

Алдияров А., Жұмабаева С.,
Тыченгулова А.

**Азот матрицасындағы
мөлшерлері әртүрлі ауыр
су криоконденсаттарының
ИҚ-спектрлері**

Осы жұмыста қалыңдықтары молекулалардың тербелмелі толқын ұзындықтарына шамалас, азот криоматрицасындағы судың изотоптық қоспасының (H_2O , HDO , D_2O) криовакуумдық конденсаттарының жұқа үлдірлеріне классикалық зерттеулер жүргізілді. Жүргізілген зерттеулер мәселесі H_2O , HDO , D_2O молекулаларының сипаттамалы тербеліс жиіліктері диапазонындағы азот криоматрицасындағы ауыр су мөлшері өзгерісінің төсетек-үлдір жүйесінің шағылу қабілетіне әсерін зерттеу болып табылады.

Судың изотоптық қоспасының концентрациялары масс-спектрометр көмегімен зерттелді. Алынған нәтижелердің есебі бойынша қоспадағы компоненталардың мөлшерлері келесі түрде болды – H_2O (10%), HDO (50%), D_2O (40%). Өлшеу барысындағы жіберілген қателіктер 3-5%-дан аспайды. Әрі қарай «ауыр су» деп осы изотоптық қоспаны айтамыз.

Түйін сөздер: изотоптық қоспа, криоматрица, ауыр су, ИҚ-спектр, криокристалл, лазерлік интерферометр.

Aldiyarov A., Zhumabayeva S.,
Tychengulova A.

**IR spectra of heavy water
cryocondensates with various
concentrations of nitrogen in the
matrix**

This paper presents the results of studying thin films cryocondensates of isotopic water mixture in nitrogen cryomatrix, the thickness of which is comparable with the wavelength of the water molecule oscillations. The objective of the research is the studying the effect of heavy water concentration in nitrogen cryomatrix on the reflective ability of the substrate - film system in the range of vibrational characteristic frequencies of the H_2O , HDO , D_2O molecules.

To control the mixture composition mass-spectrometric research and studies using PPRGM-1 (partial pressure of residual gas meter) were carried out. Based on the received and decrypted mass spectrum mass composition of the isotopic water mixture was as follows – H_2O (10%), HDO (50%) and D_2O (40%). Permissible error of measurement was not more than 3-5%. In the future, the term “heavy water” will be understood as this isotopic mixture.

Key words: isotopic mixture, cryomatrix, heavy water, IR spectrum, cryocrystal, laser interferometer.

Алдияров А., Жұмабаева С.,
Тыченгулова А.

**ИК-спектры криоконденсатов
тяжелой воды с различными
концентрациями в матрице
азота**

В данной работе представлены результаты исследования тонких пленок криоконденсатов изотопической смеси воды в криоматрице азота, толщины которых соизмеримы с длиной волны колебаний молекулы воды. Задачей проведенных исследований является изучение влияния концентрации тяжелой воды в криоматрице азота на отражательные способности системы подложка-пленка в диапазоне характеристических частот колебания молекул H_2O , HDO , D_2O .

Для контроля состава смеси были проведены масс-спектрометрические исследования с помощью ИПДО-1 (измеритель парциальных давлений остаточных газов). На основании полученного и расшифрованного масс-спектра массовый состав изотопической смеси воды оказался следующим – H_2O (10%), HDO (50%) и D_2O (40%). Допустимая погрешность измерения составляла не более 3-5%. В дальнейшем под понятием «тяжелая вода» будет подразумеваться данная изотопическая смесь.

Ключевые слова: изотопическая смесь, криоматрица, тяжелая вода, ИК-спектр, криокристалл, лазерный интерферометр.

АЗОТ МАТРИЦАСЫНДАҒЫ МӨЛШЕРЛЕРІ ӘРТҮРЛІ АУЫР СУ КРИОКОН- ДЕНСАТТАРЫНЫҢ ИҚ-СПЕКТРЛЕРІ

Кіріспе

Ауыр су криоконденсаттарының оптикалық қасиеттері көп зерттелген деп айтуға болады. Олардың көпшілігін, негізінде, су мұздарының құрылымдары мен молекулааралық әсерлесу параметрлерінің арасындағы өзара байланысты анықтауға көзделген классикалық зертеулерге қатыстыруға болады [1-4]. Ол зерртеулер, әртүрлі жолдармен алынған құрылымдық-морфологиялық түрөзгерістерін қоса айтқанда, осындай объектілерге әрі қарай тыңғылықты зертеулер жүгізуге түрткі болды. Соңғы кездері су мен ауыр судың төменгі температуралық қатты күйлерін зертеу жиілеп келеді. Бұлар қолданбалы мәселелерді шешумен қатар фундаментальді мәселелерге және тәжірибелердің жаңа түрлеріне де байланысты. Олар негізінде жердің ғарыштағы жасанды серіктерінің ұзақ уақыт жұмыс істеуімен, ядролық энергия көзі, матрицалық оқшауланған криоконденсаттар негізінде жасалған лазерлік техника және т.б. байланысты [5].

