

ИК спектры полиагрегатов воды в криоматрице азота

А. Дробышев, К. Абдыкалыков, А. Алдияров, В. Курносков,
Н. Токмолдин, Д. Жумагалиулы

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Толе би, 96, г. Алматы, 480012, Казахстан
E-mail: drobyшев@kazsu.kz*

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2006 г., после переработки 5 декабря 2006 г.

Предпринята попытка качественного определения состояния образующихся криоконденсатов воды в соответствии с их кластерным составом с использованием метода криоматричной изоляции. С этой целью проведено ИК спектрометрическое исследование тонких пленок криовакуумных конденсатов, образованных из смеси паров воды и азота в режиме совместной конденсации при температуре подложки $T = 16$ К. Процентный состав воды в азоте в большинстве экспериментов составлял 5%. Парциальное давление воды в ходе экспериментов и толщину пленок устанавливали таким образом, чтобы в последующем можно было проводить сравнение с чистыми водяными пленками с одинаковой приведенной толщиной, выращенными при одном и том же давлении и температуре. В результате сравнения полученных ИК спектров с данными других авторов сделаны выводы о том, что в процессе совместной конденсации воды и азота образуются полиагрегаты $(\text{H}_2\text{O})_n$ различного состава. В рассмотренном интервале концентраций большая часть полиагрегатов представляла собой димеры, присутствовали также полиагрегаты более высокого порядка, вплоть до гексамеров. Кроме того, наличие интенсивной полосы поглощения в диапазоне частот либрационных колебаний связано с присутствием в матрице азота микрокристаллитов воды. Предположительный циклический характер формирования кластеров позволил рассматривать их как зародыши кристаллической фазы. Параметры ближних порядков в образующихся полиагрегатах и микрокристаллитах могут во многом определять характер термостимулированных полиаморфных и полиморфных превращений в аморфной твердой воде.

Зроблено спробу якісного визначення стану криоконденсатів води, що утворюються, відповідно до їх кластерного складу з використанням методу криоматричної ізоляції. З цією метою проведено ІЧ спектрометричне дослідження тонких плівок криовакуумних конденсатів, утворених із суміші парів води та азоту в режимі спільної конденсації при температурі підкладки $T = 16$ К. Відсотковий склад води в азоті в більшості експериментів становив 5%. Парціальний тиск води в ході експериментів і товщину плівок установлювали таким чином, щоб надалі можна було проводити порівняння із чистими водяними плівками з однаковою наведеною товщиною, що вирощені при тому самому тиску й температурі. У результаті порівняння отриманих ІЧ спектрів з даними інших авторів зроблено висновки про те, що в процесі спільної конденсації води та азоту утворюються поліагрегати $(\text{H}_2\text{O})_n$ різного складу. У розглянутому інтервалі концентрацій більша частина поліагрегатів являла собою димери, були присутні також поліагрегати більш високого порядку, аж до гексамерів. Крім того, наявність інтенсивної смуги поглинання в діапазоні частот лібраційних коливань пов'язана із присутністю в матриці азоту мікрокристалітів води. Можливий циклічний характер формування кластерів дозволив розглядати їх як зародки кристалічної фази. Параметри ближніх порядків у поліагрегатах та мікрокристалітах, що утворюються, можуть багато в чому визначити характер термостимульованих поліаморфних та поліморфних перетворень в аморфній твердій воді.

PACS: **61.50.-f** Кристаллическое состояние;
78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;
78.30.Nv Другие неметаллические и органические материалы.

Ключевые слова: криоконденсаты, криоматричная изоляция кластер, полиагрегаты, микрокристаллиты.

