

## Уширение и сдвиг линий поглощения водяного пара и окиси углерода в условиях нанопор

В.И. Стариков<sup>1, 2\*</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

Для водяного пара и окиси углерода, находящихся в нанопорах, проведены расчеты полуширин и сдвигов линий поглощения. В качестве рассеивающих центров рассмотрены физически адсорбированные молекулы  $H_2O$  и  $CO$ . Осуществлен численный анализ влияния перестройки вращательной структуры уровней у адсорбированных молекул на вычисляемые полуширины и сдвиги линий. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** водяной пар, окись углерода, нанопоры, уширение и сдвиг спектральных линий; water vapor, carbon oxide, nanopores, halfwidth and shift of spectral lines.

### Введение

Исследования свойств газов, находящихся в нанопорах различных материалов, таких как силикагели, углеродные трубки, биологические объекты и т.д., привлекают в последние годы повышенное внимание ученых и имеют важное теоретическое и прикладное значение. Взаимодействие молекул с поверхностью нанопор приводит к тому, что часть молекул адсорбируется на их внутренней поверхности, а часть находится в газовой фазе. Экспериментальное и теоретическое изучение колебательно-вращательных (КВ) спектров поглощения  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ , находящихся в нанопорах, проведено в [1–12].

Было установлено присутствие в полуширине линий постоянного слагаемого, не зависящего от частоты перехода [1, 5]. Сдвиги КВ-линий поглощения водяного пара и окиси углерода в нанопорах экспериментально изучались в [3, 9, 11]. Было показано, что в нанопорах малого диаметра (порядка 20 нм) происходит значительное увеличение уширения (более чем в 20 раз в случае водяного пара и более чем в 50 раз в случае окиси углерода) и сдвига линий, причем в случае водяного пара экспериментально найденные сдвиги линий никак не коррелировали со сдвигами линий свободных молекул.

В литературе нет однозначного объяснения механизмов такого уширения и сдвига линий. Вращательная зависимость полуширин линий окиси углерода в [11] была объяснена прерыванием процесса поглощения излучения молекулой  $CO$  на разных расстояниях от поверхности поры в зависимости

от энергии вращения молекулы. В [9, 10, 12] для анализа экспериментальных данных из [3, 9, 11] использовалась модель, которая предполагает наличие рассеивающих центров на поверхности нанопор.

В настоящей работе развивается это предположение. Более подробно, чем в [10, 12], проводится анализ влияния перестройки вращательной структуры уровней адсорбированных на поверхности пор молекул на уширение и сдвиг сталкивающихся с ними свободных молекул.

Последовательно рассмотрены следующие возможные механизмы изменения уширения и сдвига КВ-линий поглощения водяного пара и окиси углерода в условиях нанопор (по сравнению со свободными газами):

1) влияние локального электрического поля от поверхности нанопор на электрооптические параметры адсорбированных молекул;

2) влияние электрического поля от поверхности нанопор на вращательную структуру уровней адсорбированных молекул (эффект Штарка);

3) влияние на эту структуру уровней адсорбционной связи «поверхность — адсорбированная молекула». Все перечисленные механизмы сочетаются с механизмом увеличения концентрации уширяющих молекул в условиях нанопор по сравнению с концентрацией уширяющих молекул для газа, находящегося при тех же условиях (по давлению  $P$  и температуре  $T$ ) в свободном состоянии.

### Метод расчета

Общая полуширина линии  $\Gamma_{if}$  и сдвиг  $\Delta_{if}$  линии  $i \rightarrow f$  ( $i, f$  — начальное и конечное колебательно-вращательные состояния) определялись из уравнений

\* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

$$\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{Wall}} + P'\gamma_{if} = \Gamma_{\text{Wall}} + (n'/n)\gamma_{if}, \quad (1)$$

$$\Delta_{if} = P'\delta_{if} = (n'/n)\delta_{if}, \quad (2)$$

в которых  $\Gamma_{\text{Wall}}$  – постоянный для всех линий вклад. Он не зависит от давления газа внутри поры и ее химического состава и определяется только размерами поры и средней скоростью движения молекулы. Коэффициенты  $\gamma_{if}$  и  $\delta_{if}$  являются коэффициентами уширения и сдвига. Для окиси углерода они рассчитывались по полуклассическому методу [13–15]:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = (n/c)v_m \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty b db \left[ 1 - (1 - S_2^{\text{middle}'}) \times \right. \\ \left. \times \exp(-iS_1 - S_{2,i}^{\text{outer}} - S_{2,f}^{\text{outer}*} - S_2^{\text{middle}'}) \right], \quad (3)$$

где  $n$  – концентрация уширяющих молекул;  $c$  – скорость света;  $b$  – прицельное расстояние;  $v_m$  – наиболее вероятная скорость сталкивающихся молекул;  $S_2(b)$  – функции прерывания второго порядка, зависящие от резонансных функций  $f_n(k)$  и  $if_n(k)$  и потенциала взаимодействия. Остальные обозначения разъяснены в [13, 14]. Для водяного пара  $\gamma_{if}$  и  $\delta_{if}$  рассчитывались по методу Андерсона–Тсао–Корната (АТС) по формулам (1.1), (1.2), (А6) из [13], которые являются частным случаем (3).

Адсорбированную молекулу воды (или окиси углерода) так же, как в [9, 10, 12], удобно обозначить символом  $\text{H}_2\text{O}'$  ( $\text{CO}'$ ) для того, чтобы отличить ее от свободной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}$ ). Потенциал взаимодействия в системе «адсорбированная молекула – свободная молекула», т.е. в системе  $\text{H}_2\text{O}' - \text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{CO}' - \text{CO}$ ), был взят в виде суммы слагаемых

$$V = V_{\mu-\mu'} + V_{\mu-q'} + V_{q-\mu'} + V_{q-q'} + V_{\alpha-\alpha'}, \quad (4)$$

описывающих диполь-дипольное ( $V_{\mu-\mu'}$ ), диполь-квадрупольное ( $V_{\mu-q'}$ ), квадруполь-дипольное ( $V_{q-\mu'}$ ), квадруполь-квадрупольное ( $V_{q-q'}$ ) и поляризационное ( $V_{\alpha-\alpha'}$ ) взаимодействия. Явный вид отдельных слагаемых из потенциала (4) и связь функций прерывания  $S_2(b)$  с этими слагаемыми определена в [13, 14]. Для свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  были взяты следующие значения:  $\mu = -1,85D$ ;  $q_{xx} = -0,13$ ;  $q_{yy} = -2,5$ ;  $q_{zz} = 2,63D \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 1,46 \text{ \AA}^3$  [15], для свободных молекул  $\text{CO}$ :  $\mu = 0,1D$ ;  $q = -2,5D \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 1,95 \text{ \AA}^3$  [16].