Молекулярлық кристаллдарды қайталана беретін бөліктерден тұратын бір үлкен молекула ретінде қарастыруға болады. Кристаллдардан бөлек, молекулалар симметрия элементтеріне ие молекулаүстіртті кластерлер сияқты құрылымдар құрауы мүмкін [6].

Микромасштаптағы молекулалық кластерлерді дәстүрлі спектроскопиялық әдістермен зертеулер, әдетте, әртүрлі концентрациялық және температуралық жағдайларда немесе зерттейтін заттардың әртүрлі фазалық күйлерінде алынған мәліметтерді салыстыра отырып жүргізіледі. Соның бірі, зерртеулердің көрсетулері бойынша, сұйықтықтағы молекулалардың айналмалы және трансляциялық диффузиясы молекулалық кластерлердің үзіліссіз түрленулеріне, ал кішкене температураның асуы олардың толық ыдырауына алып келеді. Мұндай динамикалық процесстер молекулаішіндік тербелістердің әртүрлі өзгерістеріне алып келеді. Құрылымы бойынша әртүрлі кластерлерге кіретін молекулалардың тербелістеріне жататын жолақтар, бірде пайда болуы, немесе жоғалуы, жұту жолақтарының бірде кенейуі, немесе жіңішкеруі мүмкін. Әсіресе мұндай өзгерістер молекулааралық әсерлесулерге көп ықпал ететін молекулаішіндік валенттік және деформациялық сипаттамалы тербелістерде

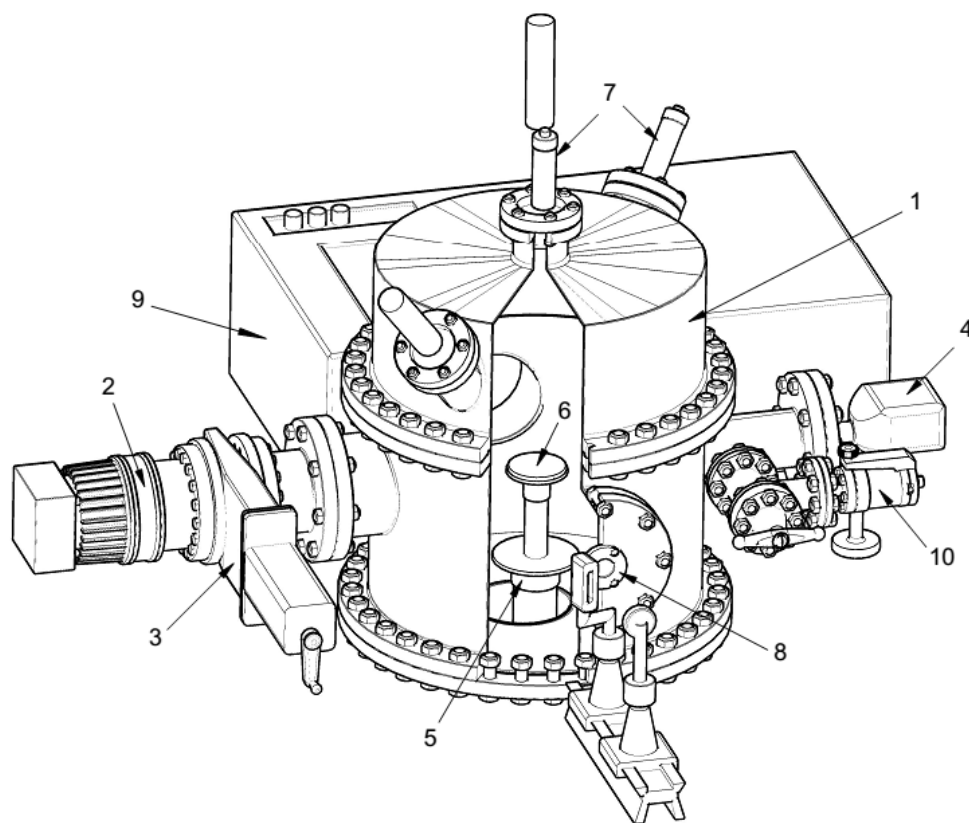
анық көрінеді. Жұту жолақтарының спектралді сипаттамаларының өзгерістеріне қарап молекулалық кластерлердегі болып жатқан түрленулер жөнінде мәліметтер алуға болады. Молекулалық кластерлерді «консервациялаудың» бір түрі – оларды инертті газдардағы криогенді матрицалық окшаулау болып келеді.