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]. Предпринятые в настоящей работе исследования имели перед собой несколько иную цель, связанную со следующими обстоятельствами. 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 $T_g \approx 137$ К). Исследования трансформаций этих состояний воды в зависимости от времени жизни и температуры в последние 10–15 лет проводятся очень интенсивно. Их результаты не столько противоречат друг другу, сколько по-разному интерпретируются. Причина — достаточно широкий разброс данных экспериментов, которые в пределах точности поддержания условий опыта повторяют друг друга [7,8]. В итоге, пришли к выводу, что свойства криоконденсатов воды, помимо температуры и скорости роста, также чувствительны к ряду дополнительных экспериментальных факторов, таких как угол взаимодействия между молекулами воды и подложкой, время выдержки образца, скорость отогрева, его геометрические размеры и т.д.

Недавно нами были проведены исследования, основная цель которых состояла в выяснении ответа на следующий вопрос: какова стабильность экспериментальных данных, получаемых при постоянных (в пределах возможности установки) условиях проведения измерений [9]. В экспериментах образцы аморфной твердой воды (ASW) толщиной 0,75 мкм в режиме «background condensation» осаждались на металлическую подложку при температуре 16 К. Давление газовой фазы над подложкой в ходе конденсации устанавливалось в интервале от $2 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ Торр. Это, по сути, обеспечивало разность температур в ходе конденсации между подложкой и границей раздела фаз, не превышающую 0,01 К. В результате проведенных исследований выяснилось, что при одних и тех же условиях отогрева образцы, конденсированные при одинаковых условиях, могут вести себя существенно различным образом. Отсылая за деталями в [9], отметим лишь, что нами был сделан следующий

вывод. Решающим фактором такого поведения образцов в процессе термостимулированных превращений является соотношение между кубическими и гексагональными зародышами в матрице аморфной твердой воды. Установление того или иного соотношения между ними имеет случайный, стохастический характер, разумеется, с учетом экспериментальных возможностей поддержания постоянства базовых параметров (температура конденсации, скорость осаждения, скорость нагрева).

Таким образом, нами была предпринята попытка качественного определения состояния образующихся криоконденсатов с точки зрения их кластерного состава. Проведена серия экспериментов, в которых образцы осаждали в режиме соконденсации. В качестве матричного газа использовали азот. Процентный состав воды в азоте в большинстве экспериментов составлял 5%. Парциальные давления воды в ходе экспериментов устанавливались таким образом, чтобы в последующем можно было проводить сравнение с чистыми водяными пленками, выращенными при том же давлении (равном парциальному давлению воды в смеси) и той же температуре. При равных временах осаждения смеси и чистой воды можно считать, что «приведенная» толщина воды в матрице азота приблизительно равна толщине чистой пленки. Необходимо уточнить, что речь идет не об изучении матрично-изолированных молекул воды в матрице азота (для этого процентное содержание воды велико), а о составе составляющих процесса криоосаждения молекул воды на подложку при температуре 16 К.

Эксперимент

Измерения проводили на экспериментальной установке, которая подробно описана ранее [10], так что перейдем к описанию собственно измерений. После откачки вакуумной камеры установки до давления 10^{-7} Торр включалась микрокриогенная система и начиналось охлаждение подложки (медная зеркальная посеребренная поверхность). Одновременно специальной задвижкой (KBr) подложку перекрывали от основного объема камеры, что препятствовало возможным неконтролируемым процессам конденсации. По достижении температуры подложки 16 К с помощью одного из натекаелей в камере устанавливалось рабочее давление паров воды ($\sim 10^{-6}$ Торр), после чего с помощью второго натекаеля в камеру напускался азот до давления, соответствующего рабочему составу смеси воды и азота. Таким образом, если давление паров воды составляло 10^{-6} Торр, а результирующее давление после напуска азота равнялось $5 \cdot 10^{-5}$ Торр, то концентрацию воды в смеси можно было считать приблизительно равной 2%. Далее откачку вакуумной камеры прекращали, защитную задвижку с помощью магнитопривода отводили в сторону и с помощью лазерного интерферометра измеряли скорость

роста и толщину образующейся пленки смеси газов. По достижении заданной толщины образца напуск газов в камеру отключали, подложку перекрывали защитной пластиной, открывали вентиль и вакуумную камеру вновь откачивали до предельно высокого вакуума.

