



ИК спектры гидратированного CaSO_4 в среднем инфракрасном диапазоне

А. В. Морозов[✉], Д. В. Ольховатов, В. Л. Шаповалов, А. Г. Кочур, В. А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения, Россия, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, д. 2

Морозов Андрей Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика», cpd@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3351-940X>
Ольховатов Дмитрий Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Тяговый подвижной состав», olkhovatovdmitry@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3723-5375>

Шаповалов Владимир Леонидович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Путь и путевое хозяйство», imgtc@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5791-0337>

Кочур Андрей Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика», agk@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2063-9691>

Явна Виктор Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физика», vay@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2189-8345>

Аннотация. Статья посвящена исследованию влияния влажности образцов алебаstra (строительного гипса) на форму их ИК спектров в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для этого экспериментальными методами нарушенного полного внутреннего отражения исследованы ИК спектры дистиллированной воды и образцов алебаstra с влажностью 0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212% при температуре 23°C . Методами, базирующимися на использовании теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом ХЛРР, рассчитаны волновые числа и интенсивности компонентов ИК спектров кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ для $0 < n < 16$. С помощью гауссовых кривых с ширинами, оцененными из эксперимента, определены формы полос валентных колебаний воды. При расчете структуры $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ выполнена оптимизация положений атомов в различных структурных модификациях кластеров. В качестве критерия выбора оптимальной структуры кластера служило минимальное значение полной энергии, а для кластеров с большим числом атомов этот критерий применялся к изначально выбранному изомеру. На основе результатов расчетов объяснены трансформации измеренных спектров (изменения волновых чисел и интенсивностей) при изменении влажности образцов. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров в диапазоне волновых чисел $3500\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ позволило отнести исследованный порошок алебаstra к совокупности кластеров разного размера: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5} + 0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, включая и кластер кристаллического гипса: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$. Достигнутое согласие в положении и форме экспериментальных и теоретических полос воды в спектрах образцов разной влажности обосновывает адекватность теоретического описания гидратации CaSO_4 .

Ключевые слова: ИК спектр, метод НПВО, гидратация CaSO_4 , кластерный метод, электронная и пространственная структуры, метод DFT

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-20005) (Повышение эксплуатационной надежности особо опасных и технически сложных транспортных грунтовых инженерных сооружений в процессе их жизненного цикла).

Для цитирования: Морозов А. В., Ольховатов Д. В., Шаповалов В. Л., Кочур А. Г., Явна В. А. ИК спектры гидратированного CaSO_4 в среднем инфракрасном диапазоне // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 221–237. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-221-237>, EDN: DTJJSN

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

IR spectra of hydrated CaSO_4 in the mid-infrared range

A. V. Morozov[✉], D. V. Olkhovатов, V. L. Shapovalov, A. G. Kochur, V. A. Yavna

Rostov State Transport University, 2 Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., Rostov-on-Don 344038, Russia

Andrey V. Morozov, cpd@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3351-940X>

Dmitry V. Olkhovатов, olkhovatovdmitry@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3723-5375>

Vladimir L. Shapovalov, imgtc@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5791-0337>

Andrei G. Kochur, agk@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2063-9691>

Victor A. Yavna, vay@rgups.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2189-8345>



Abstract. Background and Objectives: This work is devoted to the study of the influence of moisture of alabaster (building plaster) samples on the profiles of their IR spectra in the wave number range of 500–4000 cm^{-1} . **Materials and Methods:** IR spectra of distilled water and alabaster samples with the moisture of 0, 26, 106, 132, 159, 185 and 212% at 23°C were investigated by experimental methods of disturbed total internal reflection. Wave numbers and intensities of components of IR spectra of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters for $0 < n < 16$ were calculated by the methods based on density functional theory with exchange-correlation potential XLYP. Using Gaussian curves with the widths estimated from experiment, the profiles of water valence oscillation bands were determined. When calculating the structure of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$, the positions of atoms in various structural modifications of clusters were optimized. The minimum total energy served as a criterion for choosing the optimal cluster structure, and for the clusters with a large number of atoms, this criterion was applied to an initially selected isomer. **Conclusion:** On the basis of the calculation results the transformations of the measured spectra (changes of wave numbers and intensities) with changes in the moisture content of the samples have been explained. Comparison of experimental and theoretical spectra in the 3500–3900 cm^{-1} range allowed to attribute the investigated alabaster powder to a combination of clusters of different sizes: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5}+0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, including a cluster of crystalline gypsum: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$. The achieved agreement in the the positions and profiles of the experimental and theoretical water bands in the spectra of samples of different moisture justifies the adequacy of the theoretical description of hydration of CaSO_4 . **Keywords:** IR spectrum, NPVO method, CaSO_4 hydration, cluster method, electronic and spatial structures, TFP method

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-79-20005) (Improving the operational reliability of especially hazardous and technically complex transportation ground engineering structures during their life cycle).

For citation: Morozov A. V., Olkhovatov D. V., Shapovalov V. L., Kochur A. G., Yavna V. A. IR spectra of hydrated CaSO_4 in the mid-infrared range. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 221–237 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-221-237>, EDN: DTJJSN

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

Изучение процессов гидратации простых соединений остается актуальной задачей экспериментальных и теоретических исследований, что объясняется применением результатов в приложениях. Особенности гидратации изучаются различными экспериментальными и теоретическими методами. В работе [1] измерен коэффициент поглощения воды в ближней инфракрасной области спектра поглощения и установлена его зависимость от температуры и концентрации растворенного соединения. В работе [2] методом инфракрасной спектроскопии изучены спектры водных растворов бинарных неорганических солей NaI , NaCl , CaCl_2 и BaCl_2 . Рассмотрены концентрации, при которых соли полностью гидролизуются в водных растворах. Диссоциированные ионы, взаимодействуя с молекулами воды, изменяют ее спектр. Факторный анализ спектров показал, что все солевые растворы состоят из двух типов кластеров: чистой воды и гидратированных ионов солей. В работах [2, 3] отмечено, что относительный размер ионов влияет на число молекул воды, вовлеченных в процесс гидратации.

В работе [4] изучены изменения ИК спектров комплексов $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$. Комплексы формировались и исследовались в нанокляпях жидкого гелия, и ИК спектры регистрировались при $n = 1-4$. В результате исследований показано, что для $n = 1-3$ ИК спектры формируются

в комплексах, обладающих минимумом потенциальной энергии. Для $n = 4$ интерпретация спектров затруднена, поскольку они могут формироваться несколькими изомерами. В работе отмечено, что различные взаимодействия между молекулами NaCl и KCl с водой могут вызывать сдвиги пиков в спектрах поглощения, зависящие от свойств ионов солей.

Изучение вращательных спектров $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-3$), выполненное в работе [5], показало, что ионы Na^+ и Cl^- сильно взаимодействуют с атомами O и H молекул растворителя соответственно, и расстояние Na-Cl заметно увеличивается при последовательном добавлении в кластер молекул воды. Расчеты микросольватированного NaCl с количеством молекул воды до 10, проведенное методом Хартри–Фока в [6], показали, что по мере роста числа молекул воды длина связи $\text{Na} - \text{Cl}$ увеличивается от 2.397 до 3.167 Å.

Диссоциация галогенидов натрия молекулами воды изучена теоретическими методами в работе [7]. Были исследованы структура, энергия связи, электронные свойства и особенности ИК спектров с использованием теории функционала плотности, теории возмущений Møller–Plesset. Получено, что молекула NaCl в кластерах с шестью молекулами воды находится в полудиссоциированном состоянии. Переход контактной ионной пары (CIP) в разделенную молекулами растворителя ионную пару (SSIP) в кластерах $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ исследован в работе [8] методами фотоэлектронной



спектроскопии и *ab initio* расчетов. Установлено, что структуры типа CIP доминируют при $n < 9$. При $n = 9-12$ структуры CIP и SSIP в $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ почти вырождены по энергии и могут сосуществовать в концентрированных растворах. В работе [9] методом *ab initio* молекулярной динамики установлено, что минимальный размер кластера, необходимый для стабилизации конфигурации SSIP в $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, зависит от температуры. Для $n = 6$ обе конфигурации отражаются в виде двух различных локальных минимумов на профиле свободной энергии при 100 К, тогда как SSIP нестабильна при 300 К.

Таким образом, обсуждение особенностей гидратации простых солей в научной литературе позволило установить, что солевые растворы состоят из двух типов кластеров: чистой воды и гидратированных ионов солей, а длина связи увеличивается по мере роста числа молекул воды, приходящихся на молекулу соли. Свойства растворенных ионов влияют на число молекул воды, вовлеченных в процесс гидратации. В кластерах $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ с шестью молекулами воды молекула NaCl находится в полудиссоциированном состоянии. С ростом числа молекул воды, приходящимися на одну молекулу соли, взаимодействие между ионами уменьшается, и сольватные оболочки не взаимодействуют между собой. Кроме этого установлено, что концентрация и химический состав растворенных соединений оказывают влияние на ИК полосы воды. При этом уже для $n = 4$ интерпретация спектров кластеров $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ затруднена, поскольку они могут формироваться несколькими изомерами.

Данная работа посвящена исследованию свойств кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$, а также влияния образующихся сольватных оболочек и их взаимодействия на форму полос ИК спектров (тонкую структуру, относительную интенсивность компонентов и спектральное положение) в диапазоне волновых чисел 2500–4000 cm^{-1} , отражающем валентные колебания молекул воды. Для этого в работе ИК спектры растворов алебаstra исследованы экспериментально и теоретическими методами. Экспериментальные ИК спектры получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), а теоретические исследования выполнены в рамках теории функционала плотности (ТФП).