Тәжірибелік қондырғы

Өлшеулер бұрын сипатталып айтылған [7] әмбебап криогенді вакуумдық спектрометр қондырғысында жүзеге асырылды [10]. Қондырғының негізгі бөлігі (1-сурет) цилиндр пішінді вакуумдық камера (1) болып табылады. Камеранен CFF-100 шиберлік вакуумдық бекітпе (3) арқылы жалғанған Turbo-V-301 турбомолекулалық насоспен (2) вакуумдық камераны сору жүзеге асады. Форвакуумдық насос ретінде SH-110 спиральді насос қолданылады (суретте

көрсетілмеген). Камерадағы төменгі қысым шегі $P=1 \times 10^{-8}$ Торр шамасынан кем емес. Камерадағы қысымдар FRG-700 контроллері бар AGC-100 кең диапазонды қысым өлшегіш (4) арқылы өлшенеді.

Камераның орталығында Гиффорд-Мак-Магонның микрикриогенді жүйесі (5) орналастырылған, ал оның жоғарғы ернемегінде айналы төсеніш бекітілген. Төсеніш, жұмысшы беті күміспен қапталған мыстан жасалынған. Конденсация температура минималь температурасы $T=12$ К. Температураны M335/20c температура контроллерінің көмегімен ДТ 670-1.4 кремний датчигі арқылы жүзеге асырылады. Алынатын үлдірдің қалыңдығы мен өсу жылдамдығы P25a-SS-0-100 фотоэлектрондық күшейткіш негізінде жұмыс жасайтын қос сәулелі лазерлік интерферометр (7) арқылы өлшенді. Жұту жолақтарын өлшеу $400 - 4200 \text{ см}^{-1}$ ИҚ диапазоныны аралығында жүргізілді.



1 – вакуумдық камера; 2 – вакуумдық насос; 3 – шибер; 4 – қысым өлшегіш; 5 – Гиффорд-Мак-Магон рефрижераторы; 6 – төсетек; 7 – лазерлік интерферометр; 8 – ИҚ спектрометрдің оптикалық каналы; 9 – ИҚ спектрометр; 10 – газ жіберу жүйесі.

1-сурет – Тәжірибелік қондырғының сызбасы

Тәжірибе әрі қарай келесі түрде жүзеге асырылады. Вакуумдық камерадағы қысым 1×10^{-8} Торр-ға жеткеннен кейін микрокриогенді машина іске қосылып төсетектің температурасы 16 К-ге дейін суытылады. Төсетектің температурасы 16 К-ге жеткеннен соң алдын ала дайындаған зерттелетін газ қоспасы вакуумдық камераға реттегіш арқылы жіберіледі. Вакуумдық камераның реттегіші арқылы қоспа газының конденсация қысымы реттеліп қойылады. Біздің зерттеулерде үлгілердің газ фазаларының конденсация қысымы 1×10^{-4} Торр-ға тең болды. Ал суық төсетекте пайда болатын криоконденсаттардың қалыңдықтары лазерлік интерферометрдің көмегімен өлшенілді. Криоконденсаттың жұқа үлдірінің керекті қалыңдығына жеткеннен кейін вакуумдық камераға газ жіберу тоқтатылады.

Сонан соң алынған криоматрицалық конденсаттың ИҚ-спектрлері ИКС-29 спектрометр көмегімен түсіріліп алынады. Төменгі суреттерде ауыр судың азот матрицасындағы концентрациясы әртүрлі криоконденсаттарының жұқа үлдірлерінің ИҚ-спектрлері келтірілген.