Одна из характерных интерференционных картин роста пленки криоконденсата из смеси азот–вода приведена на рис. 1. При парциальном давлении паров воды $P=2 \cdot 10^{-6}$ Торр и азота $P=4 \cdot 10^{-5}$ Торр получали смесь, состоящую из 5% воды и 95 % азота. Температура конденсации 16 К. Общее время конденсации составляет 960 с, толщина образца 17 мкм. Например, при давлении паров чистой воды $2 \cdot 10^{-6}$ Торр за время 960 с образуется пленка толщиной приблизительно 0,8 мкм [10]. Именно таким образом в последующем нужно будет проводить сравнение описываемого эксперимента (принимая коэффициенты конденсации азота и воды при данных условиях равными 1).

Затем проводили измерения ИК спектров образца в интервале частот $400\text{--}4200\text{ см}^{-1}$. На рис. 2 приведен характерный спектр отражения пленки, интерферограмма роста которой представлена на рис. 1. Ясно, что из-за оптической прозрачности азота в данном интервале частот, полосы поглощения на рисунке являются результатом взаимодействия излучения ИК спектрометра с молекулами воды. Важно отметить, что спектр снят через 60 мин после конденсации. Мы провели специальные измерения, которые показали, что время существования такой системы является важным фактором. Ниже будут приведены данные по эволюционным изменениям в пленке со временем. Таким образом, пленка толщиной 17 мкм состоит из 95% молекул азота и 5% молекул воды. Как уже отмечалось, если конденсировать при данном парциальном давлении чистую воду, то за указанное на рис. 1 время конденсации на подложке образуется пленка толщиной приблизительно 0,8 мкм.

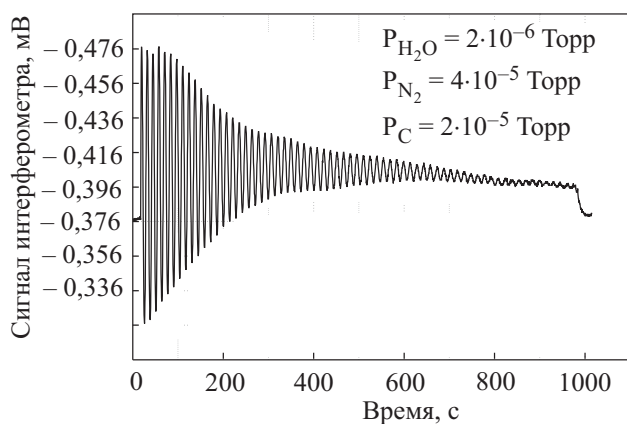


Рис. 1. Изменение сигнала лазерного интерферометра в процессе образования криоконденсата смеси, состоящей из 5% воды и 95% азота. Температура конденсации 16 К, толщина пленки 17 мкм.

Результаты и обсуждения

На представленном на рис. 2 спектре отчетливо проявляются особенности, качественная интерпретация которых не вполне очевидна, но имеет вполне реальную физическую основу. Так, узкий пик поглощения на частоте $\nu = 3680\text{ см}^{-1}$ может быть связан с валентными колебаниями квазисвободных молекул воды, замороженных в матрицу. Незначительное по сравнению со свободными молекулами воды смещение в сторону более низких частот можно объяснить взаимодействием молекул воды с решеткой матрицы по механизму, описанному в [11]. Кроме того, эта полоса может быть проявлением образования иммобилизованных димеров молекул воды. Плечо на частоте $\nu = 3713\text{ см}^{-1}$ вполне возможно является разрешением валентных симметричных и несимметричных колебаний мономеров. Более подробный анализ особенностей спектров, связанный с кластерным составом пленки, будет проведен ниже.

Интервал частот $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям водородосвязанных молекул воды. Расщепление этой полосы, по крайней мере, на четыре составляющих, очевидно, связано с наличием в матрице азота полиагрегатов воды различного состава, образовавшихся в процессе конденсации. Этот процесс мог осуществиться или в адсорбционном слое непосредственно перед конденсацией или уже в матрице азота в процессе диффузии молекул воды.

