

УДК 533.9.004.14

К. Катпаева, В. Курносов*, Д. Соколов

НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: v.kurnosov@physics.kz

Стабильность нанокластеров воды в криоматрице азота

Исследованы двухкомпонентные пленки Вода-Азот на предмет стабильности нанокластеров воды в криоматрице азота. На основании анализа спектров отражения образцов, образующихся при конденсации смеси вода-азот, мы предполагаем, что матрица азота содержит полиагрегаты воды. Эти молекулы воды, которые образуют полиагрегаты не соединены водородными связями с соседними молекулами, и образуют множество квазисвободных молекул воды с соответствующими полосами поглощения в приповерхностной зоне кластеров. Повышение температуры матрицы уменьшает амплитуду поглощения в этих диапазонах. Измерения проводились в диапазоне температур от 12 К до 40 К при давлении в камере ниже 2×10^{-8} Торр. Концентрация воды в азоте в диапазоне от 0,5% до 3%. Методика получения информации о состоянии воды в N₂- матрице на основе анализа амплитуды полос поглощения, соответствующих колебаний свободных молекул воды, что указывает на присутствие мономеров и / или димеров воды.

Ключевые слова: криоматрица азота, вода, полиагрегаты воды, мономеры, димеры. ИК-спектр.

К. Катпаева, В. Курносов, Д. Соколов

Азот криоматрицасындағы судың нанокластерлерінің тұрақтылығы жөнінде

Азот криоматрицасындағы судың нанокластерлерінің тұрақтылығын зерттеу үшін Су-Азот қоскомпонентті үлдір қолданылды. Алынған спектрлерді талдау барысында, біздің болжауымызша, су-азот қоспасы конденсациялану барысында, азот криоматрицасында судың полиагрегаттары пайда болады. Суды құрайтын бұл полиагрегатты бөлігі көрші молекулалармен сутектік байланыспен байланыспайды, олар беттік аумақта квази- еркін су молекулаларымен жиынтықта болып, сол күйге лайықты жұтылу жолақтарын береді. Матрицадағы температураның өсуі зерттеу аралығындағы жұтылу амплитудасының төмендеуіне әкеледі. Өлшеулер 12К мен 40 К аралығында, камерадағы қысым 2×10^{-8} Торр дан аз болғанда жүргізілді. Судың азоттағы шоғырлануы 0,5% бен 3% аумағында. Судың азот матрицасындағы күйі жайлы ақпарат алу методикасы негізінде, судың еркін тербелісін сипаттайтын жұтылу жолақтарының амплитудасында жатыр, сөйкесінше ол бізге судың мономерлері мен димерлерінің бар болғанын растайды.

Түйін сөздер: азот криоматрицасындағы, су, судың полиагрегаттары, ИК-спектр, мономерлері, димерлер.

K. Katpayeva, V. Kurnosov, D. Sokolov.

Stability of Water Nanoclusters in Nitrogen Cryomatrix

Studied two-component water-nitrogen film for stability of water nanoclusters in nitrogen cryomatrix. Based on the analysis of the reflection spectra of samples formed by condensation of a water – nitrogen, we assume that the matrix contains nitrogen polyaggregates water. These water molecules that form polyaggregates not connected by hydrogen bonds to neighboring molecules and form a set of quasi-free water molecules with the corresponding absorption bands in the near-surface zone clusters. Raising the temperature reduces the amplitude of the matrix absorption at these ranges. Measurements in the temperature range from 12 K to 40 K with base pressure in the chamber below 2×10^{-8} Torr were carried out. Concentration of water in nitrogen ranged from 0.5% to 3%. The methodology of obtaining information about state of water in N₂-matrix was based on analysis of amplitudes of absorption bands corresponding to vibrations of free water molecules, which indicates the presence of monomers and/or dimers of water.

Keywords: nitrogen cryomatrix, water, polyaggregates water, monomers, dimers, IR spectrum.

Введение

Исследования колебательных спектров молекул воды в криоматрицах различных газов проводятся на протяжении, по крайней мере, пятидесяти лет [1]. Они направлены на получение информации о механизмах кластерообразования водородосвязанных систем, а также формирования более сложных комплексов с участием молекул воды [2]. Известно [3-6], что криовакуумные конденсаты воды для однокомпонентных систем обладают исключительно высокой степенью полиаморфизма и полиморфизма. В хорошо изученном интервале температур конденсации и существования от 10 до 200 К твердая фаза воды может находиться, по крайней мере, в трех аморфных состояниях — высокоплотном (high density amorphous), низкоплотном (low density amorphous) и заторможенном (restrained amorphous), двух кристаллических формах (кубической и гексагональной), а также в состоянии супервязкой сверхпереохлажденной жидкости (температура стеклоперехода $T_g = 137$ К). Исследования трансформаций этих состояний воды в зависимости от времени жизни и температуры в последние 10-15 лет проводятся очень интенсивно.