Нәтижелер

2 – суретте ауыр судың азот криоматрицасындағы концентрациясы 1,0% бастап 10,0% дейінгі үлгілердің спектрлері ауыр судың таза 100,0%-дық үлгісінің спектрлерімен салыстырмалы түрде келтірілген. Бұл спектрлер ИҚ-спектрометрдің I диапазонына сәйкес 1200 см^{-1} -ден 4200 см^{-1} -ге дейінгі аралығы. Осы диапазондық аралықта таза 100,0%-дық үлгінің спектрінде ауыр су молекулаларының О-Н және О-D валенттік және кәдімгі судың Н-О-Н деформациялық [8] сипаттамалы жұту жолақтары анық көрініп тұр. Сәйкесінше, 3320 см^{-1} жиіліктегі жұту жолағы H_2O , НДО молекулаларының тұтас қатты күйінің О-Н валенттік сипаттамалы тербелісіне тура келеді. Ал, 2458 см^{-1} жұту жолағы D_2O , НДО молекулаларының осы күйдегі О-D валенттік сипаттамалы тербелісініңкі. 1466 см^{-1} жиілігіндегі жұту жолағы H_2O молекуласының Н-О-Н деформациялық сипаттамалы тербелісіне жатады.

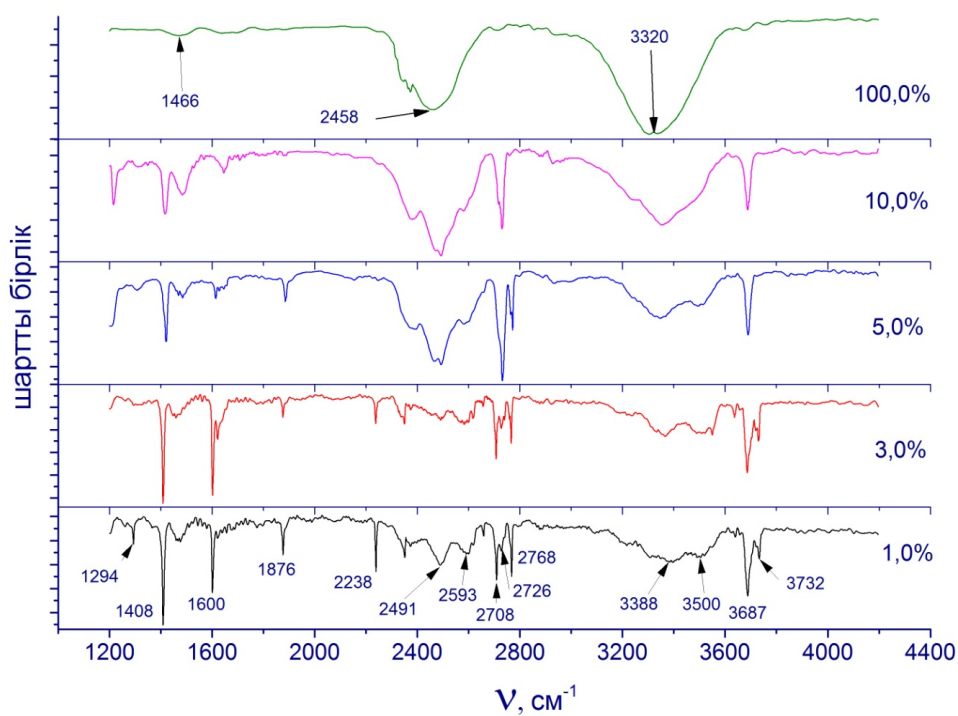
Осы суреттегі ауыр су молекулаларының азот матрицасындағы мөлшері 10,0%, 5,0%, 3,0% және 1,0%-дық үлгілерінің спектрлерінде айтылған жұту жолақтарының мультиплеттігінің пайда болуы байқалады. Мысалы, ауыр судың азот матрицасындағы 10,0%-дық үлгінің спектріндегі H_2O және НДО молекулаларының О-Н жұту жолағының кем дегенде екіге бөлінгендігін көріп тұрмыз. 3687 см^{-1} жіңішке жұту жола-

ғы аталған молекулалардың квазиеркін күйінің О-Н тербелістерінің жұту жолақтары. Еркін молекулалардың, демек газ күйіндегі су молекулаларының О-Н валенттік симметриялық және асимметриялық жұту жолақтары 3832 см^{-1} және 3942 см^{-1} тең [9]. Ал, біздің жағдайдағы спектрлердегі жұту жолақтарының жиіліктері еркін молекулалардың жиіліктерінен төмен, себебі су молекулаларына матрица молекулаларының кристаллдық тор жағынан деформациялық күш әсерінің нәтижесі бар. Жалпы, су молекулалары қоршаған молекулалармен Ван-дер-Ваальстік байланыста болады. Сол себептен оларды біз квазиеркін молекулалар деп атаймыз.