Методы

Измерение ИК спектров воды и растворов алебаstra

Исследование инфракрасных спектров алебаstra (строительного гипса) при влажностях 0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212% и температуре 23°C выполнено методом НПВО с применением ИК Фурье спектрометра Alpha (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Германия).

Инфракрасные спектры измерены в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 cm^{-1} с использованием программного обеспечения OPUS (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Германия). Съемка инфракрасных спектров выполнена с использованием модуля Alpha-E. Режим съемки: усреднение по 50 сканам, разрешение – 2 cm^{-1} . Исследована естественная поверхность образца, размещенного на кристалле ZnSe , площадью 19.6 mm^2 .

Измерение массы дистиллированной воды и сухого алебаstra проводилось с использованием аналитических весов АВ 1200–1 (ОКБ ВЕСТА, Россия), позволяющих проводить измерения с точностью 0.001 г.

Расчет пространственного положения атомов и ИК спектров кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$

Для моделирования атомной структуры кластеров использован метод ТФП. Для расчетов электронных состояний и корреляций в кластерах растворов использован трижды «вырожденный» базисный набор Маклина–Чандлера (MC), дополненный поляризационными функциями: тремя функциями p -симметрии, двумя функциями d -симметрии, одной функцией f -симметрии и одной диффузной функцией на атомах тяжелее водорода, исключая атом кальция.

Оптимизация положения атомов и расчеты свойств кластеров выполнены с использованием пакета Firefly v.8.2.0 [10], который частично основан на исходном коде GAMESS [11]. Выбор используемого обменно-корреляционного функционала из числа предлагаемых программой Firefly v.8.2.0 основан на получении минимального значения полной энергии и лучшем согласии значений волновых чисел нормальных колебаний молекулы H_2O . В результате анализа соответствующих величин в дальнейших теоретических исследованиях использован обменно-корреляционный функционал XLYP.

Визуализация структуры кластеров выполнена с использованием программного пакета



MacMolPlt v 7.7 [12]. Учет корреляций выполнен в приближении XLYP, которое использовано в работе [13] как оптимальное при расчете спектральных характеристик в объектах, близких по атомному составу.

При реализации численной процедуры пороги сходимости электронной плотности и энергии самосогласованного поля выбраны равными 0.00001. При оптимизации пространственного положения итерации прекращались, когда изменение значений компонентов вектора градиента энергии становилось меньше 0.000003.

При такой степени оптимизации погрешность в определении волновых чисел колебательных состояний аналитическими методами обычно ниже 10 см^{-1} . Однако выбор используемого обменно-корреляционного функционала привел к необходимости использовать численные процедуры при реализации гармонического приближения при расчете волновых чисел и интенсивностей колебаний в ИК спектрах кластеров. Для улучшения точности использована возможность пакета Firefly v.8.2.0 удваивать количество расчетных точек в каждом направлении декартовых переменных (параметр NVIB), что может повысить точность расчета спектрального положения до аналитических методов. Так, для молекулы H_2O теоретические значения волновых чисел валентных и деформационных ко-

лебаний отличаются от экспериментальных менее чем на 0.3%. Переход к ангармоническому приближению изменяет величины волновых чисел менее чем на 0.2%, интенсивности – менее чем на 10%. Переход от гармонического приближения к ангармоническому приближению при расчете волновых чисел и интенсивностей колебаний в молекуле CaSO_4 приводит к изменению величин соответственно на 1 и 5%.

Экспериментальные ширины полос, оцененные по обзорному спектру алебаstra (рис. 1), близки к 20 см^{-1} . Таким образом, результаты расчетов компонентов спектров, отличающихся по волновому числу от эксперимента не более чем на 30 см^{-1} , можно использовать для интерпретации физических процессов.

Построение формы валентных полос воды в спектрах, увлажненных образцов алебаstra

При построении формы полосы валентных колебаний молекул воды в образцах алебаstra разной влажности предположено, что отдельные колебательные состояния проявляются в ИК спектрах в виде линий, имеющих гауссову форму. Форма валентных полос воды получена суммированием гауссовых кривых, имеющих соответствующие полосам волновые числа.

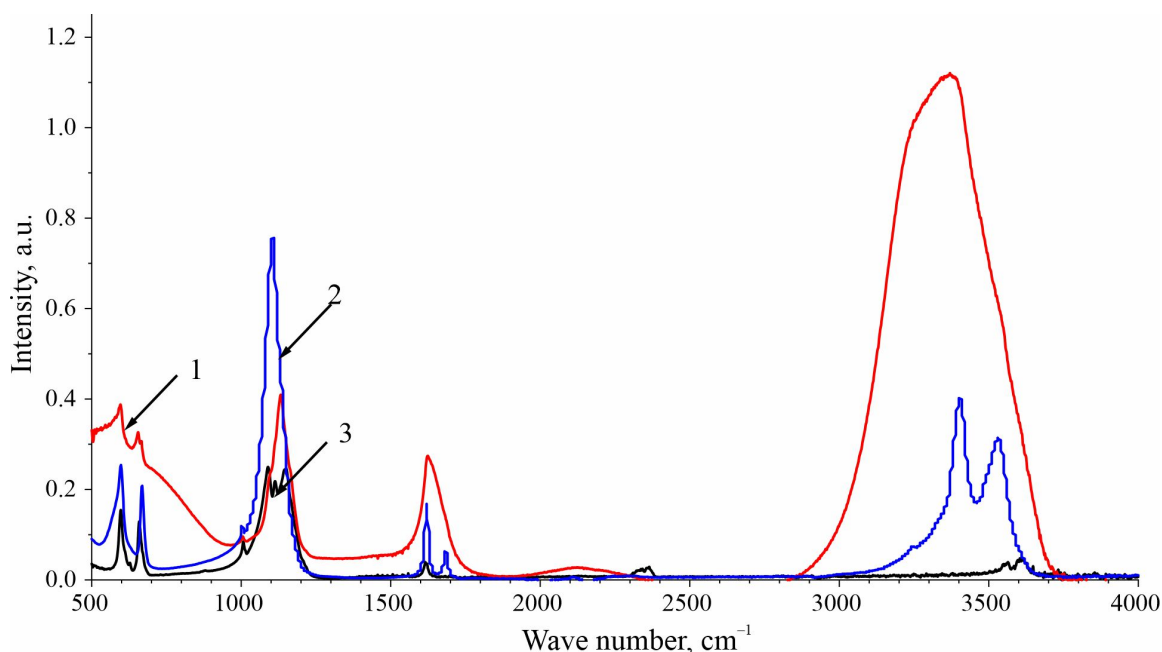


Рис. 1. Обзорные ИК спектры: 1 – алебастр с влажностью 106% (красная линия), 2 – гипс ([14], RRUFF ID:R040029.1, синяя линия), 3 – сухой алебастр (черная линия) (цвет онлайн)

Fig. 1. Overview IR spectra: 1 – alabaster with moisture 106% (red line), 2 – gypsum ([14], RRUFF ID:R040029.1, blue line), 3 – dry alabaster (black line) (color online)



Материалы

В качестве образцов для спектральных исследований использован сухой строительный гипс (алебастр, CaSO₄(H₂O)_n), обзорный ИК спектр которого приведен на рис. 1 совместно со спектрами кристаллического гипса ([14], RRUFF ID:R040029.1) и алебаstra с влажностью 106% ($n = 8$). Спектральные положения характерных областей спектров этих образцов, а также спектра молекулы воды приведены в табл. 1.

Анализ волновых чисел полос в диапазоне 3000 – 4000 см⁻¹ позволяет отметить, что в спектре алебаstra наблюдаются полосы с волновыми числами, превышающими 3600 см⁻¹ (табл. 1, строка 1), в то время как у влажного алебаstra и кристаллического гипса спектральное положение полос и элементов их тонкой структуры ограничены этим значением сверху (табл. 1, строки 2, 3).

Волновые числа полос отдельных молекул воды, измеренные экспериментальными методами, приведены в табл. 1, строка 4. Сравнение приведенных в табл. 1 волновых чисел ν_3 позволяет отметить, что рост числа молекул воды, приходящихся на одну молекулу CaSO₄ (табл. 1, строки 1, 2), приводит к сдвигу полосы ν_3 колебаний в сторону меньших значений волновых чисел. В связи с этим можно предположить, что число молекул воды в высушенном алебастре CaSO₄(H₂O)_n меньше, чем в кристаллическом гипсе (табл. 1, строки 1, 3), где это число равно двум. Сравнение данных (табл. 1, строки 1, 4) позволяет отметить близость волновых чисел полосы ν_3 колебаний в спектрах высушенного алебаstra и изолированной молекулы воды. Это может быть связано со слабым взаимодействием молекул CaSO₄ и H₂O в алебастре.

Оптимизация положения атомов в кластерах CaSO₄(H₂O)_n

Для интерпретации спектральных положений полос алебаstra рассчитаны волновые числа колебательных состояний молекулы воды и кластеров CaSO₄(H₂O)_n с $n = 2, 1$ и 0.5. Результаты расчета представлены в табл. 2. Оптимизированные положения атомов в различных структурных модификациях кластеров CaSO₄(H₂O)_n показаны в последнем столбце таблицы.

Структуры кластеров с $n = 2$ представлены в табл. 2 под номерами 2–4. Кластер 2 характеризуется тем, что кислороды двух молекул воды в основном взаимодействуют с атомом кальция. Это приводит к потере одной из молекул воды иона водорода, который перемещается к группе SO₄ и взаимодействует с серой и одним из четырех атомов кислорода. Кластер 3 характеризуется взаимодействием двух молекул воды между собой и образованием связей как с атомом кальция, так и атомами серы и кислорода группы SO₄. Кластер 4 отличается от кластера 3 увеличенным расстоянием между молекулами воды до значительного, при которых между ними рвутся химические связи.