Так, нами были изучены оптические свойства тонких пленок воды в ИК-диапазоне, определено влияние термостимулированных структурных трансформаций в образцах на их колебательные спектры. Новым направлением наших исследований явилось изучение слабых растворов воды в криоматрицах различных газов, в частности, азота. Отличие наших исследований от ставшего уже классическим направлением криоматричной изоляции с предельно малыми концентрациями [7-9] состоит в том, что нами изучаются растворы в матрицах со значительными концентрациями. Это связано с тем, что одним из аспектов наших исследований является изучение процесса реконденсации молекул воды на подложку после испарения матричного азота, а также оптических свойств образованных на подложке рекон-

денсатов [10]. Нами были проведены исследования данного явления, в ходе которых которых был сделан акцент на анализе поведения двухкомпонентной системы азот — этанол в окрестностях частот характеристических колебаний. Результаты этих исследований изложены ниже. При этом ставится вопрос о том, каким образом реагируют различные типы колебаний молекул воды на изменение температуры матрицы.

Результаты

В данной работе объектами исследований явилась чистая вода. При этом задачей не являлось определение влияния состава на происходящие в матрице процессы. Целью явилось определение реакции различных типов внутримолекулярных колебаний на нагрев матрицы азота. Таким образом, речь идет о анализе поведения деформационных и валентных колебаний ОН- связей соответствующих кластеров, содержащихся в матрице.

В наших исследованиях использовалась медицинская вода чистотой 99,92% и газообразный азот чистотой 99,96%. Задачей исследований являлось определение влияния температуры матрицы азота на колебательные спектры содержащихся в этой матрице полиагрегатов воды. Концентрация воды в матрице составляла 3%. Температура конденсации $T=16$ К. Давление конденсации $P=10^{-4}$ Торр. Толщина образцов $d=50$ мкм. Для удобства рассмотрения представленные данные разбиты на два температурных интервала — (16К-24 К) и (26К-32К).

На рисунке 1 приведены спектры отражения образцов в интервале температур матрицы 16К-24 К. Данные представлены в диапазонах частот деформационных колебаний воды (левый рисунок), водородосвязанных состояний (центральный рисунок) и квазисвободных валентных симметричных и асимметричных колебаний (правый рисунок). Аналогичные данные приведены на рисунке 2 для интервала температур от 26 К до 32 К.