Полоса деформационных колебаний молекул воды (в районе 1610 см^{-1}) исключительно узкая по сравнению с данными для чистого льда (смотри ниже). Кроме того, имеется выраженное расщепление этой полосы на две составляющие. Мы полагаем, что это связано с различием в энергиях деформационных колебаний объемных и поверхностных молекул воды, составляющих кластеры. Не исключено также, что это является следствием донорно-акцепторной природы формирования полиагрегатов [2].

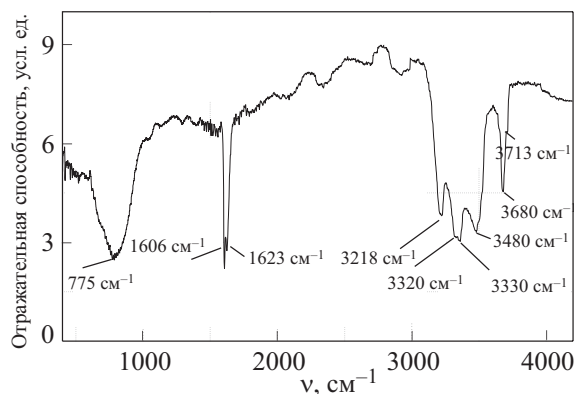


Рис. 2. ИК спектр пленки криоконденсата смеси, состоящей из 5% воды и 95% азота. Температура конденсации 16 К, толщина пленки 17 мкм.

Очень интенсивной является полоса поглощения с максимумом на частоте 775 см^{-1} , соответствующая либрационным колебаниям молекулы воды, так называемым, «заторможенным вращениям». Ее возникновение связано с внутримолекулярным протонным туннелированием. У аморфных льдов (смотри ниже), образованных при температуре конденсации ниже 80 К , эта полоса практически отсутствует. Наличие ее в нашем случае может свидетельствовать о присутствии в матрице азота микрокристаллитов льда.

Как было отмечено выше, спектр на рис. 2 был получен через 60 мин после конденсации пленки. Нами были проведены специальные исследования стабильности во времени системы вода–азот в рассматриваемых концентрациях. Для этого при фиксированных условиях ($T = 16\text{ К}$, $P = 10^{-7}\text{ Торр}$) измеряли спектры отражения образцов с различным временем жизни. Измерения с закрытой и открытой подложкой различий не выявили. Полученные результаты по эволюции ИК спектров во времени представлены на рис. 3.

Как видно из представленных данных, в диапазоне частот валентных и деформационных колебаний молекул воды дополнительная выдержка образца практически не сказывается на характере спектра и значениях характеристических частот. Однако в диапазоне частот, соответствующих либрационным колебаниям, спектр претерпевает кардинальные изменения. Полоса с максимумом на 685 см^{-1} становится интенсивнее, одновременно смещаясь в более высокие частоты. Если бы эти изменения сопровождалось смещением валентных колебаний в более низкие частоты, то можно было бы сделать вывод, что степень водородосвязанности молекул воды в матрице азота усиливается по всему объему пленки. В данном же случае, возможно, мы наблюдаем реакцию на изменения в ближнем порядке микрокри-

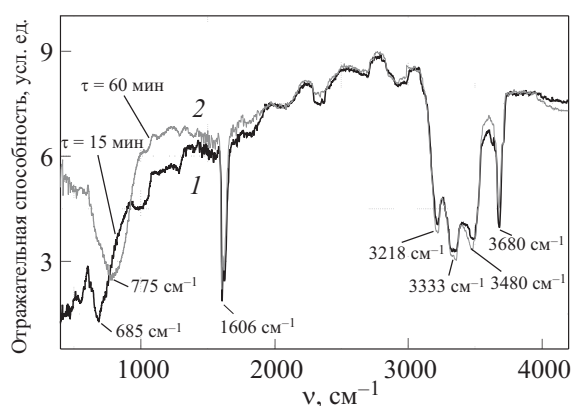


Рис. 3. Эволюция ИК спектра пленки криоконденсата толщиной 17 мкм , состоящей из 5% воды и 95% азота. Температура конденсации 16 К . Давление в камере во время измерений 10^{-7} Торр . Измерения проведены через 15 мин (1), через 60 мин (2) после осаждения пленок.