Для функции прерывания первого порядка  $S_1(b)$  использовалась формула

$$S_1(b) = \frac{3\pi}{8\hbar v_m b^3} \left[ \mu_i^2 - \mu_f^2 + 1,5u(\alpha_i - \alpha_f) \right] \alpha'. \quad (5)$$

Здесь  $\mu_i$ ,  $\mu_f$ ,  $\alpha_i$ ,  $\alpha_f$  – дипольный момент и поляризуемость для начального и конечного колебательных состояний поглощающей молекулы;  $\alpha'$  – поляризуемость уширяющей (адсорбированной) молекулы;  $u = u_1 u_2 / (u_1 + u_2)$ ,  $u_1$ ,  $u_2$  – энергии диссоциации поглощающей и уширяющей молекулы (в расчетах  $u_2 = u_1$ ). В формуле (5) для  $\text{H}_2\text{O}$  использовались:  $\mu_i = \mu$ ;  $\mu_f = -1,8482D$ ;  $\alpha_f - \alpha_i = 0,04 \text{ \AA}^3$  [15]; для  $\text{CO}$ :

$\mu_i = -0,1$ ;  $\mu_f = -0,08D$ ;  $\alpha_f - \alpha_i = 0,02 \text{ \AA}^3$  [12]. Значения параметров с данными индексами  $i$  и  $f$  соответствуют колебательной полосе  $\nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и полосе 2–0 молекулы  $\text{CO}$ . Именно для этих полос в [3, 9, 11] получены экспериментальные данные по уширению и сдвигу линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ , находящихся в нанопорах аэрогеля.

Введенный в формулы (1), (2) коэффициент  $P' = (n'/n)$  является формальным и нужен для адаптации формул при расчете полуширин и сдвигов линий свободного газа для линий газа в нанопорах. Значение  $n'$  невозможно определить из законов идеального газа, оно является подгоняемой величиной.

Качество расчетов сдвигов линий  $\Delta$  определяется величиной

$$rms(\Delta) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta_i(\text{exp}) - \Delta_i(\text{cal}))^2}, \quad (6)$$

где  $N$  – число экспериментальных данных;  $\Delta(\text{exp})$  и  $\Delta(\text{cal})$  – экспериментальные и вычисленные сдвиги. Качество расчетов  $\Gamma$  определялось величиной  $rms(\Gamma)$ , имеющей вид (6), но символ  $\Delta$  нужно заменить на символ  $\Gamma$ .

Задача состояла в том, чтобы выяснить, какой из механизмов, обозначенный во введении, приводит к наилучшему описанию экспериментальных данных для полуширин  $\Gamma$  и сдвигов линий водяного пара и окиси углерода, полученных в [3, 9, 11], т.е. определить, для какого из механизмов величины  $rms(\Gamma)$  и  $rms(\Delta)$  являются минимальными.

## Влияние локального поля на электрооптические параметры адсорбированной молекулы

Энергию взаимодействия  $E$  нейтральной молекулы со слабым электромагнитным полем обычно представляют в виде суммы слагаемых

$$E = E^0 - \mu_\alpha E_\alpha - (1/3)q_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} - (1/2)\alpha_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta - \dots, \quad (7)$$

содержащих произведение дипольных ( $\mu$ ), квадрупольных ( $q$ ) и т.д. моментов молекулы, дипольной ( $\alpha$ ) и т.д. поляризуемости молекулы и компонент поля  $E_\alpha$ , его градиента  $E_{\alpha\beta}$  и т.д. [17]. В (7) предполагается суммирование по свободным индексам  $\alpha, \beta, \gamma = X, Y, Z$ , определяющим направление осей пространственной системы координат.

С учетом градиента поля, например, дипольный момент адсорбированной молекулы типа  $\text{H}_2\text{O}$  примет вид

$$\mu'_\alpha = \mu_\alpha + \frac{1}{3E_\alpha} \sum_{\beta} q_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} = \mu_\alpha + \frac{1}{3E_\alpha} \sum_{\beta} q_{\alpha\beta} \frac{\partial E_\alpha}{\partial r_\beta}, \quad (8)$$

где  $r_\beta$  – расстояние адсорбированной молекулы до поверхности поры;  $q_{\alpha\beta} = \alpha\beta$  – компоненты тензора квадрупольного момента молекулы. Подобные соотношения могут быть записаны для квадрупольного

момента  $q'$  (с компонентами  $q'_{\alpha\beta}$ ), средней поляризуемости  $\alpha'$  (с компонентами  $\alpha'_{\alpha\beta}$ ) и т.д. Для свободных молекул вторым слагаемым в (8) (относительно  $\mu_\alpha$ ) можно пренебречь, однако в случае адсорбированных на поверхности поры молекул производная по полю  $\partial E_\alpha/\partial r_\beta$  может быть большой и второе слагаемое в (8) может давать заметный вклад.

Усилению оптических процессов на молекулах, адсорбированных на шероховатых поверхностях, посвящено множество работ (см., например, обзоры [18, 19]).

Для дипольного и квадрупольного момента, а также средней поляризуемости ( $\alpha$ ) молекулы эффект локального поля может быть выражен в виде соотношений

$$\begin{aligned}\mu' &= \mu L_\mu, \\ q' &= q L_q, \\ \alpha' &= \alpha L_\alpha,\end{aligned}\quad (9)$$

где  $L_\mu$ ,  $L_q$  и  $L_\alpha$  — коэффициенты изменения соответствующих параметров. Если локальное изменение поля связано с центрами адсорбции молекул (такими центрами могут являться поверхностные гидроксильные группы нанопор аэрогеля), то изменения электрооптических параметров должны быть приписаны адсорбированным молекулам  $\text{H}_2\text{O}'$  (или  $\text{CO}'$ ), которые выступают рассеивающими центрами для свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{CO}$ ). Локальное изменение поля может быть связано и с большой кривизной самой поры малого диаметра, тогда изменения (9) должны быть приписаны и адсорбированной, и свободной поглощающим излучение молекулам.

Для проверки эффекта локального поля на центрах адсорбции молекул водяного пара была проведена серия расчетов полуширин  $\Gamma$  и сдвигов  $\Delta$  линий этой молекулы, взаимодействующей с адсорбированной молекулой  $\text{H}_2\text{O}'$ , т.е. рассматривалась система  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}'$ . В формулах (9) коэффициенты изменения электрооптических параметров  $L_\mu$ ,  $L_q$  и  $L_\alpha$  для  $\text{H}_2\text{O}'$  изменялись в пределах  $0 \leq L_\mu \leq 2$ ,  $0 \leq L_q \leq 10$ ,  $0 \leq L_\alpha \leq 15$ . Для каждой выбранной комбинации  $\mu'$ ,  $q'$  и  $\alpha'$  по формулам (1.1), (1.2) и (A6) [13] методом АТС проводился расчет коэффициентов уширения  $\gamma_{if}$  и сдвига  $\delta_{if}$  для  $N = 23$  линий полосы  $\nu_2 + \nu_3$ , исследованной в [3, 9]. Далее с полученными  $\gamma_{if}$  и  $\delta_{if}$  в формулах (1) и (2) подбирались  $\Gamma_{\text{wall}}$  и множитель  $(n'/n)$  так, чтобы получилось наилучшее совпадение вычисленных значений  $\Gamma_{if}$  и  $\Delta_{if}$  с экспериментальными данными [3, 9].