Структуры кластеров с $n = 1$ представлены в табл. 2 под номерами 5–7. В кластере 5 кислород молекулы воды взаимодействует с атомом кальция, а один из водородов – с атомами серы и кислорода группы SO₄. В кластере 6 кислород молекулы воды взаимодействует с атомом кальция, а один из водородов – только с атомом кислорода группы SO₄. В кластере 7 молекула воды теряет один атом водорода. Кислород молекулы воды взаимодействует с атомом кальция, а потерянный водород взаимодействует с двумя атомами кислорода группы SO₄.

Таблица 1 / Table 1

Спектральные положения наиболее интенсивных максимумов поглощения полос воды
Spectral positions of the most intense absorption maxima of water bands

№ / No.	Образец / Sample	Источник / Source	ν_2^* , см ⁻¹	X, см ⁻¹	ν_1^* , см ⁻¹	ν_3^* , см ⁻¹
1	Алебастр, сухой / Alabaster, dry	Наст. работа / This work	1616	2367 2130	3607 3557	3735
2	Алебастр с влажностью 106% / Alabaster with a moisture of 106%	Наст. работа / This work	1623		3239	3370
3	Гипс, RRUFF ID:R040029.1 / Gypsum, RRUFF ID:R040029.1	[14]	1620 1685		3400	3540
4	H ₂ O	[15, 16]	1594.59		3656.65	3755.79

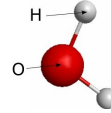
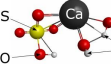
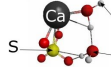

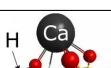
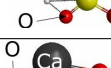
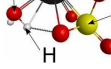
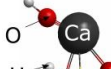
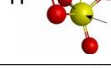
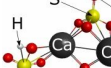
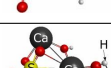
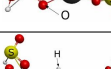
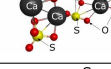
* Для идентификации использованы нормальные колебания молекулы воды.

* The normal vibrations of the water molecule are used for identification.



Таблица 2 / Table 2

Теоретические волновые числа наиболее интенсивных максимумов полос воды
Theoretical wave numbers of the most intense maxima of the water bands

№ / No.	Образец / Sample	Полная энергия, ат.ед. / Total energy, a.u.	ν_2^* , cm^{-1}	X , cm^{-1}	ν_1^* , cm^{-1}	ν_3^* , cm^{-1}	Оптимизированная структура / Optimized structure**
1	H ₂ O	-76.501	1598		3665	3766	
2	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-1530.394	1550 1362	2646	3195	3766 3742	
3	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-1529.993	1610 1616	2432 1969	3690	3742	
4	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	-1530.390	1590 1637	2029	2988	3758 3742	
5	CaSO ₄ (H ₂ O) ₁	-1453.847	1752		-	3750	
6	CaSO ₄ (H ₂ O) ₁	-1453.842	1607		2745	3728	
7	CaSO ₄ (H ₂ O) ₁	-1453.854			3113	3830	
8	2(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-2756.024			3700	3820	
9	2(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-2831.663			3580	3722 3693	
10	4(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-5512.100			3665.55	3695.24 3750.14 3764.60	
11	4(CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.5})	-5512.220			3458 3650	3713 3767	
12	2(CaSO ₄ (H ₂ O) ₂)	-3060.905	1677 1638 1613	2713 3148	3521 3597 3631	3703 3752 3753	
13	2(CaSO ₄ (H ₂ O) ₂)	-3060.895	1664 1664 1612	3324 3147 3003	3643 3572	3748 3715 3704	

* Для идентификации использованы нормальные колебания молекулы воды.

** Для обозначения атомов использованы следующие символы: ● – O, ● – H, ● – Ca, ● – S.

* The normal vibrations of the water molecule are used for identification.

** The following symbols are used to designate the atoms: ● – O, ● – H, ● – Ca, ● – S.



Структуры кластеров с $n = 0.5$ представлены в табл. 2 под номерами 8–9. Видно, что молекула воды теряет один атом водорода. Атомы водорода располагаются вблизи атомов кислорода, связывающих атомы кальция и формирующих окружение серы. Кластер 9 отличается от кластера 8 дополнительным атомом водорода, моделирующим взаимодействие между соседними кластерами в образце.

Выбор оптимального кластера для расчета свойств алебастра

Во введении отмечено, что возможная изомерия существенно осложняет выделение оптимального кластера из числа возможных. При малом числе атомов в кластере (и, следовательно, малом количестве возможных изомеров) в качестве критерия выбора оптимального кластера может служить минимальное значение полной энергии. Для кластеров с большим числом атомов этот критерий применяется к изначально выбранному изомеру. Выбор изомера осуществляется заданием нулевых приближений координат атомов в кластере перед началом процедуры оптимизации геометрии. В этом случае выбор теоретического спектра кластера той или иной изомерии для

сравнения с экспериментом значительно менее формализован.

Как видно из табл. 2, разброс волновых чисел для полосы ν_3 в спектрах рассмотренных кластеров лежит в пределах $3550\text{--}3820\text{ см}^{-1}$. На рис. 2 спектральное положение и относительные интенсивности полос валентных колебаний воды, рассчитанные для кластеров из табл. 2 сопоставлены с экспериментом. Наблюдаемое согласие теории и эксперимента позволяет отметить, что наиболее интенсивные полосы интерпретируются наличием в материале кластеров алебастра разного размера: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5} + 0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$ и кластера кристаллического гипса: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$.

Экспериментальные исследования ИК полос при увлажнении алебастра

Получены экспериментальные спектры алебастра с влажностями 0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212%. Соответствующие образцы получены добавлением к сухому алебастру дистиллированной воды из расчета на одну молекулярную структуру кластера $\text{CaSO}_4 + 0.5\text{H}_2\text{O}$, соответственно 0, 2, 8, 10, 12, 14 и 16 молекул H_2O . Расчет влажности (W)

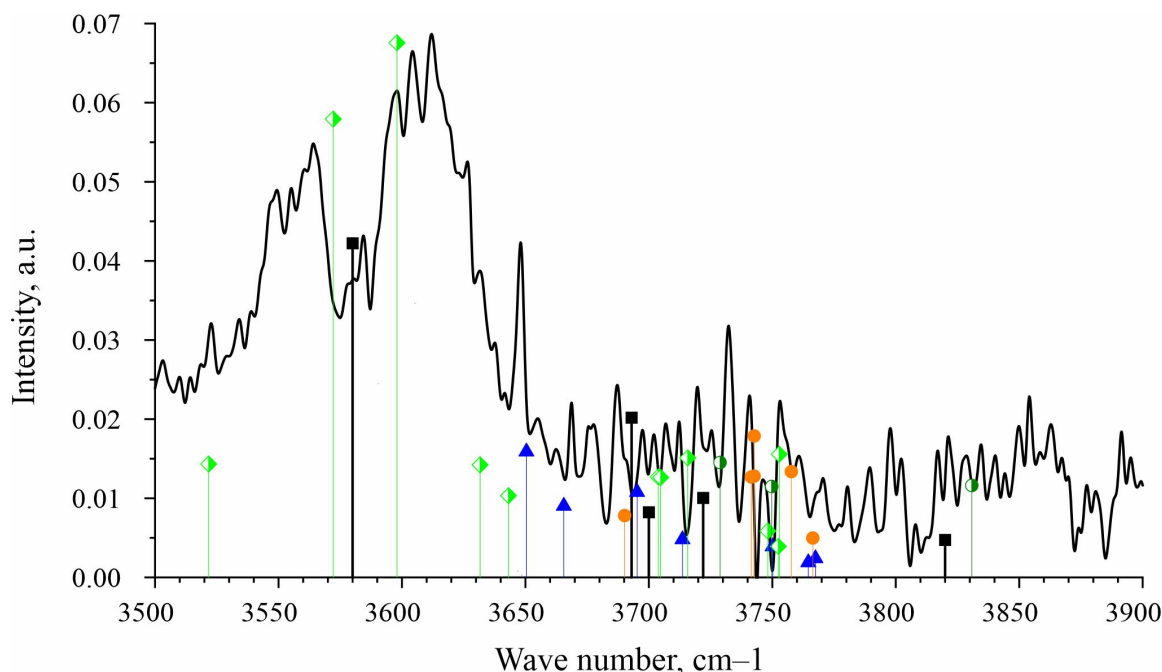


Рис. 2. Фрагмент спектра сухого алебастра (сплошная черная линия). Черные отрезки (■) – кластеры 8 и 9, синие отрезки (▲) – кластеры 10 и 11, зеленые отрезки (◆) – кластеры 12 и 13, оливковые отрезки (◐) – кластеры 5–7, оранжевые отрезки (●) – кластеры 2–4 (цвет онлайн)

Fig. 2. Fragment of the spectrum of dry alabaster (solid black line). Black segments (■) are clusters 8 and 9, blue segments (▲) are clusters 10 and 11, green segments (◆) are clusters 12 and 13, olive segments (◐) are clusters 5–7, and orange segments (●) are clusters 2–4 (color online)



выполнен по формуле

$$W = \frac{nm_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{CaSO}_4}}, \quad (1)$$

где m_{CaSO_4} – масса CaSO_4 , n – число молекул воды массой $m_{\text{H}_2\text{O}}$.

Из [17] известно, что полоса деформационных колебаний ν_2 достаточно стабильна по отношению к широкому перечню внешних факторов и поэтому подходит для нормировки спектров при анализе относительных интенсивностей полос. Исходя из этого, спектры образцов нормированы так, что полосы деформационных колебаний молекул воды имеют одинаковую интенсивность, как показано на рис. 3. На рис. 4–6 представлены другие наиболее интенсивные полосы колебаний в спектрах увлажненных образцов алебастра для разных диапазонов волновых чисел после нормировки по интенсивности полосы ν_2 .