сталлитов, так как известно [12], что либрации более чувствительны к ним, чем валентные колебания.

После измерения ИК спектров образца дальнейший эксперимент проводился следующим образом. Защитная пластинка перекрывала подложку и происходил отогрев образца. По достижении $T \approx 38\text{ К}$ начиналась интенсивная сублимация азота с поверхности подложки. Давление в камере повышалось от 10^{-7} до 10^{-5} Торр . После откачки насосами давление вновь устанавливалось на начальном уровне. Вновь включалась микрокриогенная система, и температура подложки доводилась до 16 К . Что же происходило в это время с молекулами воды, замороженными в матрицу в квазисвободном состоянии и в виде полиагрегатов различного размера? Очевидно, что в замкнутом пространстве между защитной пластинкой и подложкой (расстояние между ними около 5 мм) осуществлялся процесс перекомденсации этих структурных элементов на поверхность подложки. Причем температура подложки и температура осаждаемого вещества должны быть одинаковыми и равными 38 К . Учитывая, что в данном эксперименте начальная толщина пленки составляет 5 мкм , и полагая, что все молекулы воды конденсируются на подложку, получаем расчетную толщину образующегося слоя воды на подложке $d \approx 0,25\text{ мкм}$.

Измерения ИК спектров образовавшегося из матрицы азота осадка проводили непосредственно после образования слоев. Эти данные приведены на рис. 4 (кривая 2) в сравнении с ИК спектром молекул воды в матрице азота (кривая 1), а также с данными для пленки чистой воды толщиной $0,25\text{ мкм}$ (кривая 3). Для удобства сравнения все спектры нормированы по базовой линии, соответствующей ИК спектру чистой подложки.

Как видно на рис. 4, отличие в спектрах имеет принципиальный характер. Удобнее будет сравнивать эти три спектра по парам. Итак, кривая 1 и кривая 3. Диапазон частот валентных колебаний. Очевидное отличие криоконденсата смеси от чистой водяной пленки, как уже отмечалось, заключается не только в наличии у кривой 1 полосы поглощения свободных молекул воды на частоте 3680 см^{-1} , но и сложной структуры валентной полосы водородосвязанных молекул в интервале частот $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Причем, основные особенности этой полосы, такие как количество субполос (минимумов), сохраняются для различных толщин пленок. Валентная полоса пленки чистой воды значительно смещена в область более низких частот. Это свидетельствует о большей водородосвязанности молекул воды в аморфной твердой воде (ASW), чем в полиагрегатах и кристаллитах, находящихся в матрице азота. Возможно, причиной является роль поверхностных молекул полиагрегатов, на которых разрываются цепочки водородных связей. Косвенным подтверждением этого является наличие

двух небольших минимумов либрационных колебаний, которые могут быть соотнесены с внутримолекулярным протонным туннелированием в объемных и поверхностных молекулах воды.

Важным существенным отличием кривых 1 и 3 является характер деформационных колебаний молекулы воды на частоте порядка 1610 см^{-1} . Для 100% пленки аморфной воды (кривая 3) характерным для этих колебаний является наличие широкой и относительно слабой полосы поглощения. Для анализируемого же образца смеси воды и азота (кривая 1) эта полоса представляет собой очень резкий и узкий пик с большой амплитудой поглощения. Кроме того, эта полоса расщепляется на две (на рис. 4 из-за применения операции «baseline» и дополнительного сглаживания это расщепление не так наглядно, как на рис. 2 и 3). Такой эффект может быть обусловлен двумя (скорее всего, взаимосвязанными) причинами — проявлением кластерного состава воды в матрице и взаимодействием полиагрегатов с решеткой криокристалла азота. В частности, к расщеплению полосы деформационных колебаний может привести паритетное соотношение между объемными и поверхностными молекулами, составляющими кластеры. По этой же причине полоса либрационных колебаний также может расщепиться, как это видно на рисунке.