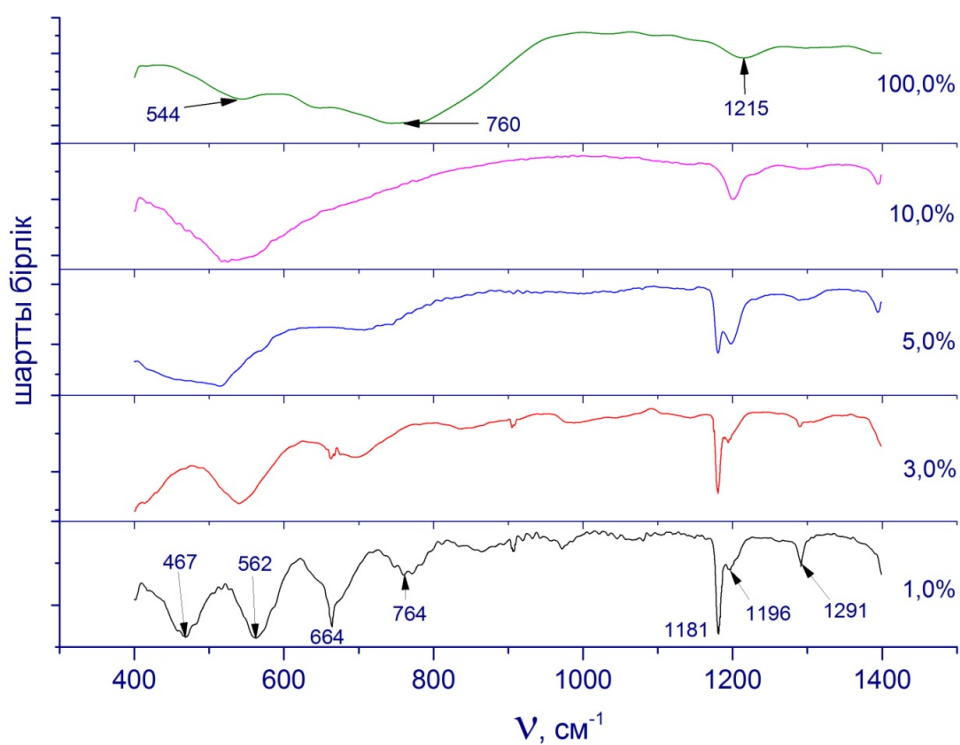
Осы тұжырым D_2O , НДО молекулаларындағы О-D тербелісінің жұту жолақтарына да тән. D_2O , НДО молекулаларының газ күйінің О-D симметриялық және асимметриялық сипаттамалы тербелістері 2763 см^{-1} және 2888 см^{-1} тең. Сәйкесінше, D_2O , H_2O еркін молекулаларының Н-О-Н және О-D сипаттамалы деформациялық тербелістерінің жиіліктері 1648 см^{-1} және 1606 см^{-1} тең.

Азот криоматрицасындағы ауыр су молекулаларының сипаттамалы жұту жолақтарының мультиплеттігінің пайда болуы және ауыр су молекулаларының матрицадағы мөлшерінің азайуымен осы мультиплеттіктің күшейуі, криоматрицадағы су молекулаларының геометриялық өлшемдері жағынан әртүрлі полиагрегаттар түзуімен түсіндіріледі. Бұл полиагрегаттар конденсация уағында, немесе конденсациядан кейін тікелей криоматрицада су молекулаларының диффузиясының нәтижесінде пайда болуы мүмкін. Негізінде бұл полиагрегаттар жеке және екі молекуладан тұратын димерлер, онан қалса көп молекулалардан тұратын ассоциаттар болып келеді [10]. Осыған қоса жоғары мөлшерлік үлгілерде (10,0%) микрокристаллиттердің үлесі көп болса, төмен мөлшерлік үлгілерде (1,0%) микрокристаллиттердің үлесі азайып, кіші кластерлер үлесінің артуы керек. Бұл болжам, 2 және 3 – суреттерде келтірілген нәтижелер бойынша, матрицадағы су молекулаларының мөлшерінің азайуымен қатар су молекулаларының әрбір сипаттамалы жұту жолақтарының мультиплеттігінің артуымен түсіндіріледі.

Енді, әрбір жолақтарды талдап көретін болсақ: 3732 см^{-1} О-Н валенттік тербелісінің жиілігі; 2768 см^{-1} О-D валенттік тербелісінің жиілігі; 1600 см^{-1} Н-О-Н деформациялық тербеліс жиілігі; 1291 см^{-1} О-D деформациялық тербеліс жиілігі – бұл жұту жолақтар мономерлердің жұту жолақтарына жататын болуы керек.