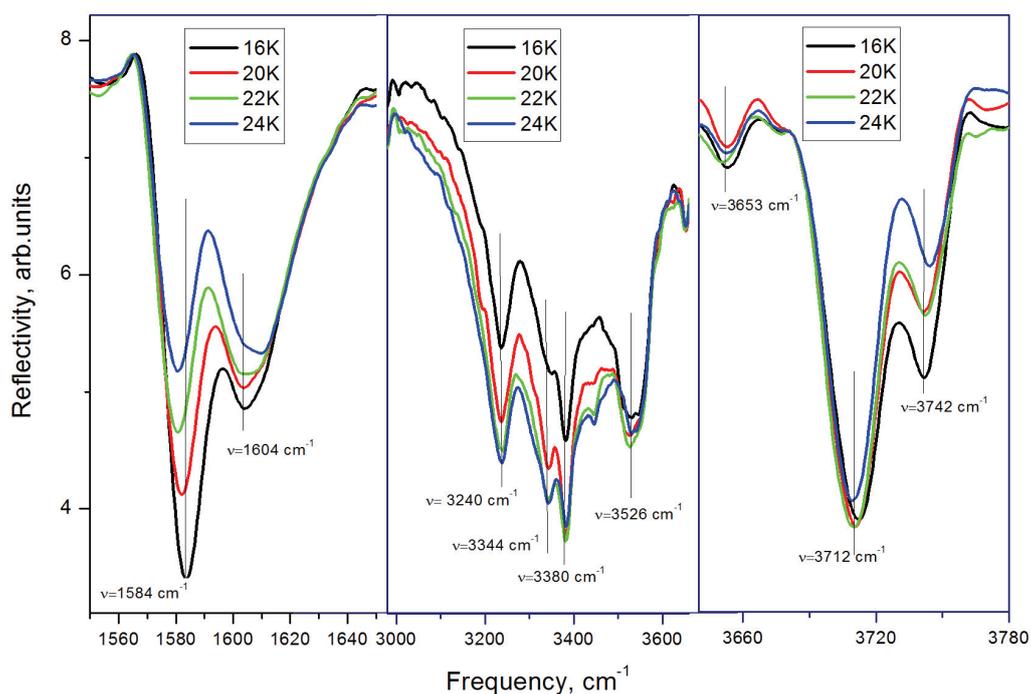


Рисунок 1 – Спектры отражения воды в матрице азота в интервале температур матрицы от 16 К до 24 К в диапазонах частот деформационных колебаний (левый рисунок), водородосвязанных состояний (центральный рисунок) и квазисвободных валентных симметричных и асимметричных колебаний (правый рисунок)

Как видно из представленных данных, спектры отражения обладают особенностями, характерными для матрично-изолированных состояний воды. В частности, в диапазоне частот деформационных колебаний (левый рисунок) имеется две полосы поглощения с максимумами на $\nu=1584\text{ cm}^{-1}$ и $\nu=1604\text{ cm}^{-1}$. Первая полоса в соответствии с [12] относится к деформационным колебаниям мономеров H_2O в твердом азоте. Полоса с максимумом на $\nu=1604\text{ cm}^{-1}$ может быть соотнесена с наличием полимеров воды в матрице. В этом случае понятно, почему с повышением температуры подложки монотонное уменьшение амплитуды колебания мономеров сопровождается ростом интенсивности поглощения полимеров.

На центральном фрагменте рисунков 1-2

представлен диапазон частот водородосвязанных состояний О-Н- связи. Приведенные спектры в этом диапазоне и их согласование с данными [12-14] позволяют сделать предположение о наличии в образце полиагрегатов различного масштаба. Так, минимум на частоте $\nu=3234\text{ cm}^{-1}$ соответствует квадромерам [12], поглощение на частоте $\nu=3330\text{ cm}^{-1}$ относится к полимерам, а пик на частоте $\nu=3526\text{ cm}^{-1}$ может относиться к димерам. Мы не планируем в настоящей работе детально анализировать кластерный состав образца. Для нас важно отметить тот факт, что повышение температуры матрицы уже при низких температурах приводит к трансформациям спектров в этом диапазоне частот.

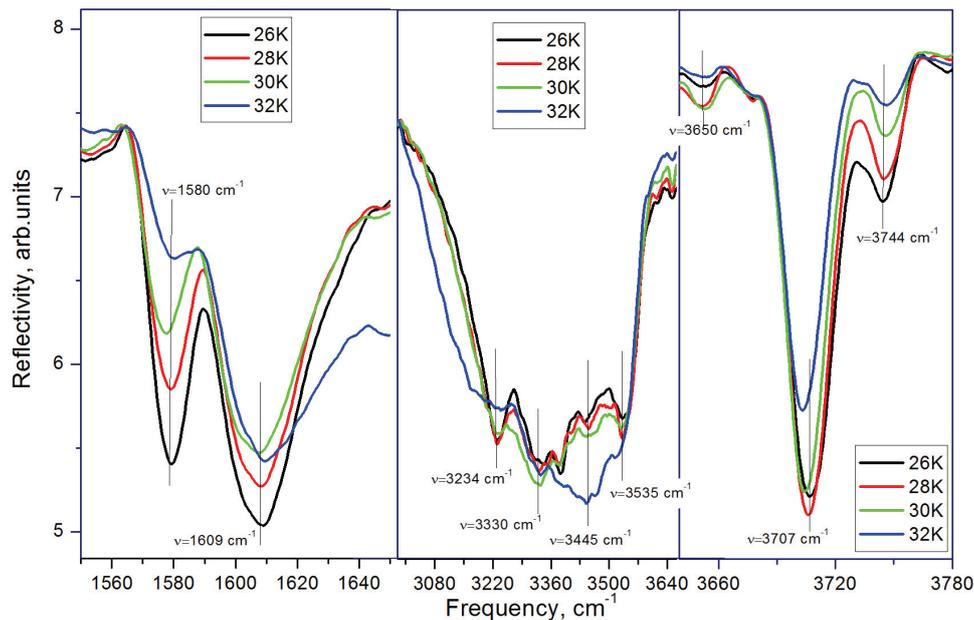


Рисунок 2 – Спектры отражения воды в матрице азота в интервале температур матрицы от 26 К до 32 К в диапазонах частот деформационных колебаний (левый рисунок), водородосвязанных состояний (центральный рисунок) и квазисвободных валентных симметричных и асимметричных колебаний (правый рисунок)

