

ИК спектры криоконденсатов изотопической смеси воды при термоциклировании

А. Алдияров, А. С. Дробышев, Ш. Ш. Сарсембинов

Казахский государственный национальный университет, Толе би, 96, г. Алматы, 480012, Казахстан
E-mail: drobyshev@nursat.kz

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2001 г., после переработки 19 ноября 2001 г.

Измерены ИК спектры тонких пленок вакуумных конденсатов изотопической смеси воды в пропорции H_2O (10%), HDO (50%) и D_2O (40%). Конденсация осуществлялась на металлическом зеркале из инвара в интервале температур 30–130 К при давлении газовой фазы в ходе криоосаждения $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. В процессе отогрева этих криоконденсатов происходят структурные превращения, приводящие к изменению энергии водородных связей между молекулами. Проведенные расчеты для различных типов валентных колебаний смеси показали, что это соответствует уменьшению энтальпии водородной связи при повышении температуры. Увеличение температуры криоконденсатов, образованных при 30 К, приводит к значительному уменьшению частот полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям молекул D_2O и HDO . В диапазоне частот либрационных колебаний при повышении температуры обнаружено существенное изменение спектра криоконденсата изотопической смеси воды. Причиной этого, по-видимому, является термостимулированный протон-протонный и дейтрон-дейтронный обмен между молекулами D_2O и HDO .

Виміряно ІЧ спектри тонких плівок вакуумних конденсатів ізотопічної суміші води у пропорції H_2O (10%), HDO (50%) та D_2O (40%). Конденсація здійснювалася на металевому дзеркалі з інвару у інтервалі температур 30–130 К при тиску газової фази в ході криоосадження $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. У процесі відігрівання криоконденсатів відбуваються структурні перетворення, що призводять до зміни енергії водневих зв'язків між молекулами. Проведені розрахунки для різноманітних типів валентних коливань суміші показали, що це відповідає зменшенню ентальпії водневого зв'язку при підвищенні температури. Збільшення температури криоконденсатів, що утворені при 30 К, призводить до значного зменшення частот смуг поглинання, відповідних деформаційним коливанням молекул D_2O та HDO . У діапазоні частот лібраційних коливань при підвищенні температури виявлено істотну зміну спектра криоконденсатів ізотопічної суміші води. Причиною цього, певно, є термостимульований протон-протонний та дейтрон-дейтронний обмін між молекулами D_2O та HDO .

PACS: 78.30.Hv

Введение

Одной из фундаментальных задач современной физики является проблема самоорганизации и эволюции открытых систем, в которых возможно существование промежуточных метастабильных состояний. Степень устойчивости этих состояний во многом определяется термодинамическими условиями фазообразования и внутримолекуляр-

ным строением исследуемого вещества. Что касается термодинамических условий, то область низкотемпературных превращений газ—твердое тело представляется наиболее подходящей для изучения данных систем. Малые скорости конденсации и существенные переохлаждения относительно равновесных параметров значительно сокращают время жизни молекул в адсорбслое, что приводит

к формированию реальных криокристаллов. Это особенно характерно для веществ, молекулы которых имеют те или иные особенности, такие, к примеру, как собственный дипольный момент. Типичными представителями таких молекул являются вода и тяжелая вода. Более того, наличие дальнедействующего межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородной связью, стимулирует процессы образования полиагрегатов из молекул воды, что в значительной степени определяет макрохарактеристики образующейся в ходе криосаждения твердой фазы. Таким образом, определение влияния параметров внутримолекулярного строения и сил межмолекулярного взаимодействия, в частности водородной связи, на образование вакуумных конденсатов воды может способствовать пониманию механизмов формирования и принципов поведения открытых неустойчивых систем.

Из сказанного становится ясно, что температура формирования и существования криокристаллов является важнейшим фактором, определяющим структуру образующейся твердой фазы. Проведенные авторами [1] исследования выявили существенную зависимость ИК спектров воды и тяжелой воды от температуры. Эти исследования выполнены на достаточно толстых образцах (более 3 мкм). При этом не анализировалась тонкая структура характеристических полос поглощения, соответствующих основным внутримолекулярным колебаниям. Вместе с тем известно [2], что такие процессы, как кластерообразование и взаимодействие по водородным связям, могут проявиться в спектрах в виде обертонов на фоне основных частот. Более того, наличие статического поля, обусловленного возникновением водородных связей в кристалле, приводит к возмущению фундаментальных внутримолекулярных и решеточных колебаний, что сказывается на смещении их частот и на амплитудах поглощения. Таким образом, анализ ИК спектров криовакуумных конденсатов, образованных при различных термодинамических параметрах, может дать информацию об изменении характера межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Наличие у воды устойчивых изотопов (D_2O и HDO) позволяет получить более полную информацию в рамках излагаемой проблемы, так как становится возможным экспериментальное определение влияния особенностей внутримолекулярного строения на свойства криокристаллов. В этой связи в настоящей работе проведены исследования влияния температуры на ИК спектры тонких слоев криоконденсатов изотопической смеси воды.