2-сурет – Криоматрицадағы су мөлшерінің әртүрлі үлдірлерінің ИҚ-спектрлері 1200-4400 см^{-1} жиіліктер аралығы



3-сурет – Криоматрицадағы су мөлшерінің әртүрлі үлдірлерінің ИҚ-спектрлері 400-1400 см^{-1} жиіліктер аралығы

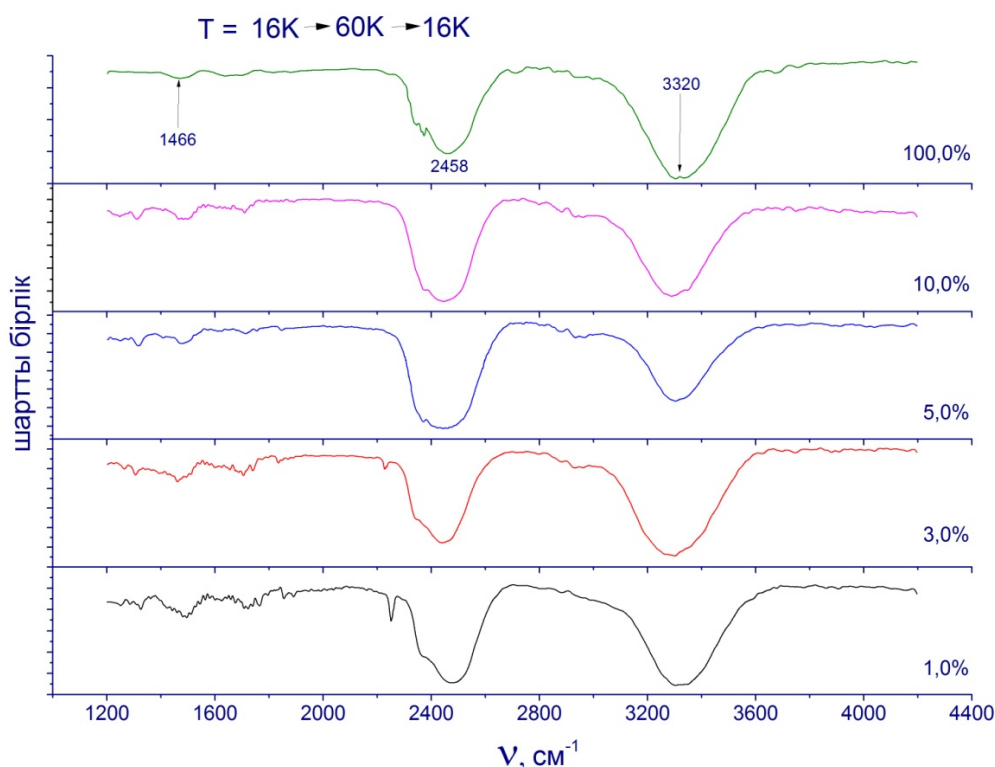
Сәйкесінше валенттік және деформациялық тербелістердегі төмен жиілікті жолақтар, дәлірек айтқанда О-Н байланысының 3687, 3500, 3388 см^{-1} , О-D байланысының 2726, 2708, 2593, 2491 см^{-1} және Н-О-Н, D-О-D 1408 см^{-1} 1181 см^{-1} бұрыштық тербелістер, реттігі жағынан жоғары полиагрегаттарға тиісті болуы мүмкін.

4 – суретте аталған үлгілердің ИҚ-спектрлерінің II диапазоны келтірілген. Бұл аралық 400 см^{-1} -ден 1400 см^{-1} -ге дейінгі жиіліктерді құрайды. Бұл диапазондық аралықта, көбінесе, су молекулаларының кристалдық тордағы тежемелі-айналмалы тербелістерінің жұту жолақтары жатады. Мұндай тербелістерді спектроскопия термині бойынша «либрациялық» тербелістер деп атайды. Либрациялық тербелістердің пайда болуы – молекулааралық протондық түнелденудің нәтижесі. Протондық түнелдену кристалл-

дық торларда байланыс ақауларын туғызады. Бұл ақауларды иондық және Бьеррум ақаулары – деп атайды.