В проведенных расчетах не обнаружено значительной вариации в полуширинах линий  $\Gamma_{if}$  с изменением вращательных квантовых чисел. Найденное в расчетах минимальное значение  $\text{rms}(\Gamma) \approx 0,0392 \text{ см}^{-1}$  отличается всего на 1,5% от значения  $\text{rms}(\Gamma) \approx 0,0399 \text{ см}^{-1}$ , которое дает простая модель, предполагающая, что для всех линий поглощения в формуле (1)  $\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{wall}}$ . Эта модель не учитывает столкновения адсорбированной и активной молекул. В рассчитанных значениях сдвигов линий  $\Delta_{if}$  соблюдается такая же последовательность знаков у сдви-

гов линий, что и для свободных молекул, но она, как отмечено выше, никак не коррелирует с экспериментальными данными.

Локальное изменение поля на порах приводит к изменению электрооптических параметров как в адсорбированных, так и в активных молекулах, т.е. к системе взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}'-\text{H}_2\text{O}'$ . Анализ такой системы [9] показал, что для нее появляется вариация в полуширинах линий  $\Gamma_{if}$ , а уменьшение величины  $\text{rms}(\Gamma)$  в модели (1) достигает 18% по сравнению с простой моделью  $\Gamma_{if} = \Gamma_{\text{wall}}$ . Сдвиги линий в этой модели по-прежнему не описываются.

Таким образом, рассмотренный в отдельности механизм усиления локального поля и связанное с ним изменение электрооптических параметров адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  не объясняют даже качественно изменение сдвигов  $\Delta_{if}$  линий поглощения водяного пара в условиях нанопор.

### Влияние перестройки вращательных уровней энергий возмущающих молекул на сдвиг и уширение линий активной молекулы

Функции прерывания второго порядка  $S_2(b)$  в формуле (3) и в формулах из метода АТС [13–15] зависят от действительных  $f_n(k)$  и мнимых  $if_n(k)$  резонансных функций, которые учитывают передачу вращательных квантов энергии от возмущающей молекулы к активной (поглощающей) и определяют уширение  $\Gamma$  и сдвиг  $\Delta$  спектральных линий молекул. Индекс  $n = 1, 2, \dots$  соответствует типу взаимодействия (для диполь-дипольного взаимодействия  $n = 1$ , для диполь-квадрупольного  $n = 2$  и т.д.), а аргументом  $k$  выступает величина

$$k = (\omega_{i' i'} - \omega_{2' 2'})b(2\pi c)/v, \quad (10)$$

где  $v$  — относительная скорость сталкивающихся молекул;  $\omega_{i' i'}$  и  $\omega_{2' 2'}$  — частоты вращательных переходов в поглощающей и возмущающей молекулах. Приведем несколько значений для функций  $f_1(k)$  и  $if_1(k)$ , связанных с диполь-дипольным взаимодействием:

$$\begin{aligned}f_1(k) &= 1,0, \quad if_1(k) = 0,0 \quad \text{при } k = 0; \\ f_1(k) &= 1,15, \quad if_1(k) = 0,36 \quad \text{при } k = 1,0; \\ f_1(k) &= 1,04, \quad if_1(k) = 0,60 \quad \text{при } k = 1,4.\end{aligned}$$

Слагаемые из  $S_2(b)$ , содержащие  $f_1(k = 0) = 1,0$  (т.е. для  $\omega_{i' i'} = \omega_{2' 2'}$ ), дают максимальный вклад в уширение  $\Gamma$  спектральных линий; для таких слагаемых  $if_1(k) = 0$  и они не дают вкладов в сдвиг  $\Delta$  центров линий. Но если частоты  $\omega_{2' 2'}$  адсорбированной молекулы начинают отличаться от частот  $\omega_{i' i'}$  поглощающей молекулы, то  $k \neq 0$  и эти слагаемые начинают давать вклады в сдвиг  $\Delta$ , при этом вклад в  $\Gamma$  меняется мало. Фактор изменения  $if_1(k)$  значителен при изменении  $\omega_{2' 2'}$ , таким образом, изменение  $\omega_{2' 2'}$  может существенно влиять на сдвиги линий.

В настоящей работе рассмотрены две возможные причины изменения вращательной структуры уровней у адсорбированной молекулы. Первая причина

связана с эффектом Штарка, при котором уровни энергии испытывают сдвиг под действием электрического поля, исходящего от поверхности поры. Вторая причина определяется силами связи, которая устанавливается между физически адсорбированной молекулой и поверхностью поры. Эти силы могут препятствовать свободному вращению адсорбированной молекулы, переводя его в заторможенное вращение или в либрационное колебание.

## Изменение вращательной структуры уровней молекулы $H_2O$ за счет эффекта Штарка

Изменение вращательных уровней энергии молекулы при наличии электрического поля связано со вторым слагаемым из формулы (7):

$$V = -\epsilon\mu_Z = -\epsilon\mu/\sqrt{2}(D_{-1,0}^1 - D_{1,0}^1), \quad (11)$$

где  $\epsilon$  —  $Z$ -компонента  $E_Z$ -вектора электрического поля;  $\mu$  — дипольный момент молекулы  $H_2O$ ;  $D_{-1,0}^1$  и  $D_{1,0}^1$  — вращательные матрицы первого ранга. Для молекулы  $H_2O$  поправки  $\Delta E_{J\tau m}$  во вращательных уровнях энергий  $E_{J\tau}$  появляются во втором порядке теории возмущений [20], при этом энергетические уровни штарковских компонент описываются (с точностью до  $\epsilon^2$ ) формулой

$$E_{J\tau m} = E_{J\tau} + \Delta E_{J\tau m} = E_{J\tau} + \epsilon^2 C_{2,\mu E}, \quad (12)$$

в которой коэффициент  $C_{2,\mu E}$  может быть представлен в виде [20]:

$$C_{2,\mu E} = \sum_{\tau} \left\{ \frac{\mu^2(J, \tau; J-1, \tau')}{E_{J\tau} - E_{J-1\tau'}} \frac{J^2 - m^2}{(2J-1)J} + \frac{\mu^2(J, \tau; J, \tau')}{E_{J\tau} - E_{J\tau'}} \frac{m^2}{(J+1)J} + \frac{\mu^2(J, \tau; J+1, \tau')}{E_{J\tau} - E_{J+1\tau'}} \frac{(J+1)^2 - m^2}{(2J+3)(J+1)} \right\}. \quad (13)$$

Здесь  $\tau$  — краткое обозначение для вращательных квантовых чисел  $K_a$  и  $K_c$  молекулы  $H_2O$ ;  $m$  — маг-

нитное квантовое число;  $\mu(J, \tau; J', \tau')$  — матричные элементы от оператора  $\mu_Z$  в базе вращательных волновых функций молекулы воды. Формула для  $\mu(J, \tau; J', \tau')$  приведена в [15], там же для  $J \leq 2$  представлены значения матричных элементов  $q_1(J', \tau'; J, \tau) = \mu(J', \tau'; J, \tau)(2J+1)^{1/2}$ .