Нагрев образца до температуры 38 К приводит к испарению матрицы азота и «конденсации» структурных элементов на подложке. Кавычки означают, что осаждение полиагрегатов воды из матрицы на подложку сложно назвать конденсацией, но еще труднее, на наш взгляд, дать новое точное определение этому процессу. Во всяком случае ИК спектр подложки после испарения азота можно интерпретировать таким образом, что на подложке находится вода в твердом

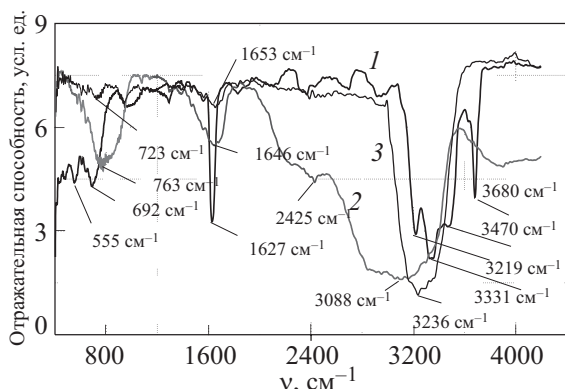


Рис. 4. Отражательная способность подложки с различными покрытиями. ИК спектр пленки толщиной 5 мкм, образованной в ходе соконденсации 5% H_2O и 95% N_2 на подложку при $T = 16\text{ К}$ и $P = 2 \cdot 10^{-5}\text{ Торр}$ (1); ИК спектр пленки, образованной из матрицы при $T = 38\text{ К}$ после испарения азота, расчетная толщина пленки 0,25 мкм (2); ИК спектр пленки чистой воды толщиной 0,25 мкм, образованной при $T = 38\text{ К}$ и $P = 10^{-6}\text{ Торр}$ (3).

состоянии, которое, однако, сложно сравнить как с аморфными, так и с кристаллическими ее формами. В особенности это касается диапазона частот валентных колебаний. Большая ширина этой полосы может говорить о значительном рассеянии падающего излучения глобара на образце, который, по всей видимости, представляет собой мелкодисперсную систему, состоящую из наноразмерных микрокристаллитов льда. При меньших частотах длина волны излучения становится много больше характерных размеров этих частиц, в результате чего поглощение на частоте деформационных и либрационных колебаний приобретает схожие с чистой аморфной водой параметры.

Многочисленные измерения криоматрично-изолированных систем, проведенные за последние годы различными исследователями, позволяют вполне достоверно интерпретировать полученные нами результаты и их особенности. В настоящей работе проведено сравнение с результатами исследований [16,17], что представлено на рис. 5 и 6.

При интерпретации наших результатов учтены данные исследований, приведенные в [2]. Эти сравнения позволили качественно оценить кластерный состав в исследуемом образце. Как и следовало ожидать для таких больших концентраций воды в азоте, мономеры H_2O в кластерном составе представлены незначительно, гораздо большую часть составляют димеры. Некоторые авторы [18] относят к колебаниям в димерах также и частоту 3682 см^{-1} , отнесенную на рисунке к полимерам.