На правой вставке рисунков 1-2 приведены спектры поглощения в диапазоне частот валентных колебаний молекулы воды в несвязанном состоянии. Полоса с максимумом на частоте $\nu=3653 \text{ cm}^{-1}$ относится к квазисвободным колебаниям линейных димеров молекулы. Две полосы с максимумами на частотах $\nu=3712 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu=3742 \text{ cm}^{-1}$ относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекулы воды в несвязанном состоянии.

Как видно из рисунков 1-2, повышение температуры матрицы по-разному сказывается на параметрах рассмотренных колебаний, что наглядно демонстрирует рисунок 3. Так, амплитуда деформационного колебания с максимумом на частоте $\nu=1583 \text{ cm}^{-1}$ демонстрирует монотонное уменьшение начиная с самого начала нагрева матрицы. Похожим образом ведет себя полоса поглощения,

соответствующая валентным асимметричным колебаниям мономеров – частота $\nu=3740 \text{ cm}^{-1}$. При этих же условиях параметры амплитуды поглощения валентных симметричных колебаний на частоте $\nu=3712 \text{ cm}^{-1}$ остаются практически постоянными в интервале значений от температуры $T=16 \text{ K}$ до $T=30 \text{ K}$.

Приведенная на рисунке 3 термограмма изменения амплитуды поглощения с максимумом на частоте $\nu=1605 \text{ cm}^{-1}$ может быть соотнесена с изменением числа полиагрегатов воды определенного состава в матрице азота. Испарение матрицы при $T=33 \text{ K}$ приводит к резкому уменьшению числа этих кластеров в процессе реконденсации воды из матрицы на подложку. Скорее всего, это связано с процессами самоорганизации кластеров и изменения их состава в ходе испарения матрицы и последующей конденсации этих кластеров на подложку.

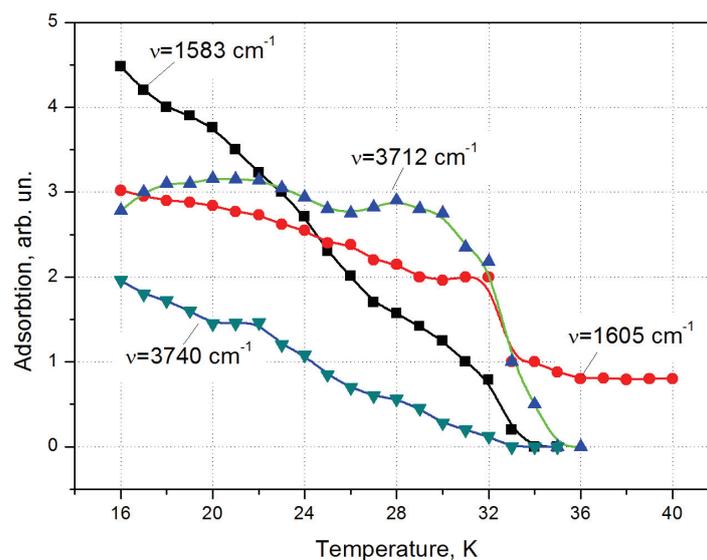


Рисунок 3 – Термостимулированные изменения амплитуд поглощения на частотах валентных и деформационных колебаний квазисвободных молекул воды

Выводы

Наличие полос поглощения на частотах характеристических колебаний несвязанных молекул воды и тяжелой воды с формальной точки зрения может означать, что в рассматриваемой системе присутствуют или димеры, или мономеры воды. В таком случае, изменение амплитуды поглощения на этих частотах означает наличие процесса объединения мономеров и димеров в более крупные агрегаты. Однако, такой подход должен объяснить следующее обстоятельство. Температура плавления азота при данных условиях приблизительно равна $T=38$ К [15]. В рассматриваемом интервале температур (16-32 К) твердый азот находится в кристаллическом состоянии с кубической решеткой. Вместе с тем мы видим, что изменения амплитуды поглощения на различных частотах ведут себя по-разному. В этом плане можно выделить следующие существенные моменты.