В таблице приведены значения коэффициентов  $C_{2,\mu E}$ , вычисленные для 14 вращательных  $[J K_a K_c]$  уровней энергий основного колебательного состояния молекулы  $H_2O$  с  $J \leq 4$ , а на рис. 1, 2 показаны вычисленные положения вращательных уровней энергии молекулы  $H_2O$ , находящейся в электрическом поле с  $0 \leq \epsilon \leq 1000$  кВ/см (рис. 1 получен также в [21]).

Расчет проведен для  $\epsilon = 0; 250; 500; 750$  и  $1000$  кВ/см. Значение  $\epsilon \sim 1000$  кВ/см считается типичным для поверхностного электрического поля (см., например, [21]).

Наибольшие поправки  $-8,7; -15,6; 11,4$  и  $-12,0$  см $^{-1}$  при  $\epsilon = 1000$  кВ/см получены для вращательных  $[J K_a K_c]$  уровней энергий  $[0 0 0]$  ( $m = 0$ ),  $[1 0 1]$  ( $m = 1$ ),  $[1 1 0]$  ( $m = 1$ ) и  $[2 0 2]$  ( $m = 2$ ). С увеличением  $J$  поправки  $\Delta E_{J\tau m}$  быстро убывают.

Изменения во вращательной структуре уровней в возмущающей молекуле  $H_2O'$  при расчете коэффициентов сдвига и уширения были учтены следующим образом.

1. Общие формулы (2.28) и (2.31) из [13] для расчета функций прерывания второго порядка  $S_2(b)$ , необходимые для расчета  $\gamma$  и  $\delta$ , включают в себя суммирование по магнитному квантовому числу  $m$  возмущающей молекулы и зависят от частот  $\omega_{22'} = E_{J\tau m} - E_{J'\tau' m'}$  виртуальных переходов в этой молекуле. При отсутствии электрического поля частоты  $\omega_{22'}$  не зависят от  $m$  и суммирование по  $m$  в общих формулах снимается, что значительно упрощает схему расчета  $\gamma$  и  $\delta$ . Чтобы сохранить расчетные формулы для  $S_2(b)$  метода АТС, приведенные в *Приложении С* из [13], был сделан переход к средним по магнитному квантовому числу  $m$  значениям  $\langle \Delta E_{J\tau} \rangle = 1/(J+1) \sum_{|m|} |\Delta E_{J\tau|m}|$  для поправок во вращательные уровни энергий в возмущающей молекуле. Для  $\epsilon = 1000$  кВ/см максимальные средние значения поправок  $\langle \Delta E_{J\tau} \rangle = -8,7; -9,5; 4,6$  и  $-4,4$  см $^{-1}$

Значения коэффициентов  $C_{2,\mu E}$ , МГц/(кВ/см) $^2$  для 14 вращательных уровней энергий основного колебательного состояния молекулы  $H_2O$  (для  $\mu = -1,855D$ )

$J K_a K_c$	$m$	$C_{2,\mu E}$	$J K_a K_c$	$m$	$C_{2,\mu E}$	$J K_a K_c$	$m$	$C_{2,\mu E}$	$J K_a K_c$	$m$	$C_{2,\mu E}$
0 0 0	0	-0,259	2 1 2	0	0,012	2 2 0	0	-0,032	3 2 1	0	-0,025
1 0 1	0	-0,101		1	-0,019		1	-0,006		1	-0,008
	1	-0,464		2	-0,109		2	0,074		2	0,047
1 1 1	0	0,171	2 1 1	0	-0,037	3 1 3	0	0,050		3	0,137
	1	-0,066		1	0,017		1	0,034	3 3 0	0	-0,007
1 1 0	0	-0,062		2	0,178		2	-0,013		1	-0,0004
	1	0,340	2 2 1	0	0,004		3	-0,091		2	0,007
2 0 2	0	0,014		1	0,009	3 0 3	0	0,012		3	0,026
	1	-0,078		2	0,025		1	-0,012	4 1 4	0	0,021
	2	0,358					2	-0,087		1	0,015
							3	-0,220		2	-0,003
										3	-0,032
										4	-0,074



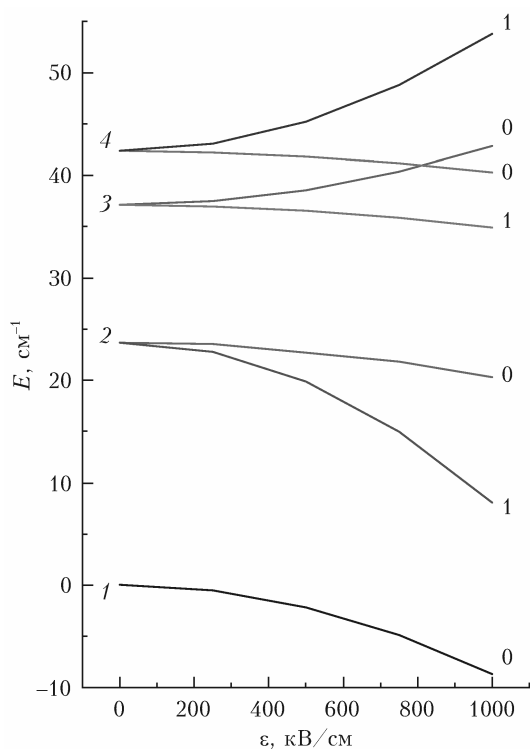


Рис. 1. Положение первых четырех вращательных уровней энергий (1–4) молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в электрическом поле (см. таблицу). Числа справа определяют значения магнитного квантового числа  $m$

во вращательные уровни энергий  $[0\ 0\ 0]$ ,  $[1\ 0\ 1]$ ,  $[1\ 1\ 0]$  и  $[2\ 0\ 2]$ , для остальных уровней энергий (см. таблицу) эти поправки меньше  $2\ \text{cm}^{-1}$ . Изменения в положении уровней энергий учитывались для  $J \leq 3$ ; для  $J > 3$  принималось, что  $\langle \Delta E_{J_r} \rangle = 0$ .