На рис. 3–6 видно, что процесс увлажнения алебастра сопровождается изменением тонкой структуры, формы и спектрального положения полос ИК спектров исследованных образцов.

Теоретические исследования сольватных оболочек

Данный раздел посвящен расчету оптимального пространственного положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ при $1 < n < 16$. В качестве критерия оптимизации использовано достижение минимума полной энергии кластера. На рис. 7 приведено пространственное расположение атомов в кластерах с $n = 6$ и 16 .

Результаты расчета полной энергии кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ в зависимости от числа молекул воды в кластере приведены на рис. 8 (красные кружки). Аппроксимирующая эти результаты прямая (формула (2)) также приведена на этом рисунке. Для исследования изменения характера взаимодействия атомов внутри группы CaSO_4 при гидратации были рассчитаны полные энергии этой группы при фиксированных положениях атомов, полученных при оптимизации геометрии кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$. Рассчитанные энергии взаимодействия внутри группы CaSO_4 приведены на рис. 8 черными квадратами относительно значения полной энергии изолированной молекулы CaSO_4 (-1377.2892 ат.ед.). Для аппроксимации результатов расчета использована экспоненциальная

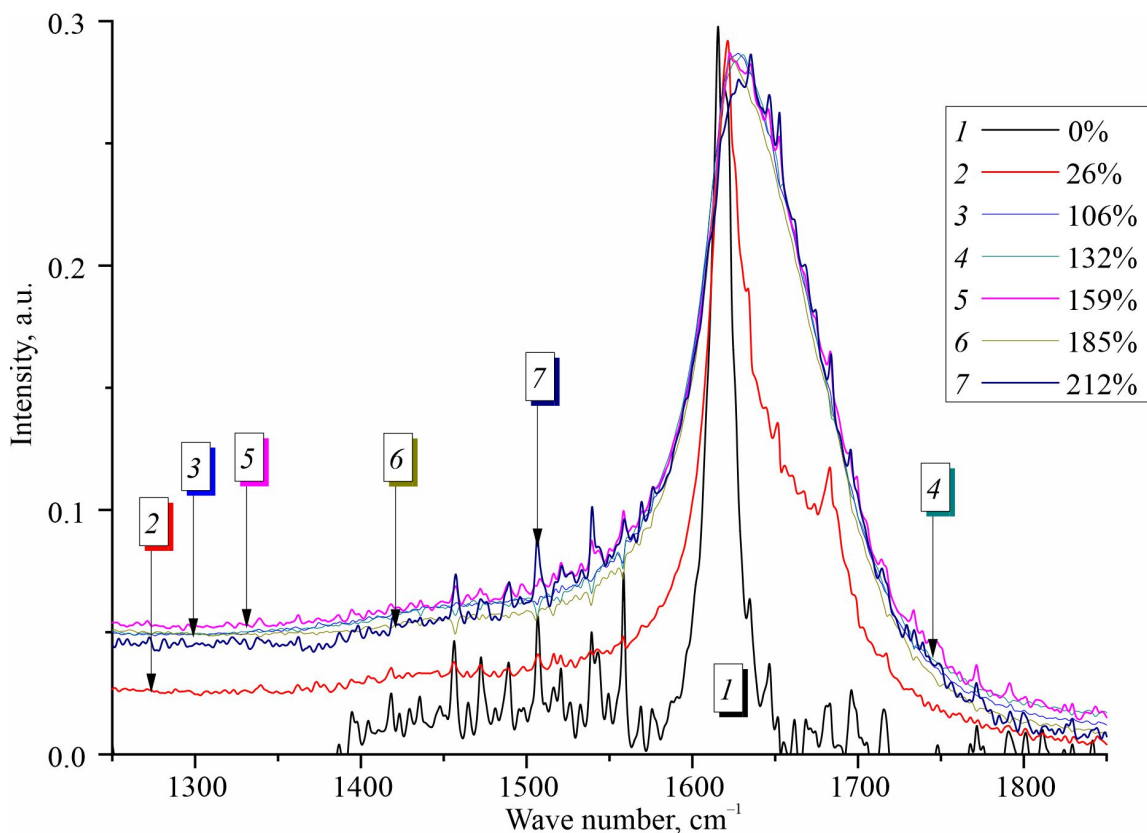


Рис. 3. Полосы деформационных колебаний H_2O после нормировки для образцов алебастра различной влажности (цвет онлайн)

Fig. 3. Strain bands of H_2O after normalization for alabaster samples of different moisture content (color online)

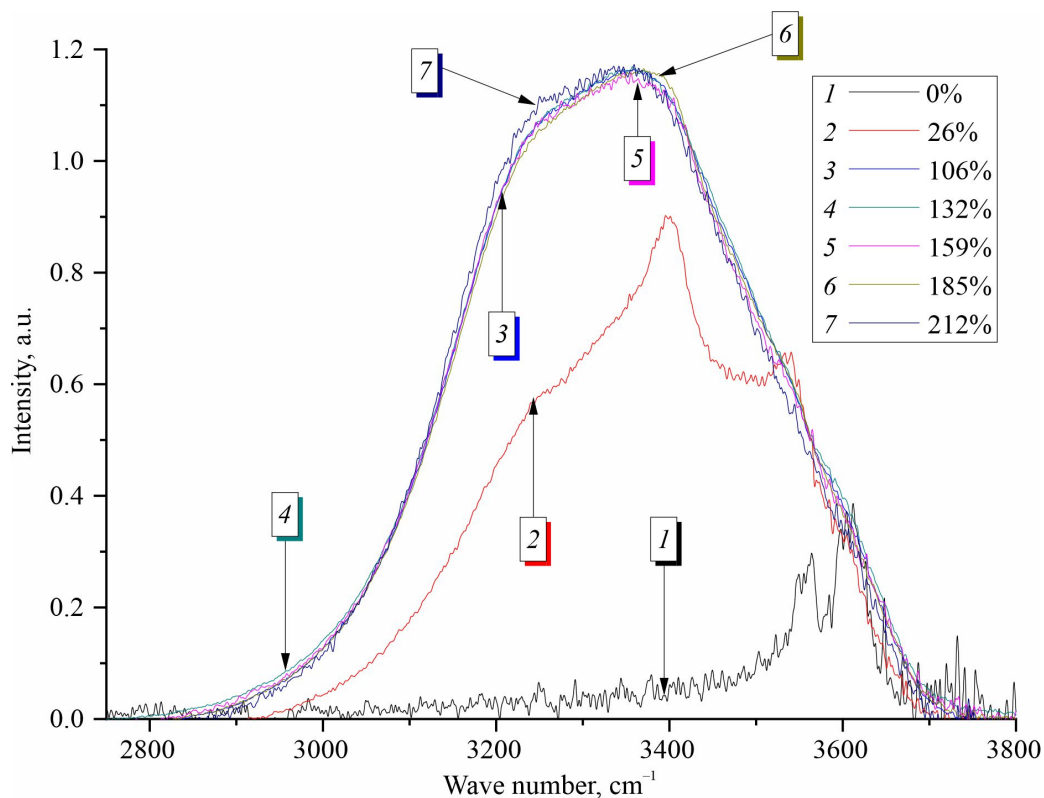


Рис. 4. Полосы валентных колебаний H₂O для образцов алебаstra различной влажности (цвет онлайн)
 Fig. 4. H₂O valence bands for alabaster samples of different moisture content (color online)

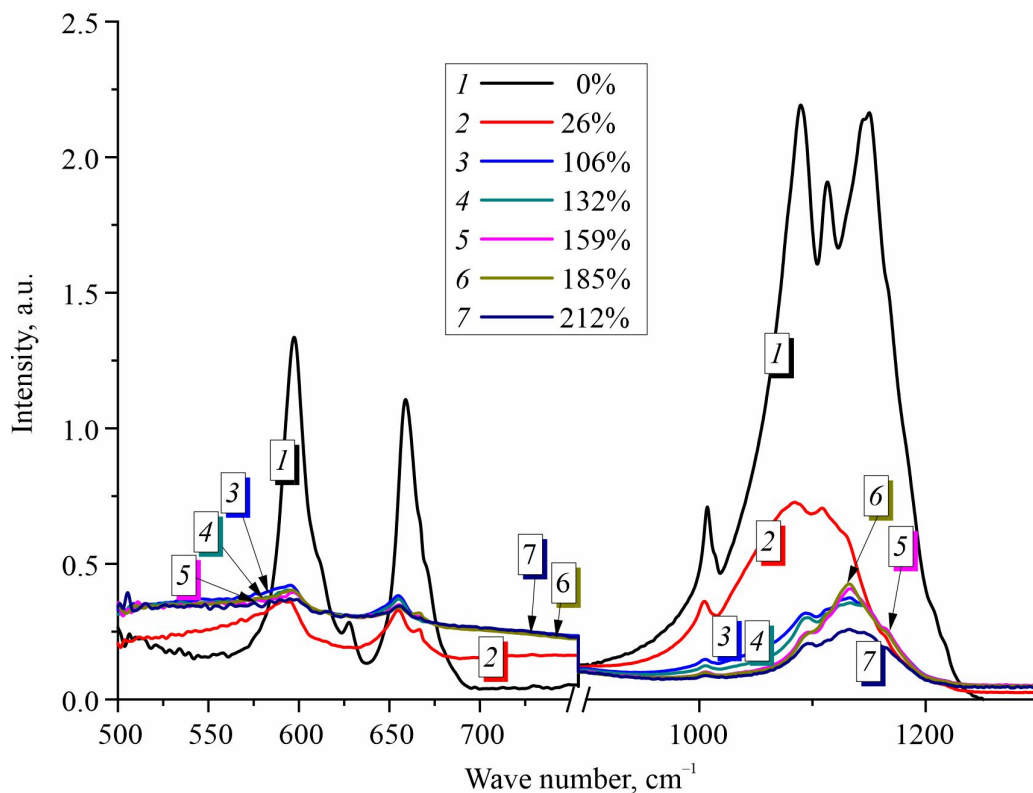


Рис. 5. Тонкая структура, форма и спектральное положение полос для образцов алебаstra различной влажности (цвет онлайн)
 Fig. 5. Fine structure, shape and spectral position of bands for alabaster samples of different moisture (color online)