Кроме того, в спектре присутствуют частоты, которые могут быть соотнесены с кластерами более высоких порядков, вплоть до гексамеров. Причем, как отмечается в [16], объединение молекул воды в них имеет замкнутую, циклическую природу. Таким обра-

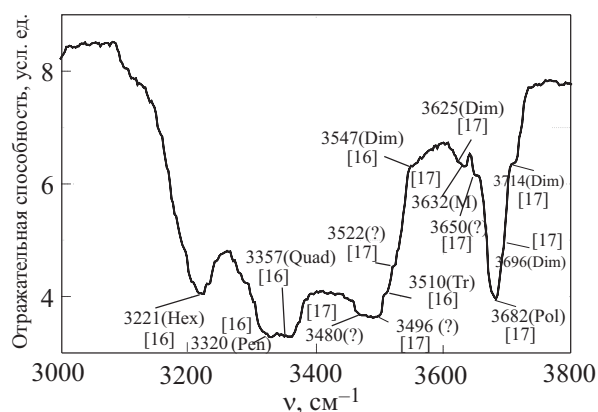


Рис. 5. Характерные особенности ИК спектров молекул воды в матрице азота в диапазоне валентных колебаний. Пленка толщиной 5 мкм образована в ходе соконденсации 5% H_2O и 95% N_2 на подложку при $T = 16\text{ К}$. М — мономеры, Dim — димеры, Tr — тримеры, Quad — квадromеры, Pen — пентамеры, Hex — гексамеры, Pol — полимеры.

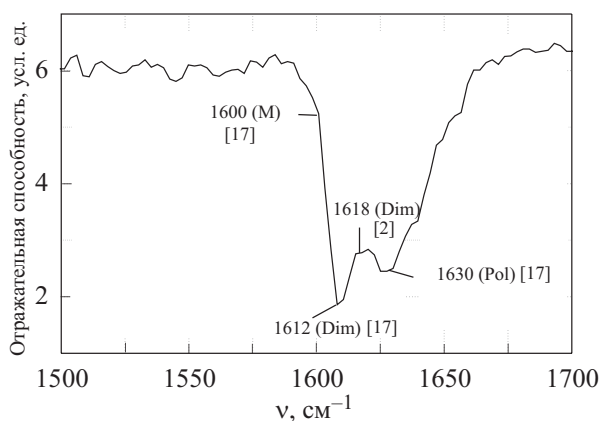


Рис. 6. Характерные особенности ИК спектров молекул воды в матрице азота в диапазоне частот деформационных колебаний. Пленка толщиной 5 мкм образована в ходе соконденсации 5% H_2O и 95% N_2 на подложку при $T = 16$ К.

зом, по сути, речь идет о зародышах новой (кристаллической) фазы. Именно соотношение между ними и может определить характер термостимулированных трансформаций в аморфной твердой воде.

Выводы

1. Процесс соконденсации воды и азота сопровождается образованием полиагрегатов воды различной величины. Этот процесс начинается уже в газовой фазе и продолжается, видимо, в адсорбслое. На это указывает тот факт, что образованная пленка на начальном этапе существования является существенно неравновесной. По крайней мере, в течение примерно 60 мин в ней осуществляются процессы перестройки, заключающиеся, возможно, в ориентационном упорядочении кластеров в матрице азота, а также в поглощении более крупными полиагрегатами более мелких соседних кластеров (процесс коалесценции). Эти процессы сказываются преимущественно на либрационной полосе, что свидетельствует об упорядочении в полиагрегатах на уровне ближнего порядка.

2. Расщепление полос поглощения на частоте деформационных и либрационных колебаний является следствием различия в энергиях соответствующих колебаний у объемных и поверхностных молекул. Это может проявиться при условии, когда соотношение между числом этих молекул будет соизмеримым, т.е. у полиагрегатов молекул воды в матрице.

3. Процесс испарения матрицы азота и последующей «конденсации» полиагрегатов воды на подложку приводит к формированию на ней мелкодисперсной среды, состоящей из частиц различного размера. Косвенным подтверждением этого процесса может служить рассеяние света от частоты валентных колебаний до частоты порядка 2000 см^{-1} .