2. Для вращательных уровней энергий, полученных для  $\epsilon = 250; 500; 750$  и  $1000\ \text{кВ/см}$ , из обратной спектроскопической задачи определялись вращательные и центробежные постоянные вращательного гамильтониана молекулы, с ними вычислялись вращательные функции молекулы с  $J \leq 10$ , с которыми и проводился расчет коэффициентов  $\gamma$  и  $\delta$ . Потенциал взаимодействия для рассматриваемой системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}'$  был взят в виде (4). Для адсорбированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}'$  использовались те же электрооптические параметры  $\mu'$ ,  $q'$  и  $\alpha'$ , что и для свободной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Были рассчитаны сдвиги  $\Delta$  для  $N = 23$  линий полосы  $\nu_2 + \nu_3$ , экспериментально исследованной в [3, 10]. В качестве примера на рис. 3 показано поведение сдвига линий  $\Delta$  для трех переходов  $[1\ 0\ 1] \rightarrow [2\ 0\ 2]$ ,  $[1\ 1\ 0] \rightarrow [1\ 1\ 1]$  и  $[2\ 1\ 2] \rightarrow [3\ 1\ 3]$  из этой полосы с частотами  $\nu = 5376,94240; 5327,39035$  и  $5393,64808\ \text{cm}^{-1}$  соответственно. Знак сдвига  $\Delta$  для этих линий в случае молекул, находящихся в нанопорах, меняется по сравнению со знаком  $\Delta$  для линий в случае свободных молекул [3, 9]. Экспериментальные сдвиги  $\Delta$  для этих линий, полученные для давления  $0,01\ \text{атм}$ , равны  $0,091; -0,0576$  и  $-0,0141\ \text{cm}^{-1}$  соответственно [3, 9].

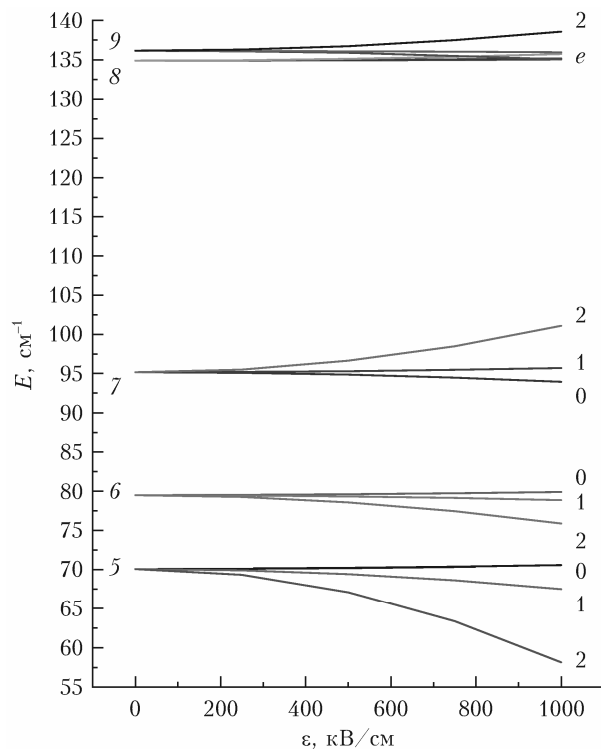


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но для вращательных уровней 5–9; символом  $e$  обозначена группа из 5 уровней  $[2\ 2\ 1]$  и  $[2\ 2\ 0]$  с  $m = 0, 1, 2$  и  $m = 0, 1$  соответственно

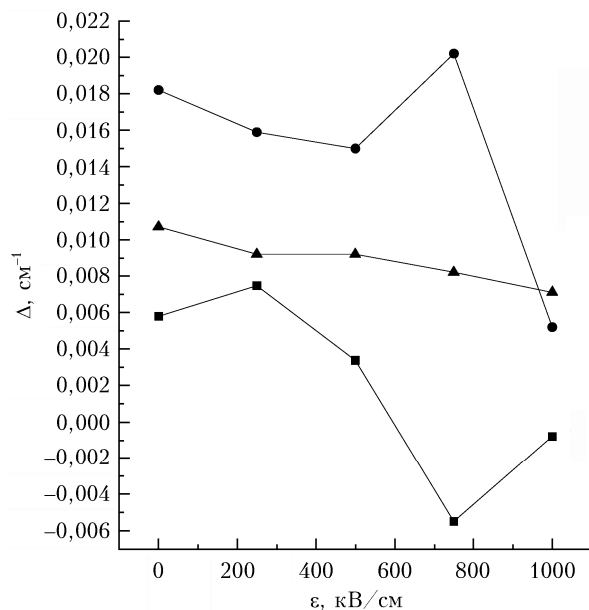


Рис. 3. Сдвиги  $\Delta$  трех линий  $[1\ 0\ 1] \rightarrow [2\ 0\ 2]$  (■),  $[1\ 1\ 0] \rightarrow [1\ 1\ 1]$  (●) и  $[2\ 1\ 2] \rightarrow [3\ 1\ 3]$  (▲) поглощения полосы  $\nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , возмущенных молекулами  $\text{H}_2\text{O}'$ , имеющих измененную вращательную структуру уровней вследствие эффекта Штарка. Сдвиги приведены к давлению  $P = 1\ \text{атм}$ ,  $T = 296\ \text{К}$

Всего в [3, 9] получены экспериментальные данные по сдвигам  $\Delta$  для 23 линий поглощения из полосы  $\nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , находящихся в нанопорах

аэрогеля. Для 11 из 23 линий знак  $\Delta$  другой по сравнению со знаком  $\Delta$  у этих линий, но для свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В проведенных расчетах для  $\epsilon = 250; 500; 750$  и  $1000$  кВ/см количество линий, имеющих другой знак по сдвигу относительно экспериментального знака, не уменьшилось. Таким образом, даже с качественной точки зрения рассмотренный эффект (для полей с  $\epsilon \leq 1000$  кВ/см) не позволяет объяснить сдвиги линий водяного пара в условиях нанопор.

## Изменение вращательной структуры уровней молекулы $\text{H}_2\text{O}$ за счет установления связи «поверхность — молекула $\text{H}_2\text{O}$ »

Для различных поверхностей и адсорбированных молекул влияние поверхности на вращательные движения адсорбированных молекул различно [22]. Вероятны потери отдельных степеней свободы для этих движений, а при сильных торможениях возможен переход вращательных движений в либрационные колебания. Энергия связи для физически адсорбированных молекул  $5\text{--}20$  кДж/моль [21, 23], что на порядок больше энергии взаимодействия  $V = \epsilon\mu_z \sim 1$  кДж/моль молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с полем при  $\epsilon \sim 1000$  кВ/см [21]. Поэтому следует ожидать большего влияния адсорбционной связи на вращательную структуру уровней, чем влияние электрического поля.