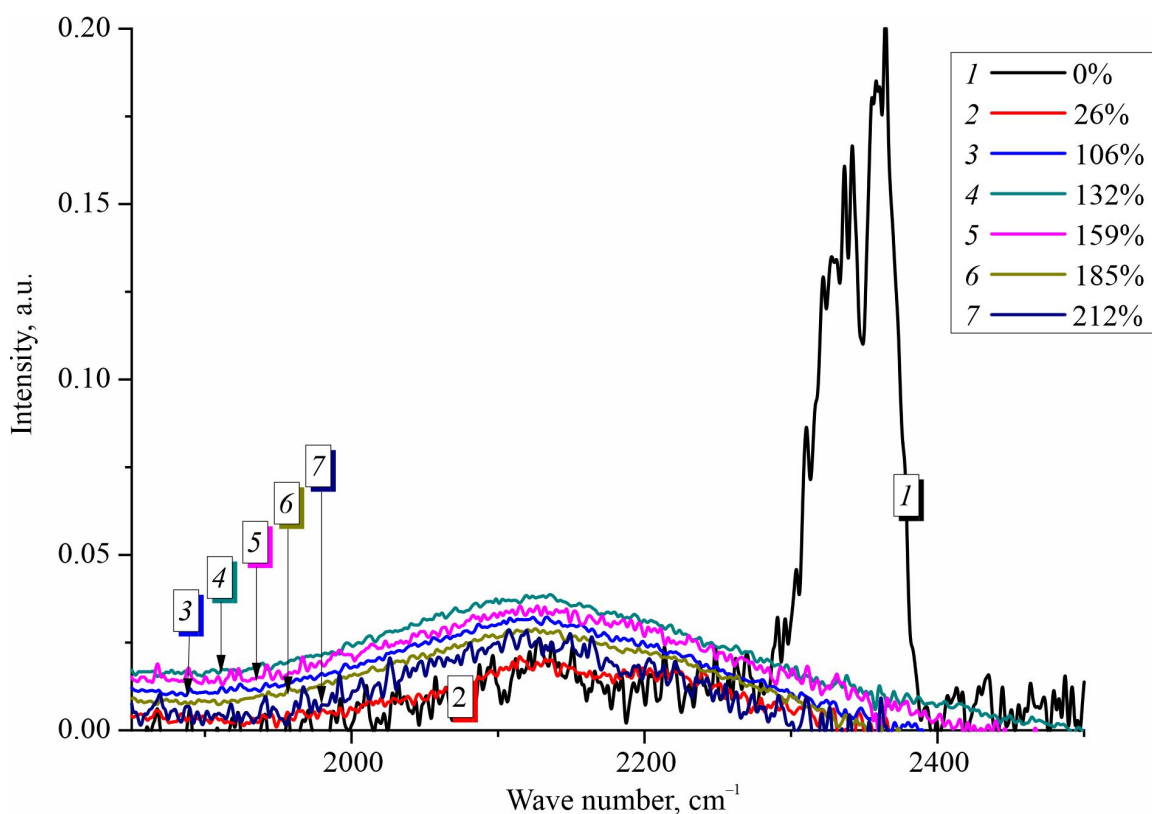


Рис. 6. Формирование либрационной полосы H₂O в спектрах, увлажненных образцов алебаstra при росте влажности (цвет онлайн)

Fig. 6. Formation of the H₂O librational band in the spectra of moistened alabaster samples with increasing moisture (color online)

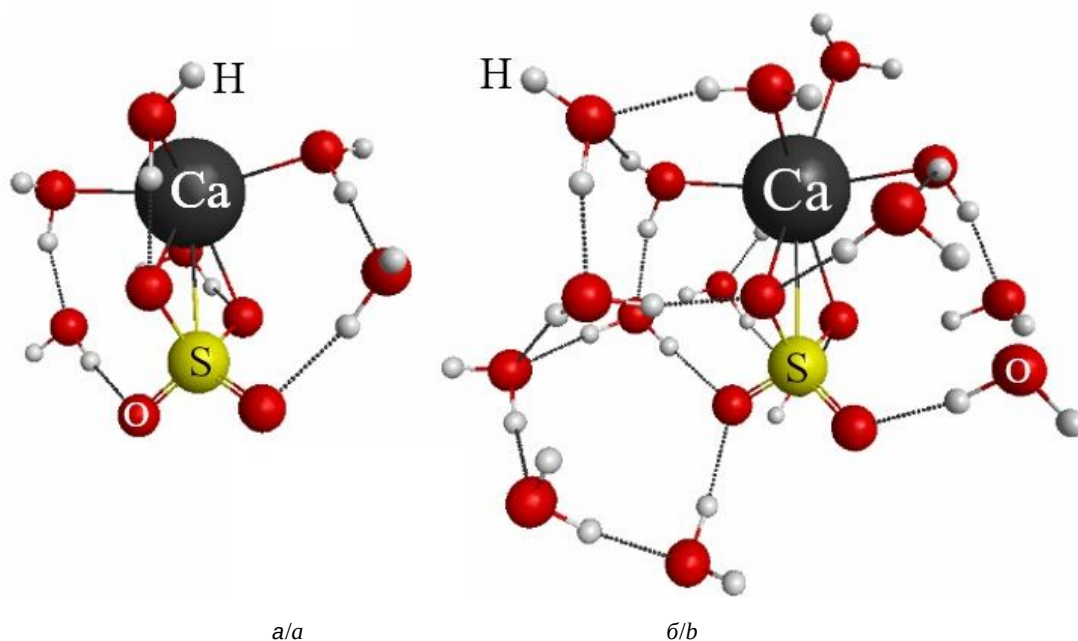


Рис. 7. Оптимизированные пространственные расположения атомов в кластерах CaSO₄(H₂O)₆ (а) и CaSO₄(H₂O)₁₆ (б) (цвет онлайн)

Fig. 7. Optimized spatial arrangements of atoms in the CaSO₄(H₂O)₆ (a) and CaSO₄(H₂O)₁₆ (b) clusters (color online)

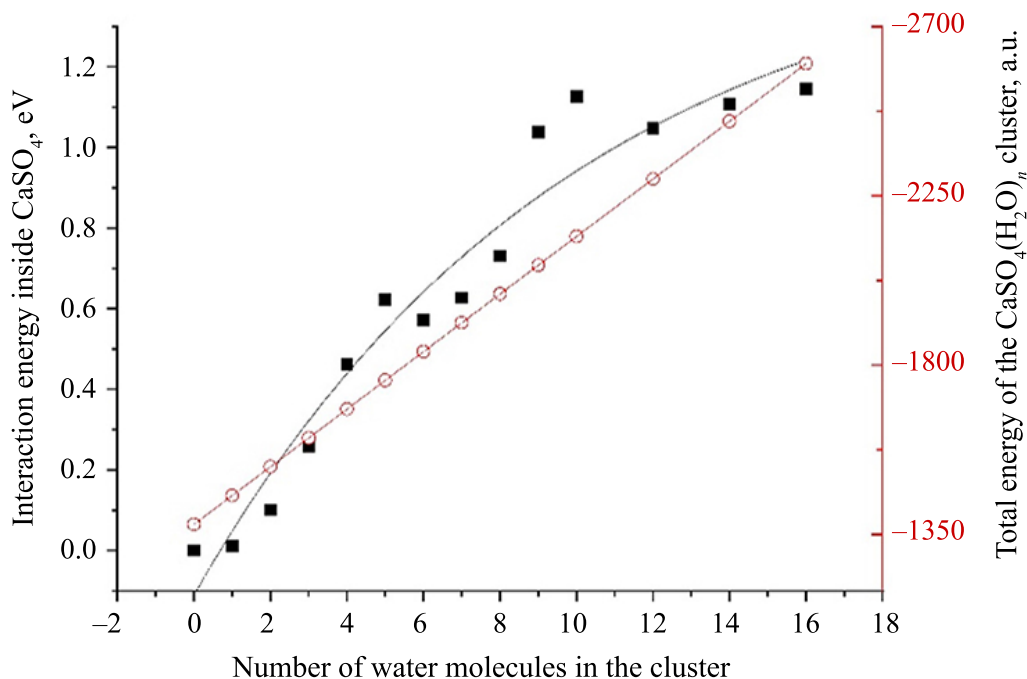


Рис. 8. Полные энергии кластеров CaSO₄(H₂O)_n (красный цвет) и энергии взаимодействия внутри группы атомов CaSO₄ (черный цвет) относительно энергии их взаимодействия в изолированной молекуле CaSO₄. Сплошными линиями соответствующего цвета приведены результаты расчета по формулам (2) и (3) соответственно (цвет онлайн)

Fig. 8. Total energies of CaSO₄(H₂O)_n clusters (red color) and interaction energies within a group of CaSO₄ atoms (black color) relative to the energy of their interaction in an isolated CaSO₄ molecule. The solid lines of corresponding color show the results of calculations by formulas (2) and (3), respectively (color online)

зависимость (формула (3)), приведенная на рисунке черным цветом:

$$E = -46.524n - 1377.217, \quad (2)$$

$$\Delta E = -1.658 \exp\left(-\frac{n}{9.929}\right) + 1.548. \quad (3)$$

Выбор экспоненциальной зависимости для аппроксимации объясняется нелинейной зависимостью ΔE от n , которая стремится к стабилизации с ростом n . Формула (3) обеспечивает коэффициент детерминации, равный 0.939, что по шкале Чеддока соответствует силе связи между расчетными значениями ΔE и аппроксимацией как «весьма высокая».