4. Процесс соконденсации воды и азота сопровождается образованием полиагрегатов различного размера, а также микрокристаллитов. Можно предположить, что эти структурные элементы формируются и при конденсации чистой воды. Эти элементы имеют кристаллическую структуру и являются зародышами кубической и гексагональной фаз в аморфной твердой воде. Характер термостимулированных превращений в ASW будет во многом определяться свойствами этих зародышей и их концентрацией [13–15]. Температурные границы существования трех аморфных состояний — высокоплотных, низкоплотных и заторможенных аморфов, а также двух кристаллических форм (кубические и гексагональные льды) будут определяться кластерным составом воды, формирующимся непосредственно в ходе криосоаждения. Этот процесс кластерообразования имеет в определенной степени случайный характер, что находит свое отражение в существенном разбросе имеющихся в литературе экспериментальных данных.

1. M. Thiel, E. Becker, and G. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **27**, 486 (1957).
2. J.P. Perchard, *Chem. Phys.* **266**, 109 (2001).
3. E.F. Burton and W.F. Oliver, *Nature (London)* **135**, 505 (1935).
4. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, New York (1999).
5. P.J. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1669 (2003).
6. C.A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
7. N.J. Sack and R.A. Baragiola, *Phys. Rev.* **B48**, 9973 (1993).
8. M.S. Westley, G.A. Baratta, and R.A. Baragiola, *J. Chem. Phys.* **108**, 3321 (1998).
9. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 627 (2007).
10. A.S. Drobyshev and T.A. Prokhodtseva, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 431 (2000).
11. Sh. Hirabayashi, K. Ohno, and K. Yamada, *J. Chem. Phys.* **122**, 194506-1 (2005).
12. Ph. Parent, C. Laffon, C. Mangeney, F. Bournel, and M. Tronc, *J. Chem. Phys.* **117**, 10842 (2002).
13. P. Jenniskens and D. Blake, *Science* **265**, 753 (1994).
14. P. Jenniskens, and D. Blake, *Astrophys. J.* **473**, 1104 (1996).
15. P. Jenniskens, S.F. Banham, D.F. Blake, and M.R.S. McCoustra, *J. Chem. Phys.* **107**, 1232 (1997).
16. M.E.Fajardo and S. Tam., *J. Chem. Phys.* **115**, 6807 (2001).
17. A.J. Tursi and E.R. Nixon, *J. Chem. Phys.* **52**, 1521 (1970).
18. J.B.Paul, C.P.Collier, R.J.Saykally, J.J.Sherer, and A.O. Keefe, *J. Phys. Chem.* **101**, 5211 (1997).

IR spectra of water polyaggregates in nitrogen cryomatrix

A. Drobyshev, K. Abdikalykov, A. Aldiyrov,
V. Kurnosov, N. Tokmoldin, and D. Zhumagaliuly

An attempt is made to determine qualitatively the state of water cryocondensates in terms of their cluster composition using cryomatrix isolation. We have performed IR-spectrometric studies of thin films of cryovacuum condensates, deposited from a water-N₂ mixture in the co-condensation regime at the substrate temperature $T = 16$ K. In most experiments the percentage of water in the mixture was 5%. The partial pressures of water during the experiments and the film thicknesses were adjusted to the values, which allowed a comparison of the mixture films with pure water films grown at the same pressures and temperatures, and hence having the same reduced thicknesses. The comparison of the obtained IR spectra with the other authors' data led us to the conclusion that polyaggregates (H₂O)_{*n*} of various compositions are formed during co-conden-

sation of water and nitrogen. In the examined range of water concentrations most polyaggregates appear to be dimers, though other polyaggregates, up to hexamers, are also present. Moreover, the intense absorption band in the range of libration oscillations is interpreted as the presence of water microcrystallites in the nitrogen matrix. It is assumed that the formation of clusters is cyclic in character. Hence, clusters can be considered as nuclei of the crystalline phase. The short-range order parameters in the deposited polyaggregates and microcrystallites may largely determine the character of thermo-stimulated polyamorphous and polymorphous transitions in amorphous solid water.

PACS: **61.50.-f** Crystalline state;
78.30.-j Infrared and Raman spectra;
78.30.Hv Other nonmetallic inorganics.

Keywords: cryocondensates, cryomatrix isolation, cluster, polyaggregates, microcrystallites.