферных условиях, представляет собой «остаточное» поглощение, определяемое в результате вычитания рассчитанного спектра селективного поглощения газовых компонент из полного спектра атмосферного поглощения. В спектральной области 5000–5600 см<sup>-1</sup> имеются экспериментальные данные по *собственному* (обусловленному взаимодействием свободных молекул воды друг с другом) континууму водяного пара [18–20]. Извлечение стороннего континуума водяного пара из результатов измерений атмосферного ослабления является более сложной задачей и требует учета большого количества факторов, в том числе и аэрозольей, спектры которых часто имеют схожую со спектрами континуума слабоселективную структуру.

### Заключение

В настоящей работе рассмотрены два случая ориентации молекул H<sub>2</sub>O на внутренней поверхности нанопоры аэрогеля SiO<sub>2</sub> — хаотической и упорядоченной. Методом функционала плотности B3LYP/6-31+G(d) был получен изотропный потенциал взаимодействия налетающей молекулы воды со слоем молекул H<sub>2</sub>O на поверхности нанопоры.

На основе анализа экспериментальных данных по уширению колебательно-вращательных линий поглощения H<sub>2</sub>O в нанопорах SiO<sub>2</sub> показано, что они соответствуют модели упорядоченной ориентации молекул H<sub>2</sub>O на поверхности аэрогеля с преобладанием снаружи слоя атомов H.

**Благодарности.** Авторы благодарят Н.Н. Лаврентьеву за полезные рекомендации.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках госзадания ИОА СО РАН.

### Список литературы

1. Ponomarev Y.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, N 25. P. 26062–26067.
2. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Y.N., Solodov A.M. Influence of nanoconfinement on the rotational dependence of line half-widths for 2–0 band of carbon oxide // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 637. P. 18–21.
3. Vander Auwera J., Ngo N.H., Hamzaoui H.E., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hartmann J.M. Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. P. 042506.
4. Hartmann J.M., Boulet C., Vander Auwera J., Hamzaoui H.E., Capoen B., Bouazaoui M. Line broadening of confined CO gas: From moleculewall to molecule-molecule collisions with pressure // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 643902.
5. 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, N 16. P. 16460–16473.
6. Nasibullin R.T., Ponomarev Y.N., Cherepanov V.N. Interaction potential of H<sub>2</sub>O molecules and water layer adsorbed on surface of aerogel nanopores // Proc. SPIE. 2018. V. 10833. P. 1083304.
7. Fois E., Gamba A., Tabacchi G. Influence of silanol condensation on surface properties of micelle-templated silicas: A modeling study // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 116. P. 718–722.
8. Tamura T., Ishibashi S., Tanaka S., Kohyama M., Lee M.-H. First-principles analysis of the optical properties of structural disorder in SiO<sub>2</sub> glass // Phys. Rev. B. 2008. V. 77, N 8. P. 085207.
9. Musso F., Sodupe M., Corno M., Ugliengo P. H-bond features of fully hydroxylated surfaces of crystalline silica polymorphs: A periodic B3LYP study // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113, N 41. P. 17876–17884.
10. Poelz G. Aerogel Cherenkov counters at DESY // Nucl. Instrum. Methods. 1986. V. 248, N 118. P. 84–110.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E.Jr., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09 (Revision A.02). Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
12. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 496 с.
13. Zhang Q., Chenyang L., Ma Y., Fish F., Szcześniak M.M., Buch V. Intermolecular potential of H<sub>2</sub>O ... H<sub>2</sub> in the van der Waals region. An ab initio study // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6039–6047.
14. Kaplan I.G. Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Mexico: John Wiley&Sons, 2006. 367 p.
15. Petrova T.M., Ponomarev Y.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Daniljuk A.F. Spectroscopic nanoporometry of aerogel // JETP Lett. 2015. V. 101. P. 65–67.
16. Ptashnik I.V., Smith K.M. Water vapour line intensities and self-broadening coefficients in the 5000–5600 cm<sup>-1</sup> spectral region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 10. P. 1317–1327.
17. Лаврентьева Н.Н., Дударенок А.С. Уширение линий водяного пара давлением водорода, температурная зависимость // Оптика атмосферы и океана. 2016. Т. 29, № 10. С. 828–832.
18. Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A. Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000–5600 cm<sup>-1</sup>: Evidence for water dimers // Quant. J. Roy. Meteorol. Soc. 2004. V. 130. P. 2391–2408.

19. *Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G.* Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000  $\text{cm}^{-1}$  region between 293 K and 351 K // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2009. V. 114. P. D21301.
20. *Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Y.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M.* Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 23–35.

*Yu.N. Ponomarev, V.N. Cherepanov, R.T. Nasibulin, A.A. Simonova.* **Estimation of the orientation type of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in the adsorbed layer on the surface of  $\text{SiO}_2$  airtel nanopores.**

The possibility of determining the orientation of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules adsorbed on the surface of  $\text{SiO}_2$  airtel nanopores is studied. The interaction energy of a free  $\text{H}_2\text{O}$  molecule with  $\text{H}_2\text{O}$  molecules adsorbed on the surface of a nanopore are quantum-chemical calculated for the cases of their chaotic and ordered orientations. Experimental data on the broadening of the vibrational-rotational absorption lines of  $\text{H}_2\text{O}$  in airtel nanopores are analyzed. It is shown that the experimental data correspond to the model of orderly oriented  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on the surface of nanopores.