Для анализа влияния перестройки вращательных уровней энергии за счет установления адсорбционной связи были проведены расчеты коэффициентов уширения  $\gamma$  и сдвигов линий  $\delta$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , взаимодействующей с адсорбированной молекулой  $\text{H}_2\text{O}'$ , имеющей другие (по сравнению со свободной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ ) частоты вращательных переходов  $\omega_{22'}$ , но те же электрооптические параметры, что и поглощающая молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Частоты  $\omega_{22'}$  и вращательные волновые функции адсорбированной молекулы получались при помощи диагонализации вращательного гамильтониана

$$H = AJ^2 + BJ_z^2 + C(J_x^2 - J_y^2) \quad (14)$$

жесткого волчка в базе волновых функций симметричного волчка при различных значениях вращательных постоянных  $A$ ,  $B$  и  $C$ . В формуле (14)  $J$  — оператор полного углового момента молекулы;  $J_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) — его компоненты вдоль молекулярных осей. Вращательные постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  уменьшались от значений  $A = 27,4$ ;  $B = 14,5$  и  $C = 9,5$   $\text{см}^{-1}$  [24], которые имеет молекула  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесной конфигурации, до нуля. Найденные при выбранных значениях вращательных постоянных частоты  $\omega_{22'}$  и волновые функции использовались для вычисления коэффициентов уширения  $\gamma_{if}$  и сдвига  $\delta_{if}$  из формул (1), (2), а множитель  $(n'/n)$  в этих формулах подбирался так, чтобы получилось наилуч-

шее совпадение вычисленных значений  $\Delta$  с экспериментальными данными из [3, 9]. При этом постоянный вклад  $\Gamma_{\text{Wall}}$  в (1), (2) фиксировался к значению  $\Gamma_{\text{Wall}} = 0,23$   $\text{см}^{-1}$ , найденному из формулы [20]:

$$\Gamma_{\text{Wall}} (\text{см}^{-1}) = \frac{v_{\text{av}} A}{2\pi c 4V}, \quad (15)$$

где  $v_{\text{av}} = 4(k_B T / 2\pi m)^{1/2}$  — средняя скорость молекулы;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $A$  и  $V$  определяют площадь и объем сферической ячейки со средним (оцененным в [3]) диаметром  $20,0$  нм.

Вычисления показали, что существенное улучшение качества описания сдвигов  $\Delta$  линий поглощения водяного пара в условиях нанопор, т.е. существенное уменьшение величины  $\text{rms}(\Delta)$  (6), начинается, когда частоты и волновые функции молекулы  $\text{H}_2\text{O}'$  получены для вращательных постоянных  $A = B \approx 12$   $\text{см}^{-1}$ ,  $C = 0$ , и далее, с уменьшением  $A = B$ ,  $\text{rms}(\Delta)$  уменьшается, достигая минимума  $0,0020$   $\text{см}^{-1}$  при  $A = B = 0$ . Этот предельный случай был ранее рассмотрен в [10]. На рис. 4 представлено сравнение экспериментальных и вычисленных сдвигов. Для полностью невращающейся молекулы минимум  $\text{rms}(\Delta) = 0,0020$   $\text{см}^{-1}$  достигается для  $(n'/n) = 0,15$  атм. При этом  $\text{rms}(\Gamma) = 0,0406$   $\text{см}^{-1}$ . Величина  $\text{rms}(\Delta)$ , по сравнению с моделью вращающихся адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}'$ , уменьшилась в  $16,6$  раза, изменение  $\text{rms}(\Gamma)$  в этом случае составляет всего несколько процентов.

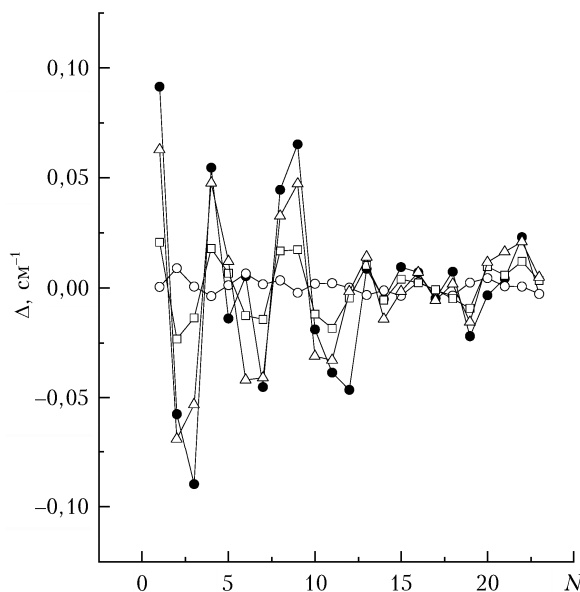


Рис. 4. Экспериментальные [3, 9] (черные символы) и вычисленные с различными вращательными частотами адсорбированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}'$  сдвиги линий водяного пара в нанопорах аэрогеля,  $T = 296$  К. Частоты получены с вращательными постоянными  $A = B = 1,0$ ,  $C = 0,0$   $\text{см}^{-1}$  ( $\square$ );  $A = B = C = 0,0$  (невращающиеся адсорбированные молекулы) ( $\triangle$ );  $A = 27,4$ ,  $B = 14,6$ ,  $C = 9,5$  (свободно вращающиеся адсорбированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\circ$ ). Все вычисленные данные приведены к давлению в  $0,15$  атм. Линии упорядочены согласно табл. 1 в [9]

Экспериментальные и вычисленные полуширины линий можно сравнить на рис. 5. Видно, что используемое в расчетах значение  $\Gamma_{\text{Wall}} = 0,23 \text{ см}^{-1}$  (вычисленное по формуле (15)) не является оптимальным. Оптимальным (в смысле метода наименьших квадратов) является значение  $\Gamma_{\text{Wall}} = 0,25 \text{ см}^{-1}$ , для него  $\text{rms}(\Gamma) = 0,0367 \text{ см}^{-1}$ , что меньше  $\text{rms}(\Gamma)$  для вращающихся молекул на 8%. Оптимальное значение  $\Gamma_{\text{Wall}} = 0,25 \text{ см}^{-1}$  соответствует диаметру нанопоры  $\sim 18,8 \text{ нм}$ .

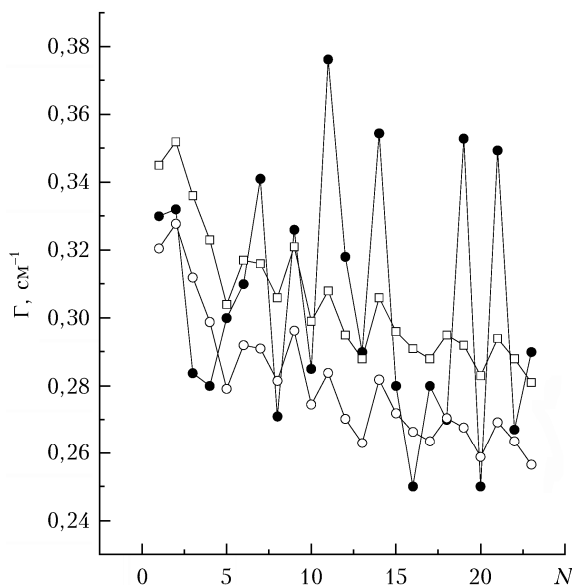


Рис. 5. Экспериментальные [3, 9] (черные символы) и вычисленные полуширины линий водяного пара в нанопорах аэрогеля для случая не вращающихся адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\Gamma_{\text{Wall}} = 0,25$  (○) и  $0,23 \text{ см}^{-1}$  (□) соответственно

Таким образом, с помощью одного параметра  $P = (n'/n)$  в формулах (1) и (2) можно достичь удовлетворительного описания сдвигов линий молекулы водяного пара в условиях нанопор, предположив, что движения адсорбированных молекул воды являются сильно заторможенными. Значение параметра  $P = (n'/n) = 0,15 \text{ атм}$  соответствует не вращающимся адсорбированным молекулам. Для достижения наилучшего согласия с экспериментальными данными по полуширинам линий  $\Gamma$  либо нужна более точная информация о размерах нанопор, либо постоянный вклад  $\Gamma_{\text{Wall}}$  в формуле (1) должен рассматриваться как дополнительный параметр.