Обсуждение полученных результатов

Влияние влажности на форму полос ИК спектра

Экспериментально исследованные ИК полосы образцов разной влажности приведены на рис. 3–6.

На рис. 3 видно, что увеличение влажности образцов практически не приводит к сдвигу полосы деформационных колебаний молекул воды, но существенно нелинейно влияет на ее интегральную интенсивность. Это влияние формируется

в диапазоне влажностей 0% – 100% и сводится к увеличению относительно интенсивности компонент в диапазоне волновых чисел 1650 – 1750 см⁻¹. В диапазоне влажностей 100% – 200% изменение формы полосы минимально.

На рис. 4 приведены полосы, связанные с валентными колебаниями молекул воды в образцах разной влажности. Как видно, увеличение влажности образцов приводит к росту интегральной интенсивности полосы, что связано с ростом относительной концентрации молекул воды. Этот эффект наиболее ярко можно наблюдать в диапазоне влажностей 0% – 100%. При росте влажности в этом диапазоне наблюдается рост относительной интенсивности полосы за счет роста интенсивности компонент с волновыми числами в диапазоне 3000–3500 см⁻¹. Дальнейшее увеличение влажности не приводит к заметным спектральным эффектам.

Использованный способ нормировки для сравнения спектров приводит к большой интенсивности полос алебаstra в спектрах образцов с влажностью, близкой к нулю (см. рис. 5, 6).

Диапазоны волновых чисел (Δk) экспериментальных полос CaSO₄(H₂O)_n (см. рис. 5) приве-



дены в табл. 3 совместно с результатами расчета волновых чисел колебаний для $n = 0, 5$ и 16 . Буквами А–Е обозначены моды колебаний, приведенные на рис. 9 и определяющие основные элементы структуры полос.

Фрагмент ИК спектра, приведенный на рис. 6, демонстрирует формирование малоинтенсивной полосы, которая в работе [18] интерпретирована обертонами либрационной моды ($3\nu_L$) или изгибно-либрационной модой ($\nu_L + \nu_2$). На рис. 6 видно, что либрационная полоса формируется уже при влажности, близкой к нулю. С ростом влажности интенсивность либрационной полосы возрастает до значения, характерного жидкой фазе воды.

Контроль влажности образцов алебастра

Влияние влажности на спектральные особенности образцов проиллюстрируем на примере интенсивности измеренной полосы, имеющей волновое число 1006 см^{-1} в сухом состоянии. Зависимость формы полосы от влажности приведена на рис. 10.

Видно, что рост влажности алебастра приводит к уменьшению пиковой интенсивности полосы с волновым числом 1006 см^{-1} , в случае когда

спектры нормированы на интенсивность полосы деформационных колебаний H_2O (см. рис. 3).

Это позволит связать влажность образца (W) с интенсивностью максимума полосы (I) и интенсивностью фона (I_0) эмпирическим соотношением

$$W = \frac{5}{I - I_0}, \tag{4}$$

где $I_0 = 0.067$ пр.ед. и I определяются по данным, приведенным на рис. 10.

Влажности образцов, рассчитанные по эмпирической формуле (4), приведены на рис. 11 кружками красного цвета. На этом же рисунке красным цветом приведена прямая, аппроксимирующая расчетные значения влажности (4) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.87658$. Уравнение этой прямой имеет вид:

$$W = -13.8822 + 0.985 \cdot (I - I_0). \tag{5}$$

Черными прямоугольниками на рис. 11 показаны влажности (см. формулу (1)), ИК спектры которых были исследованы. Вертикальные отрезки показывают разброс влажностей величиной 20%. На рис. 11 видно, что аппроксимирующая прямая передает влажность образцов с точностью

Таблица 3 / Table 3

Моды колебаний ИК спектров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ в диапазоне волновых чисел $550\text{--}1200\text{ см}^{-1}$
Oscillation modes of the IR spectra of $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ in the wave number range $550\text{--}1200\text{ см}^{-1}$

$\Delta k, \text{ см}^{-1}$	Мода колебаний / Mode oscillations	$n = 0$	$n = 5$	$n = 16$
550–640	A	611	550, 555, 582	552, 559, 579, 581, 589, 596, 605, 607, 617, 625
	B	635		
640–675	C	719	707	644, 663, 667, 671
1000–1100	D	1053	1048	1013, 1016, 1063, 1072
1100–1200	E	1184	1175	1103

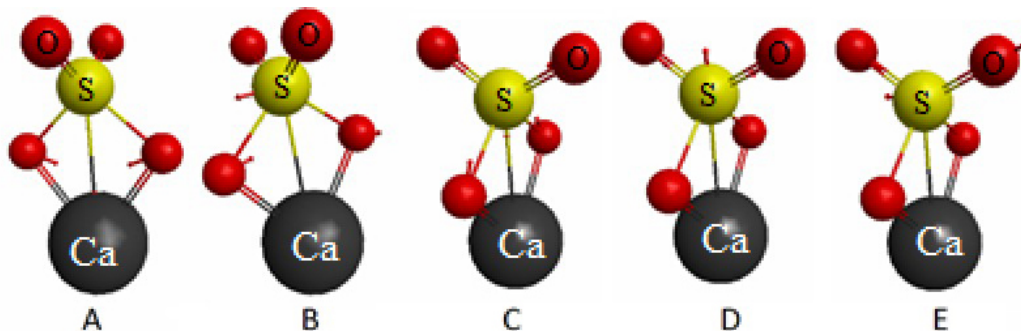


Рис. 9. Моды колебаний CaSO_4 , формирующие структуру ИК спектра алебастра в диапазоне волновых чисел $550\text{--}1200\text{ см}^{-1}$: А – деформационные колебания, В–Е – валентные колебания (цвет онлайн)

Fig. 9. Modes of CaSO_4 vibrations that form the fine structure of the IR spectrum of alabaster in the wave number range $550\text{--}1200\text{ см}^{-1}$: А – strain vibrations, В–Е – valence vibration (color online)

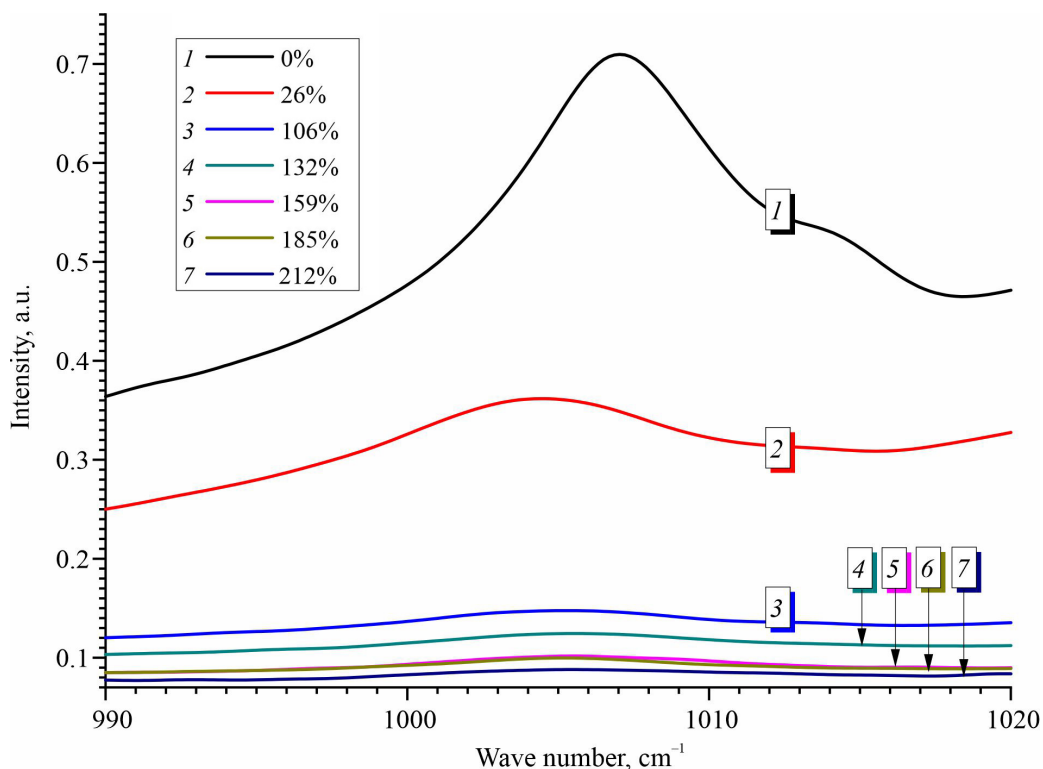


Рис. 10. Форма и спектральное положение полосы алебастра с волновым числом 1006 cm^{-1} в зависимости от влажности образца (цвет онлайн)

Fig. 10. Shape and spectral position of the alabaster band with a wave number of 1006 cm^{-1} depending on sample moisture (color online)