1. Кластеры воды в криоматрице азота, образованные при указанных параметрах, представляют собой систему крупных полиагрегатов. На это указывает наличие широких полос поглощения в интервале частот связанных состояний молекул воды. Это связано в первую очередь со значительной концентрацией паров воды в газообразном азоте. Т.е., речь идет не о матричной изоляции, а о конденсации слабых твердых растворов вода-азот. Тонкая структура полос поглощения в

интервалах частот водородосвязанных колебаний воды и тяжелой воды говорит о том, что в матрице азота существуют кластеры с преимущественным представительством по структурным параметрам. Повышение температуры матрицы приводит к объединению полиагрегатов в более устойчивые формы, что демонстрируется изменениями в тонкой структуре рассматриваемых полос. Эти процессы являются дискретными, что подтверждается ступенчатым характером термограмм на различных частотах характеристических колебаний.

2. Наличие полос поглощения, частоты которых соответствуют существованию мономеров и димеров воды в матрице азота, не обязательно означает их реальное существование в образце. Мы предполагаем, по аналогии с данными, приведенными нами для этанола в [11], что часть молекул воды, формирующих полиагрегаты, могут быть не объединены по водородным связям с соседними молекулами, образуя разорванные цепочки. Тем самым они образуют совокупность квази-свободных молекул с соответствующими этим состояниям полосами поглощения. Логично предположить, что эти несвязанные квази-свободные молекулы преимущественно расположены в приповерхностной зоне кластеров.

3. Исходя из сделанных предположений можно объяснить тот факт, что различные типы колебаний (деформационные и валентные) ведут себя по-разному в процессе нагрева матрицы. Так, для того чтобы несвязанное

валентное колебание воды или тяжелой воды «встроилось» в объемную кристаллическую структуру полиагрегата, необходима значительная энергия. По этой причине амплитуда поглощения этих колебаний остается постоянной в широком интервале температур. А что

касается деформационных колебаний квазисвободных молекул, то они могут переходить в связанное состояние за счет внутримолекулярного протонного туннелирования, на что не требуется больших энергий.

References

- 1 Thiel M., Becker E., Pimentel G. Infrared studies of hydrogen bonding of water by the matrix isolation technique//J. Chem. Phys. – 1957. – Vol.27. – P. 486.
- 2 Perchard J.P. Anharmonicity and hydrogen bonding II – A near infrared study of water trapped in nitrogen matrix// Chem. Phys. – 2001. – Vol.266. – P.109.
- 3 Burton E.F. and Oliver W.F. The crystals structure of ice at low temperature//Nature. – 1935. – Vol.135. – P. 505.
- 4 Petrenko V.F. and Whitworth R.W. Physics of Ice//Oxford University Press, New York – 1999. – P. 262.
- 5 Debenedetti P.J. One substance, two liquids // Nature. – 1998. – Vol. 392. – P. 127-129.
- 6 Angell C.A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers // Science. – 1995. – Vol. 267. – P. 35-47.
- 7 Jenniskens, P., Blake, D. F. Liquid water in the domain of cubic crystalline ice Ic // J. Chem. Phys. – 1997. – V.107, № 4. – P. 1232-1241.
- 8 Larsen R., Zielke Ph., and Suhm M. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol.126. – P. 194307.
- 9 Wasserman T., Suhm M. Ethanol monomers and dimers revisited: A Raman study of conformational preferences and argon nanocoating effects // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 114. – P. 8223.
- 10 Aldiyarov, A.; Aryutkina, M.; Drobyshev, A. IR spectroscopy of ethanol in nitrogen cryomartices with different concentration ratios // Low Temp. Phys. – 2011. – Vol.37. – P. 524.
- 11 Drobyshev A, Aldiyarov A, Katpaeva K, Korshikov E, Kurnosov V, Sokolov D. Metastability of ethanol nanoclusters in nitrogen cryomatrix // Low Temp. Phys. – 2013. – Vol.39. – P. 11.
- 12 Tursi A.J. and Nixon E.R. Matrix-isolation study of the Water Dimer in Solid Nitrogen// J. Chem. Phys. – 1970. – Vol.52. – P. 1521.
- 13 Hirabayashi Sh. and Koichi M. T. Yamada. Infrared spectra of water clusters in krypton and xenon matrices// J. Chem. Phys. – 2005. – Vol.122. – P.244501.
- 14 Hirabayashi Sh., Ohno K., and Yamada K. Infrared spectra of the water-nitrogen complexes (H₂O)₂-(N₂)_n(n=1-4) in argon matrices// J. Chem. Phys. – 2005. – Vol.122. – P.194506.
- 15 Manzhelii V. G., Freiman Y. A. Physics of Cryocrystals // AIP, New York – 1997.