## Результаты расчетов $\Gamma$ и $\Delta$ для окиси углерода

Экспериментальные данные по уширению линий поглощения колебательной полосы 2–0 окиси углерода (диапазон  $4100\text{--}4400 \text{ см}^{-1}$ ), находящегося в нанопорах аэрогеля из диоксида кремния со средним размером в  $20 \text{ нм}$ , представлены на рис. 4

в работе [11]. Измеренные при давлении  $50,3 \text{ мбар}$  и температуре  $296 \text{ К}$  полуширины линий  $\Gamma$  с вращательными квантовыми числами  $0 \leq J \leq 20$  изменяются от  $0,204$  до  $0,173 \text{ см}^{-1}$ . Для сравнения: при таких условиях полуширина линий свободных молекул  $\text{CO}$  меняется от  $0,0045$  до  $0,003 \text{ см}^{-1}$ , т.е. полуширины линий в среднем увеличиваются в 50 раз. Центры линий поглощения молекул  $\text{CO}$ , находясь в нанопорах, сдвинуты относительно центров линий свободных молекул  $\text{CO}$  на  $-0,005 \text{ см}^{-1}$ . Вычисленные сдвиги центров линий для свободных молекул для  $P = 50,3 \text{ мбар}$  и  $T = 296 \text{ К}$  в среднем  $-6,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Применение модели (1), (2) и формулы (3) для анализа экспериментальных данных из [11] описано в [12], где были рассмотрены как вращающиеся, так и не вращающиеся адсорбированные молекулы  $\text{CO}$ . Наилучшее совпадение с экспериментальными данными по уширению и сдвигу в [12] достигнуто для повышенных значений поляризуемости  $\alpha' = 16,0 \text{ \AA}^3$  и  $\alpha' = 10,0 \text{ \AA}^3$  для случая вращающихся и не вращающихся адсорбированных молекул соответственно. Именно большой поляризуемостью  $\alpha'$  были объяснены большие значения рассчитанных сдвигов линий поглощения молекулы  $\text{CO}$  в нанопорах. Для сравнения: для свободных молекул  $\text{CO}$   $\alpha = 1,95 \text{ \AA}^3$  [16]. Оба варианта расчета (вращающиеся и не вращающиеся адсорбированные молекулы  $\text{CO}$ ) практически с одинаковой точностью описывают экспериментальные данные по полуширинам линий.

В целом характер вращательной зависимости сдвигов линий, полученной для столкновений с вращающимися и не вращающимися уширяющими молекулами, различный, что ясно видно из сравнения линий 1 и 4 на рис. 6.

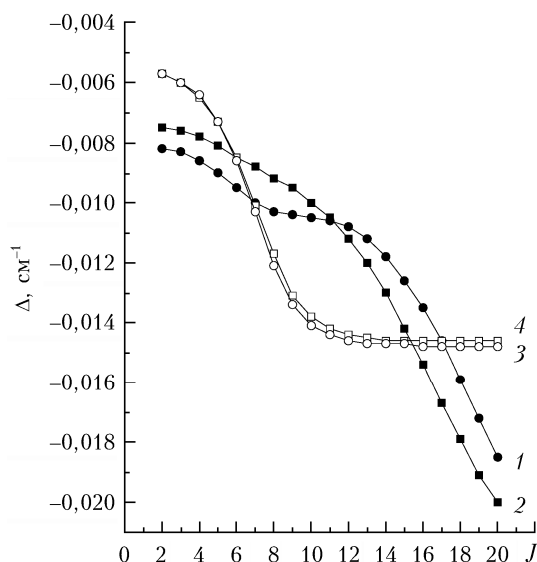


Рис. 6. Сдвиги линий  $\Delta$  молекулы  $\text{CO}$ , вычисленные с различными вращательными постоянными  $B$  у взаимодействующей с ней адсорбированной молекулы  $\text{CO}$ :  $B = 1,92$  (1);  $1,0$  (2);  $0,05$  (3) и  $0,0 \text{ см}^{-1}$  (4). Сдвиги приведены к давлению в  $1 \text{ атм}$ ,  $T = 296 \text{ К}$

По сравнению с [12] на рис. 6 дополнительно приведены линии 2 и 3, показывающие результаты расчетов сдвигов линий  $\Delta$  для других значений вращательной постоянной  $B$  адсорбированной молекулы  $\text{CO}'$ . Асимптотическое поведение сдвига линий  $\Delta$ , характерное для линий 3 и 4, получено для вращательных постоянных  $B < 0,4 \text{ см}^{-1}$ ; для  $0,4 \leq B \leq 1,92 \text{ см}^{-1}$  асимптотическое поведение  $\Delta$  такое же, как для линий 1 и 2.

## Заключение

Сравнение значений рассчитанных и полученных из эксперимента [3, 9, 11] полуширин  $\Gamma$  и сдвигов  $\Delta$  линий поглощения водяного пара и окиси углерода, находящихся в нанопорах, показывает возможность модели (1), (2) адекватно описывать экспериментальные данные. Зависимость  $\Gamma$  и  $\Delta$  от вращательных квантовых чисел в рассматриваемой модели предполагает наличие неупругих столкновений свободных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$  с рассеивающими центрами. В качестве таких центров рассмотрены адсорбированные на поверхности поры молекулы воды и окиси углерода. Зависящий от вращательных квантовых чисел вклад  $(n'/n)\gamma_{if}$  в полуширины линий  $\Gamma_{if}$  и сдвиги линий  $\Delta_{if}$  определяется как потенциалом взаимодействия в системах « $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}'$ », так и количеством адсорбированных молекул  $n'$ . Механизмы, приводящие к наилучшему совпадению экспериментальных и вычисленных (в рамках рассматриваемой модели) полуширин и сдвигов линий в водяном паре и окиси углерода, могут быть разными.

*Водяной пар.* Решающими основными механизмами, позволяющими объяснить уширение и сдвиги линий поглощения водяного пара в условиях нанопор аэрогеля, являются перестройка вращательной структуры уровней адсорбированных молекул вследствие установления связи «поверхность – адсорбированная молекула» и увеличение их концентрации по сравнению с концентрацией свободных молекул.