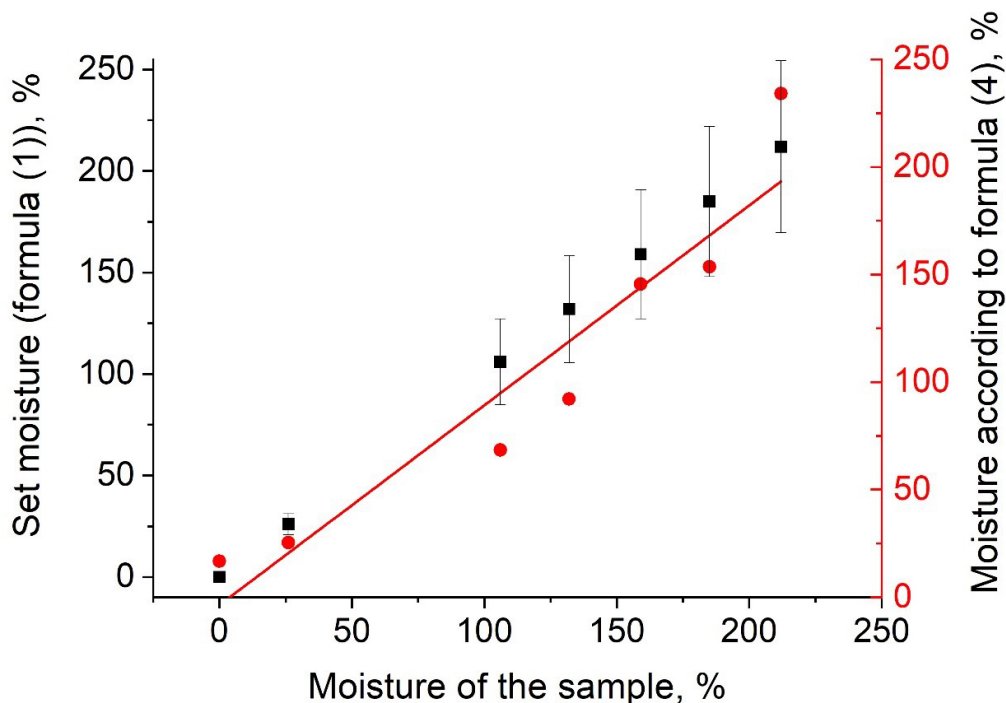


Рис. 11. Тарировка интенсивности полосы с волновым числом 1006 cm^{-1} на определение влажности алебастра методом ИК спектроскопии (формула (4)). Вертикальными отрезками показаны погрешности 20% (цвет онлайн)

Fig. 11. Adjustment of the band intensity with a wave number of 1006 cm^{-1} to determine the moisture content of alabaster by infrared spectroscopy (formula (4)). The vertical bars show the errors of 20% (color online)



в среднем порядка 20%, причем точность с ростом влажности возрастает.

Для повышения точности расчетов при малых влажностях можно использовать иной спектроскопический признак, например интенсивность полосы валентных колебаний H_2O в сочетании со своими выражениями типа (см. формулы (5)–(6)).

Взаимодействие сольватных оболочек

Согласно современным представлениям наличие водородных связей между молекулами воды и молекулярными включениями (в данной работе CaSO_4) приводит к возникновению водных кластеров. Оптимизация положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ позволяет исследовать особенности образования сольватных оболочек при гидратации алебаstra, исследовать взаимодействие сольватных оболочек и определить межатомные Ca-S расстояния.

На рис. 8 видно, что с ростом числа молекул воды n в кластере значение полной энергии взаимодействия атомов внутри группы CaSO_4 сначала резко возрастает, а начиная с $n = 8-9$, стремится к стабилизации. В то же время полная энергия всего кластера с ростом n продолжает линейно возрастать. Это можно трактовать как завершение формирования ближней структуры сольватных оболочек при наличии 8–9 молекул воды на одну молекулу CaSO_4 . Дальнейшее увеличение числа молекул воды приводит к формированию дальней пространственной структуры сольватных оболочек, как показано на рис. 7. Более удаленные молекулы воды меньше влияют на электронную и пространственную структуру фрагмента CaSO_4 кластера $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$. Нарушение монотонного характера зависимости изменения энергии фрагмента CaSO_4 от числа молекул (см. рис. 8) может быть связано с изомерией кластеров.

Сольватные оболочки, образующиеся при добавлении в кластер $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ менее 16 молекул воды, заметно взаимодействуют между собой, поскольку, как видно на рис. 7, при этом не рвутся химические связи в молекуле CaSO_4 . Расчет энергии диссоциации CaSO_4 с образованием Ca и SO_4 приводит к значению 6.23 эВ, что значительно больше энергии замороженной конфигурации фрагмента CaSO_4 из кластера $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}$, равной 1.14 эВ. В связи с этим можно предположить, что при влажности, превышающей 200%, в образце будут отсутствовать невзаимодействующие сольватные оболочки.

Результаты расчета изменения межатомного расстояния Ca-S при гидратации представлены

на рис. 12 черными квадратами. Черной линией приведена аппроксимация межъядерных расстояний Ca-S формулой

$$\Delta R = -0.444 \exp\left(-\frac{n}{8} \cdot 449\right) + 0.417. \quad (6)$$

Сравнение коэффициентов в показателях степеней экспонент формул (3) и (6) свидетельствует о том, что энергия взаимодействия в фрагменте CaSO_4 стремится к насыщению медленнее, чем расстояние между атомами Ca-S . Это может объясняться дополнительной атомной перестройкой атомов подсистемы SO_4 и связанной с этим перестройкой электронных оболочек.

Спектральное проявление гидратации можно продемонстрировать корреляцией между изменением межатомного Ca-S расстояния $\Delta R(W)$, шириной $\gamma(W)$, интенсивностью $I(W)$ полос образцов алебаstra с влажностями W и волновыми числами в диапазоне 990–1020 cm^{-1} . Эти полосы представлены на рис. 5 и 10. На рис. 12 синим и красным цветами обозначены результаты расчетов по формулам

$$\Delta R = \frac{80}{\gamma} = 0.62, \quad (7)$$

$$\Delta R = (I(W) - 1615.5) \cdot 0.018. \quad (8)$$

Корреляционные коэффициенты по Пирсону между результатами ΔR , рассчитанными методами квантовой химии и по формулам (7), (8), составили по шкале Чеддока 0.943 (сильная) и 0.897 (высокая) соответственно. На рис. 12 видно, что $n = 9$ можно считать началом процесса образования взаимодействующих сольватных оболочек. Немонотонное поведение энергии кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n > 4$, возможно, связано с изомерией.

Валентные полосы воды в спектрах увлажненных образцов алебаstra

Спектральный способ исследования структуры кластеров $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ и увлажненных образцов алебаstra во многом связан с изучением полосы в диапазоне волновых чисел 2500–4000 cm^{-1} , где проявляются валентные моды колебаний воды. Интерес к этой области спектра связан с тем, что спектральное распределение сил осцилляторов валентных мод колебаний чувствительно к уровню взаимодействия молекулы с их окружением [18] и определяется водородными связями (см. рис. 7).

На рис. 13 представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований

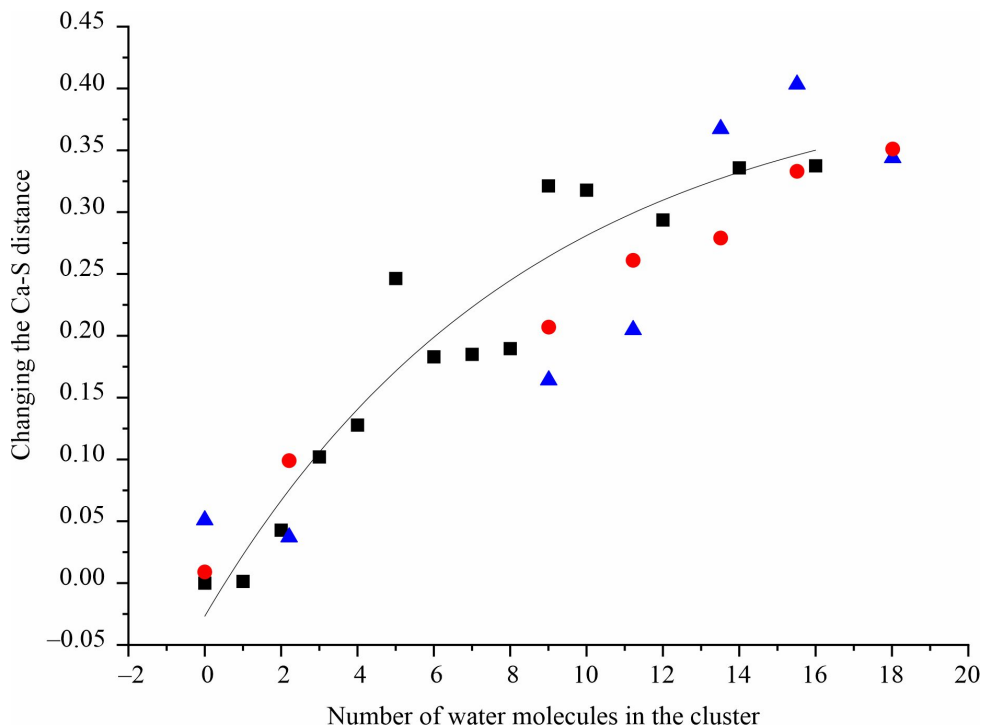


Рис. 12. Изменение Ca–S расстояния (а. е.) при гидратации алебастра (■). Сплошной линией показаны результаты расчета по формуле (6). Синим (▲) и красным (●) цветами обозначены результаты расчетов по формулам (7) и (8) соответственно (цвет онлайн)

Fig. 12. Change of Ca–S distance (a.u.) during alabaster hydration (■). The solid line shows the results of calculations by formula (6). Blue (▲) and red (●) colors indicate the results of calculations by formula (7) and (8), respectively (color online)