Таза 100,0%-дық үлгі спектрі бойынша H_2O және D_2O молекулаларының либрациялық жұту жолақтары 760 см^{-1} және 544 см^{-1} . Осы жұту жолақтарының су молекулаларының азот матрицасындағы мөлшері азайған сайын көп жолақа жіктелуі, демек мультиплеттігінің асуы жоғарыда айтылған болжамның растығын тағы да дәлелдейді. 1,0% үлгі спектрінің 400 см^{-1} -ден 1000 см^{-1} -ге дейінгі аралықтағы либрациялық жұту жолағының ыдырау жиіліктері сәйкесінше 467, 562, 664, 764 см^{-1} тең.

4 және 5 – суреттерде зерттелген үлгілерді 16 К-нен 60 К-ге дейін қыздырып, сонан соң 16 К-ге қайта суытылғаннан кейін түсірілген ИҚ-спектрлердің I және II диапазоны келтірілген.



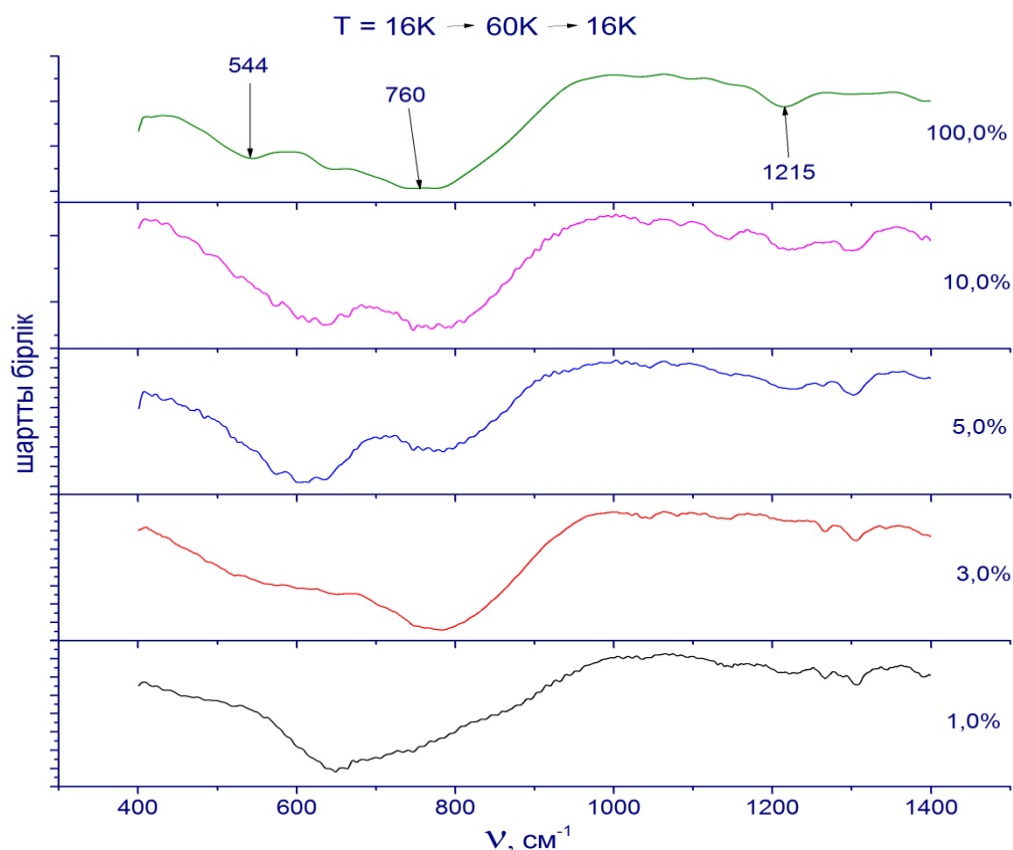
4-сурет – Реконденсаттардың және 100%-дық үлгінің ИҚ-спектрлері. 1200-4400 см^{-1} жиіліктер аралығы

Осындай термоциклдың уақытында азот матрицасы түгелінен буланып вакуумдық камерадан вакуумдық насосың көмегімен сыртқа сорылып тасталады. Азоттың булану температурасы 34 К-ге тең.

Бұл кезде, төсетек бетінде тек су молекулалары қалады. Егер, біз оларды «реконденсаттар» деп атайтын болсақ, онда суреттегі спектрлер – реконденсаттардың спектрлері. Азот молекулалары буланып кеткеннен кейін қалған су молекулала-

рының полиагрегаттары бірігіп тұтас бір үлдір құрайды. Оған дәлел суреттерде келтірілген реконденсаттардың спектрлері бойынша судың барлық сипаттамалы жұту жолақтарындағы мультиплеттік-

терінің жойылуы. Бұл жерде азот матрицасындағы мөлшері жағынан әртүрлі үлгілердің реконденсаттарының ИҚ-спектрлері таза 100,0%-дық үлгінің спектрмен жалпы сәкес келіп тұр.