Экспериментальная установка и методика измерений

Измерения проведены на экспериментальной установке, подробно описанной в [3]. Объектом исследования являлась вода, состоящая в основном из HDO и D_2O . Для контроля изотопического состава воды были проведены масс-спектрометрические исследования с помощью измерителя парциальных давлений остаточных газов ИПДО-1. На основании полученного масс-спектра рассчитан массовый состав воды — H_2O (10%), HDO (50%) и D_2O (40%). Погрешность измерений составила 3–5%.

Используемое ранее термостабилизирующее устройство не позволяло достигнуть желаемой точности поддержания температуры. Поэтому была проведена модернизация системы термостабилизации криостата установки, описанной в [3]. Дополнительные нагреватели, управляемые компьютером, позволили поддерживать температуру поверхности конденсации с погрешностью не более 0,05 К. В установке использовался криостат, который крепился на верхнем низкотемпературном фланце микрокриогенной машины системы Гиффорда–Мак-Магона.

ИК спектры отражения измеряли на спектрометре ИКС-29. При модернизации установки был смонтирован обводной оптический канал, что дало возможность работать в двухлучевом режиме. В результате повысилось качество ИК спектров и упростилась их обработка. Точность измерения составила $0,75 \text{ см}^{-1}$ с разрешением, согласно паспортным данным спектрометра, $R = 850$. Вместе с тем часть представленных результатов была получена до модернизации установки в однолучевом режиме, что при обсуждении специально отмечается.

Методика проведения измерений заключалась в следующем. Образец толщиной $d = 0,12 \text{ мкм}$ конденсировали при температуре подложки 30 К и давлении $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. Далее снимали ИК спектр отражения системы криокристалл–подложка. Полученные кривые соответствуют спектрам поглощения, зарегистрированным в ходе двойного прохождения оптического сигнала через пленку криокристалла. После измерения спектров при температуре конденсации медленно повышали температуру подложки со скоростью не более 0,05 К/с. При достижении заданной температуры включали систему термостабилизации и проводили измерение ИК спектра. Далее температуру подложки вновь понижали до 30 К и измеряли отражательные характеристики.

Результаты и обсуждение

Многочисленные спектральные исследования льдов показывают, что внутримолекулярные частоты колебаний молекул воды зависят от температуры и давления. Это является следствием структурного многообразия твердой фазы воды. В термодинамическом диапазоне существования так называемых вакуумных конденсатов (низкие температуры и давления) основное состояние воды имеет гексагональную структуру *Ih*. В низкотемпературной области существования *Ih*-льда возможно образование его метастабильных форм. При температурах конденсации меньше 100 К образуется аморфная фаза, которая с повышением температуры [4] необратимым образом переходит в другую метастабильную форму гексагонального льда — в так называемый кубический лед *Ic*. Этот переход не имеет строго определенной температуры и наблюдается в интервале от 120 до 160 К [5]. Дальнейшее повышение температуры кубического льда приводит к его необратимому превращению в гексагональный лед. Этот переход также имеет размытые температурные границы, от 140 К [4] до 200 К [6]. Причины такой неопределенности температурных границ существования структурных модификаций вакуумных конденсатов воды до сих пор окончательно не установлены. Высказываются предположения [7], что это обусловлено не только температурой конденсации, но и скоростями роста и нагрева пленок, а также температурной предысторией образцов. На наш взгляд, причина гораздо глубже и связана с принципиальной неупорядоченностью гексагонального льда по протонам (дейтронам). Высказанные соображения стимулировали проведение исследований, результаты которых излагаются ниже.

ИК спектры криоконденсатов изотопической смеси воды при температурах 30 и 130 К приведены на рис. 1–5. Для удобства анализа спектры смещены по оси ординат с сохранением масштаба. Толщина образцов в большинстве экспериментов составляла 0,12 мкм. С одной стороны, этого достаточно для формирования основных полос поглощения, а с другой стороны, позволяет проанализировать тонкую структуру спектров.