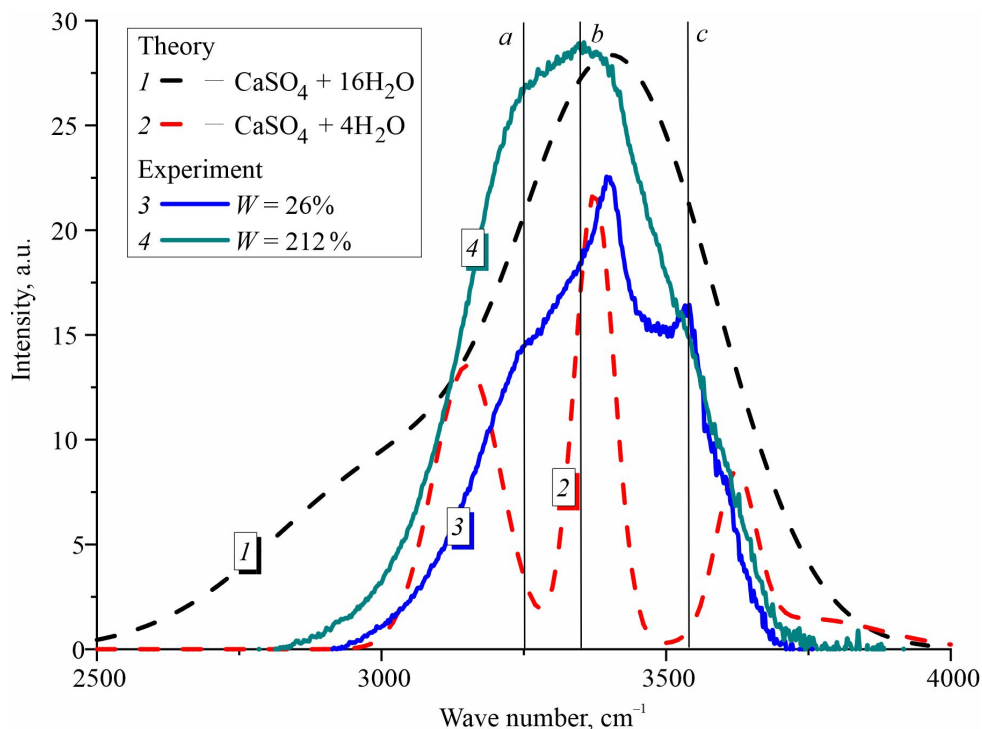


Рис. 13. Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (штриховые линии) полосы валентных колебаний воды. Положение наиболее контрастных максимумов (a–c) в экспериментальных полосах показано вертикальными линиями (цвет онлайн)

Fig. 13. Experimental (solid lines) and theoretical (dashed lines) bands of the valence vibrations of water. The positions of the most contrasting maxima (a–c) in the experimental bands are shown by vertical lines (color online)



формы полосы валентных колебаний молекул воды в образцах алебаstra разной влажности. Форма теоретической полосы получена суммированием гауссовых кривых, представляющих отдельные колебательные линии и имеющие соответствующие интенсивности и ширины. Видно, что при повышении влажности образцов в экспериментальных полосах положение наиболее контрастных максимумов (см. рис. 13, линии а–с) практически не меняется, в то время как ширина и интенсивность возрастают.

Из сравнения теоретических и экспериментальных спектров видно, что спектральная протяженность теоретических полос превышает экспериментальную. При этом теория хорошо передает спектральное положение особенности (см. рис. 13, линия б). Для передачи относительной интенсивности компонент экспериментального спектра при влажности 26% при расчетах формы использованы разные ширины линий. Для компонент с волновыми числами 3150 см^{-1} и 3708 см^{-1} использована ширина 60 см^{-1} , для компонент при 3374 см^{-1} и $3622.74\text{ см}^{-1} - 35\text{ см}^{-1}$. При увеличении влажности выше 100% ширина компонент в области $3700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ оценена равной 200 см^{-1} , а в области $3700\text{--}4000\text{ см}^{-1} - 120\text{ см}^{-1}$. Отмеченные недостатки теоретического подхода можно объяснить ограниченностью числа использованных кластеров при моделировании свойств исследованных образцов. Вместе с этим согласие теории и эксперимента можно считать удовлетворительным.

Выводы

В работе измерены и рассчитаны инфракрасные спектры алебаstra (строительного гипса) разной влажности в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} .

Сравнение экспериментальных и теоретических спектров в диапазоне волновых чисел $3500\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ позволило отнести использованный порошок алебаstra к совокупности кластеров разного размера: $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5} + 0.5\text{H})$, $4(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0.5})$, включая и кластер кристаллического гипса $2(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$.

Исследование полученных экспериментально инфракрасных спектров образцов алебаstra разной влажности (0, 26, 106, 132, 159, 185 и 212%) при температуре 23°C показало, что зависимость формы и спектрального положения наиболее интенсивных полос спектра формируется в диапазоне влажностей 0% – 100%. В диапазоне

влажностей 100–200% изменение формы полосы незначительно.

Для интерпретации экспериментальных результатов выполнена оптимизация пространственного положения атомов в кластерах $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ при изменении n от 0 до 16. Это позволило изучить механизм гидратации алебаstra, установить характер колебаний атомов, приводящих к возникновению полос спектров, а также получить феноменологические уравнения, связывающие электронные и пространственные свойства кластеров с влажностью исследованных образцов.

Достигнуто хорошее согласие теоретических и экспериментальных форм полос, а их зависимость от влажности позволяет создавать экспресс-методику ее определения.

Расчет энергии диссоциации алебаstra и предположение об отсутствии невзаимодействующих сольватных оболочек даже при высоких влажностях делает актуальным исследование гидратации алебаstra вблизи поверхностей глинистых частиц, что может оказаться важным при решении прикладных задач.

References

1. Pegau W. S., Gray D., Zaneveld J. R. V. Absorption and attenuation of visible and near-infrared light in water: Dependence on temperature and salinity. *Applied Optics*, 1997, vol. 36, iss. 24, pp. 6035–6046. <https://doi.org/10.1364/AO.36.006035>
2. Max J.-J., Gessinger V., van Driessche C., Larouche P., Chapados C. Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt solutions at low concentrations. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, iss. 18, article no. 184507. <https://doi.org/10.1063/1.2717184>
3. Cheng-Wen Liu, Feng Wang, Lijiang Yang, Xin-Zheng Li, Wei-Jun Zheng, Yi Qin Gao. Stable salt-water cluster structures reflect the delicate competition between ion-water and water-water interactions. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, iss. 3, pp. 743–751. <https://doi.org/10.1021/jp408439j>
4. Tandy J. D., Feng C., Boatwright A., Sarma G., Sadoon A. M., Shirley A., Rodrigues N. D., Cunningham E. M., Yang S., Ellis A. M. Communication: Infrared spectroscopy of salt-water complexes. *J. Chem. Phys.*, 2016, vol. 144, article no. 121103. <https://doi.org/10.1063/1.4945342>
5. Mizoguchi A., Ohshima Y., Endo Y. Microscopic hydration of the sodium chloride ion pair. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, iss. 7, pp. 1716–1717. <https://doi.org/10.1021/ja028522x>
6. Christian P. P., Mark S. G. Solvation of sodium chloride: An effective fragment study of $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_n$. *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, pp. 4162–4166. <https://doi.org/10.1021/jp984806l>



7. Olleta A. C., Lee H. M., Kim K. S. Ab initio study of hydrated sodium halides NaX(H₂O)(1–6) (X=F, Cl, Br, and I). *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 124, iss. 2, article no. 024321. <https://doi.org/10.1063/1.2147283>
8. Hou G. L., Liu C. W., Li R. Z., Xu H. G., Gao Y. Q., Zheng W. J. Emergence of solvent-separated Na⁺–Cl[–] ion pair in salt water: Photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, vol. 8, iss. 1, pp. 13–20. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02670>
9. Wei Z. Y., Yang L. J., Gong S. Y., Xu H. G., Xu X. L., Gao Y. Q., Zheng W. J. Comparison of the microsolvation of CaX₂ (X = F, Cl, Br, I) in water: Size-selected anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations. *J. Phys. Chem. A*, 2021, vol. 125, iss. 16, pp. 3288–3306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00573>
10. Granovsky A. A. *Firefly version 8*. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed October 3, 2022).
11. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
12. Bode B. M., Gordon M. S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *J. Mol. Graph. Model.*, 1998, vol. 16, iss. 3, pp. 133–138. [https://doi.org/10.1016/s1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/s1093-3263(99)00002-9)
13. Morozov A., Nazdracheva T., Kochur A., Yavna V. Manifestation of hydration of Na⁺ and Cl[–] ions in the IR spectra of NaCl aqueous solutions in the range of 2750–4000 cm^{–1}. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, vol. 287 (Pt. 2), article no. 122119. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122119>
14. Downs R. T., Hall-Wallace M. The American mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 247–250.
15. Darling B. T., Dennison D. M. The Water vapor molecule. *Phys. Rev.*, 1940, vol. 57, pp. 128–139.
16. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 24, pp. 1139–1165. <https://doi.org/10.1063/1.1742731>
17. Morozov A., Nazdracheva T., Kochur A., Yavna V. Effect of sodium chloride on the profiles of the IR spectrum bands of kaolinite at moistures under plastic limit. *Crystals*, 2022, vol. 12, iss. 9, article no. 1224. <https://doi.org/10.3390/cryst12091224>
18. Brubach J. B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Roy P. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 122, article no. 184509. <https://doi.org/10.1063/1.1894929>

Поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 10.04.2023
 The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 28.03.2023; accepted for publication 10.04.2023