Перестройка вращательной структуры уровней кардинально меняет сдвиги линий. Изменения в знаках сдвига  $\Delta$  у ряда из этих линий начинаются, когда частоты и волновые функции для адсорбированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}'$  получены для вращательных постоянных  $A = B \approx 12 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 0$ ; при этом наблюдается существенное уменьшение величины  $rms(\Delta)$  (6), которая далее, с уменьшением  $A = B$ , уменьшается, достигая минимума  $rms(\Delta) = 0,0020 \text{ см}^{-1}$  при  $A = B = 0$ . В расчетах с невращающимися молекулами  $\text{H}_2\text{O}'$  знак сдвига у 13 линий из 23 меняется на противоположный по сравнению с расчетами с вращающимися молекулами  $\text{H}_2\text{O}'$ .

Учет эффекта локального поля, приводящего к изменению электрооптических параметров у адсорбированных и поглощающих излучение молекул водяного пара, проведенный в настоящей работе и в [9], показывает, что этот эффект не является

основным для объяснения уширения и сдвигов линий этой молекулы.

*Окись углерода.* Основным механизмом, позволяющим согласовать экспериментальные и вычисляемые полуширины линий  $\Gamma$ , а также среднее изменение в сдвигах линий  $\Delta$ , является механизм увеличения поляризационного вклада  $V_{\alpha-\alpha'}$  в потенциале взаимодействия (4). Этот вывод получен ранее в [12]. Таким образом, наблюдаемое экспериментальное поведение  $\Gamma$  и  $\Delta$  окиси углерода в нанопорах аэрогеля из диоксида кремния может быть связано с эффектом локального поля. Наилучший результат получен, когда произведение  $\alpha' \cdot \alpha'$  увеличивается с  $1,95 \cdot 1,95 = 3,8 \text{ \AA}^6$  (для свободных молекул  $\text{CO}$ ) до  $31,2 \text{ \AA}^6$ , т.е. в 8 раз, а концентрация  $n'$  увеличивается приблизительно в 11 раз по сравнению с концентрацией свободных молекул при давлении  $P = 0,053 \text{ атм}$ .

Из проведенных в [12] и настоящей работе расчетов невозможно сделать однозначный вывод о том, у каких молекул происходит увеличение поляризуемости: у адсорбированных молекул  $\text{CO}'$  или у адсорбированных и активных молекул одновременно. Иными словами, невозможно определить, связан ли эффект локального поля с большой кривизной самой поры малого диаметра или с центрами адсорбции молекул.

Влияние перестройки вращательных уровней в адсорбированной молекуле  $\text{CO}'$  проявляется в асимптотическом поведении сдвигов линии  $\Delta$  (см. рис. 6). Оно существенно разное для свободно вращающихся и невращающихся адсорбированных молекул  $\text{CO}'$ . Для того чтобы отдать предпочтение одному из двух вариантов расчета, представленных линиями 1 и 4 на рис. 6, нужна большая детализация экспериментальных сдвигов линий. В работе [11] указано только среднее значение сдвигов линий  $\text{CO}$ , находящихся в нанопорах (относительно свободного газа), которое составляет  $-0,005 \text{ см}^{-1}$ .

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Hartmann J.-M., Boulet C., Vander Auwera J., El Hamzaoui H., Capoen B., Bouzaoui M. Line broadening of confined CO gas: From molecule-wall to molecule-molecule collisions with pressure // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 064302.
6. Hartmann J.-M., Siromeau V., Boulet C., Svensson T., Hodges J.T., Xu C.T. Collisional broadening and spec-

- tral shapes of absorption lines of free and nanopore-confined O<sub>2</sub> gas // *Phys. Rev. A*. 2013. V. 87, iss. 3. P. 032510-1–10.
7. *Svensson T., Adolffson E., Burrese 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, iss. 2. P. 147–154.
  8. *Лугина Н.Э., Стариков В.И.* Уширение колебательно-вращательных линий поглощения молекул углекислого и угарного газов вследствие соударений со стенками // *Изв. вузов. Физика*. 2012. Т. 55, № 6. С. 657–663.
  9. *Солодов А.М., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Стариков В.И.* Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля: измерения и расчеты // *Оптика атмосф. и океана*. 2014. Т. 27, № 5. С. 378–386; *Solodov A.M., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Starikov V.I.* Fourier spectroscopy of water vapor in the volume of aerogel nanopores. Part 1. Measurements and calculations // *Atmos. Ocean. Opt.* 2014. V. 27, N 5. P. 372–380.
  10. *Солодов А.М., Петрова Т.М., Солодов А.А., Стариков В.И.* Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 2: Расчет уширений линий и сдвига спектральных линий при столкновениях с адсорбированными молекулами // *Оптика атмосф. и океана*. 2015. Т. 28, № 1. С. 32–36; *Solodov A.M., Petrova T.M., Solodov A.A., Starikov V.I.* Fourier spectroscopy of water vapor in the volume of aerogel nanopores. Part 2. Calculation of broadening and shift of spectral lines by adsorbed molecules // *Atmos. Ocean. Opt.* 2015. V. 28, N 3. P. 232–235.
  11. *Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M.* Influence of nanoconfinement on the relaxation dependence of line half-width for 2–0 band of carbon oxide // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 637. P. 18–21.
  12. *Стариков В.И., Солодов А.А.* Уширение линий окиси углерода в объеме нанопор аэрогеля // *Оптика атмосф. и океана*. 2017. Т. 30, № 4. С. 269–273; *Starikov V.I., Solodov A.A.* Line broadening of carbon oxide in the volume of aerogel nanopores // *Atmos. Ocean. Opt.* 2017. V. 30, N 5. P. 417–421.
  13. *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.
  14. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J. de Physique*. 1979. V. 40, iss. 10. P. 923–943.
  15. *Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н.* Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. 303 с.
  16. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
  17. *Maroulis G.* Hyperpolarizability of H<sub>2</sub>O revisited: accurate estimate of the basis set limit and the size of electron correlation effects // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 289. P. 403–411.
  18. *Акципетров О.А.* Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т. 7, № 7. С. 109–116.
  19. *Полуботко А.М., Челибанов В.П.* Теория поверхностно усиленного гиперкомбинационного рассеяния (обзор) // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 120, № 1. С. 99–123.
  20. *Таунс Ч., Шавлов А.* Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 757 с.
  21. *Andreev S.N., Makarov V.P., Tichonov V.I., Volkov A.A.* Ortho and para molecules of water in electric field // *Phys. Chem-Ph.* 2007. V. 1. P. 1–4.
  22. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 439 с.
  23. *Linsen B.G.* Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. London–New-York: Academic Press, 1970. 650 p.
  24. *Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.

**V.I. Starikov. Line broadening and line shift of water vapor and carbon oxide in the volume of aerogel nanopores.**

Calculations of line broadening and line shift of water vapor and carbon oxide confined in nanoporous media are presented. The collisions of free H<sub>2</sub>O (CO) molecules with physically adsorbed on the surface molecules are discussed. Changes in the rotational structure of levels in physically adsorbed molecules are taken into account. The comparison with the existing experimental data is performed.