Общий вывод, который можно сделать при анализе приведенных спектров, заключается в том, что изменение температуры подложки приводит к значительным трансформациям спектров в диапазонах характеристических частот. Наблюдается смещение полос поглощения, изменение их ширины и тонкой структуры.

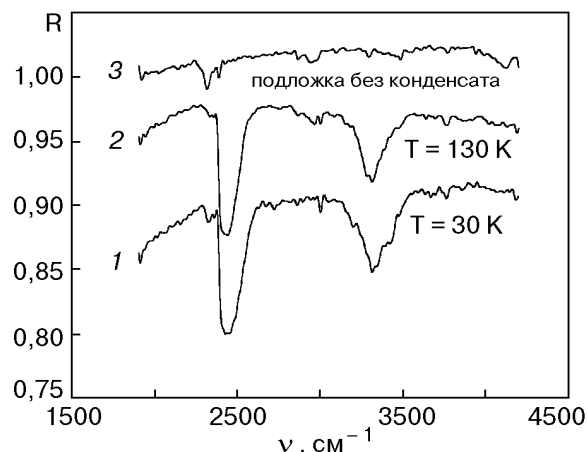


Рис. 1. ИК спектры криоконденсатов изотопической смеси воды толщиной 0,12 мкм при различных температурах подложки. Смещение по оси ординат: 0 (1); +0,06 (2); +0,07 (3) (R — коэффициент отражения).

Для детального анализа ниже рассмотрены более узкие участки спектров, соответствующие тем или иным типам колебаний.

1. Диапазон 3000–3500 cm^{-1} . Пик поглощения в этом диапазоне формируется в основном за счет характеристических валентных колебаний O–H молекулы H₂O [8]. Как видно на рис. 2, отогрев слоя приводит к существенным изменениям в спектре, который становится более гладким, а тонкая структура — менее выраженной. Кроме того, в ходе отогрева полоса сужается и на полуширине поглощения смещается в область более низких частот. Можно предположить, что этот процесс соответствует структурным трансформациям в ходе отжига и переходу образца в более

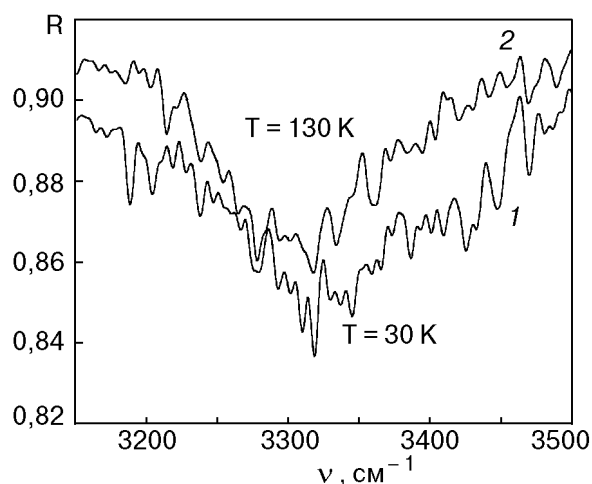


Рис. 2. ИК спектры криоконденсатов изотопической смеси воды толщиной 0,12 мкм при различных температурах подложки. Смещение по оси ординат: 0 (1); -0,013 (2).

устойчивое состояние, что должно привести к изменению энергии водородных связей O–H...O между молекулами HDO. Этот сдвиг частоты по Баджеру и Бауэру [7] связан с изменением энергии водородных связей простым соотношением:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = -\frac{\Delta H}{0,024},$$

где ΔH — изменение энтальпии валентной связи O–H в статическом поле водородной связи.

С использованием этого соотношения проведено вычисление изменения энтальпии водородной связи в результате повышения температуры пленки для частот, соответствующих значениям на полуширине полосы поглощения, равным $\nu_{T=30\text{ K}} = 3340\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{T=130\text{ K}} = 3316\text{ см}^{-1}$. Величина сдвига частоты при отогреве образца от 30 до 130 К составляет $\Delta\nu = 24\text{ см}^{-1}$, и соответствующее изменение энтальпии водородной связи для колебаний O–H молекулы HDO ΔH равно $-3,96\text{ Дж/моль}$. Таким образом, повышение температуры приводит к уменьшению энергии водородной связи для данного типа колебания молекулы.