5-сурет – Реконденсаттардың және 100,0%-дық үлгінің ИҚ-спектрлері. 400-1400 см^{-1} жиіліктер аралығы

Қорытынды

Біз жоғарыдағы зерттулерге сүйене отырып төмендегіндей қортындыға келеміз:

1. Кластерлер түзілу барысында мынадай ерекшеліктер байқалған. Концентрациялық тәуелділік арқылы су-азот матрицасындағы ауыр су молекулаларының концентрациясы азайғанда, мономерлер тәріздес реттігі төмен полиагрегаттардың үлесі ұлғаятындығын және керісінше су молекуласының концентрациясы артқан сайын реттілігі жоғары полиқұрылымдардың үлесі көбейетіндігін байқаймыз.

2. Азот криоматрицасындағы су молекулаларының ИҚ-спектрлеріндегі көрсетілген 2772 см^{-1} және 3680 см^{-1} жиіліктері, су молекулаларының сутектік O-D және O-H байланыстарының валенттік тербелістеріне сәйкес келеді.

Бұл жолақтардың бірнеше жолақтарға бөлінуі, ол полиагрегаттардың құрамы жағынан әр түрлі болатындығын көрсетеді. 1200 және 1600 см^{-1} жиіліктер маңайы ауыр су молекулаларының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл жұтылу жолақтары димерлердің жұту жолақтарына сәйкес келуі мүмкін.

3. Таза ауыр су мен «ауыр су-азот» қоспасының ИҚ-спектрлерін салыстырғанда су молекулаларының концентрациясы 5% қоспа үшін $3200-3800 \text{ см}^{-1}$ жиіліктер интервалындағы жұтылу жолағының бөлінуі байқалады. Бұл азот матрицасында түрлі қатардағы полиагрегаттар пайда болатындығын көрсетеді. (полимерлермен қатар мономерлер), ал таза су үшін бұл бөліну байқалмайды, яғни, таза суда жоғарғы ретті полиқұрылым көбірек болады. Бұдан басқа таза ауыр судың валентті тербелісіндегі жұтылу

жолағының төмен жиілікті аймағына жылжуын байқауымызға болады. Бұл ауыр су молекулаларының арасындағы сутекті байланыстың күштілігін көрсетеді.

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Білім Және Ғылым Министрлігі ғылыми зерттеулерді грантты қаржыландыру бағдарламасының қолдауымен орындалды, грант № 1608/ГФЗ.

References

- 1 Bizid A., Bosio L., Defrain A., Oumezzine M. Structure of high-density amorphous water. I. X-ray diffraction study // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87, No. 4. – P.2225-2230.
- 2 Bosio L., Bellissent-Funel M.C. and Teixeira J. Structure of high-density amorphous water. II. Neutron diffraction study // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87, No. 4. – P.2231-2235.
- 3 Pablo G. Debenedetti. One substance, two liquids // Nature. – 1998. – Vol. 392. – P.127-129.
- 4 Mark Fisher and J. Paul Devlin. Defect Activity in Amorphous Ice from Isotopic Exchange Data: Insight into the Glass Transition // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, No. 29. – P. 11584-11590.
- 5 Martin R. S., McCoustra and Andrew B. Horn. Towards a Laboratory Strategy for the Study of Heterogeneous Catalysis in Stratospheric Ozone Depletion // Chemical Society Reviews. 1994. – No. 23. - P.195-204.
- 6 Фадеев Ю.А., Кузнецов В.П., Салтанова Е.В. Спектроскопическое изучение молекулярных нанокристаллов в условиях аргоновой криоматричной изоляции // Вестник науки Сибири. – 2013. – №4(5). - С.30-33.
- 7 Алдияров А., Абдыкалыков К., Дробышев А., Латута Е., Токмолдин Н. Экспериментальная установка и методика изучения криоматрично-изолированных молекул. // The Chernogolovka workshop on low temperature Physics in microgravity environment. Chernogolovka, Russia. – 2002. – P. 56.
- 8 Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М.: Изд-во Московского университета, 1987. – 171 с.
- 9 Shinichi Hirabayashi and Koichi M. T. Yamada. Infrared spectra of water clusters in krypton and xenon matrices. // The journal of chemical physics. – 2005. - No.122. - P.244501-1-244501-5.
- 10 Friedrich Huisken, Michael Kaloudis, and Axel Kulcke. Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 104(1). - P.17-25.