2. Диапазон $2350\text{--}2600\text{ см}^{-1}$. Это диапазон валентных колебаний D₂O и связи D–O молекулы HDO. Пик поглощения, очевидно, является суперпозицией этих колебаний (рис. 3). Видно, что отжиг образца приводит к сглаживанию спектра, делает его значительно более узким, чем у криоконденсата, образованного при 30 К. Ранее аналогичные результаты получены нами для более толстых пленок криоконденсатов D₂O [1]. В [1] также обнаружено существенное сужение валентной полосы поглощения при отогреве образца. Эти результаты качественно совпадают с исследованиями [8], хотя и температурные режимы, и условия приготовления образцов существенно отличаются.

Аналогично приведенным выше расчетам для данного типа колебаний нами были проведены вычисления изменения энтальпии водородной связи при отогреве пленки. Соответствующие различным температурам частоты равны $\nu_{T=30\text{ K}} = 2459\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{T=130\text{ K}} = 2450\text{ см}^{-1}$. Таким образом, величина сдвига частоты при отогреве образца от 30 до 130 К составляет $\Delta\nu = 9\text{ см}^{-1}$, и соответствующее изменение энтальпии водородной связи для колебаний O–D ΔH равно $-2,58\text{ Дж/моль}$. Следовательно, как и для связи O–H в молекуле HDO повышение температуры приводит к уменьшению энергии водородной связи, хотя величина изменения заметно меньше. Это, по-видимому, обусловлено различием в массах протона и дейтрона.

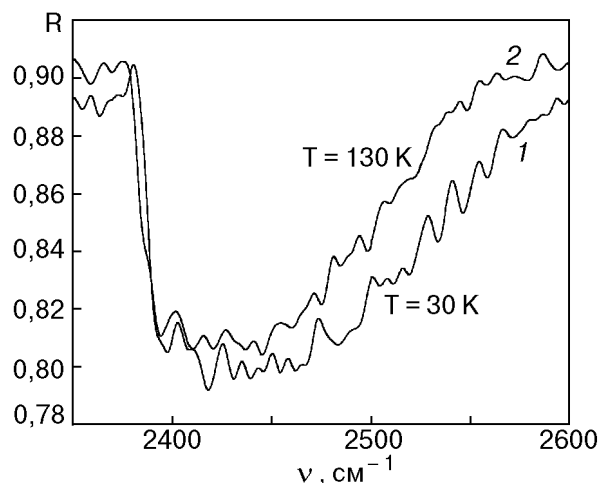


Рис. 3. ИК спектры кристалла толщиной 0,12 мкм в диапазоне валентных колебаний D–O. Измерения проведены при температуре конденсации 30 К (1) и после отжига до 130 К (2). Смещение по оси ординат: 0 (1); $-0,025$ (2).

3. Диапазон $800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Этот диапазон соответствует так называемым «ножничным» колебаниям молекул D₂O и HDO. Результаты измерения ИК спектров в данном диапазоне представлены на рис. 4 (получены в однолучевом режиме работы спектрометра). На нем приведены спектры, измеренные при трех температурах: 30 К (температура конденсации, спектр 1); 90 К (первый этап отогрева, спектр 2); 130 К (второй этап отогрева, спектр 3).

Как видно на рисунке, отжиг образца приводит к значительным изменениям характера спектра. В

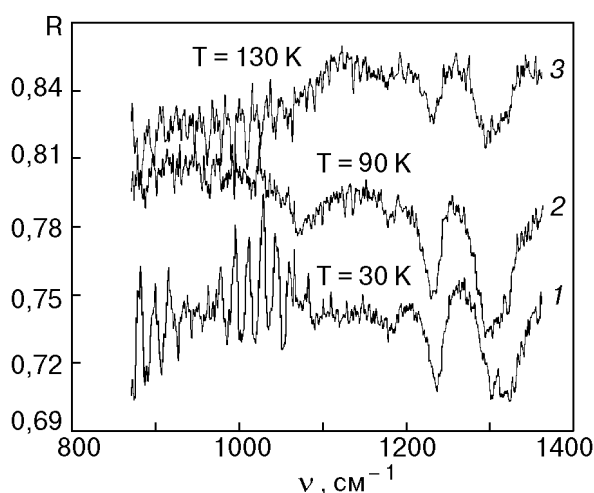


Рис. 4. ИК спектры криоконденсатов изотопической смеси воды толщиной 0,12 мкм при различных температурах подложки. Смещение по оси ординат: 0 (1); 0,03 (2); 0,1 (3).

первую очередь, это выражается в том, что при повышении температуры наблюдается существенное смещение спектра в сторону низких частот полосы поглощения, соответствующей угловому колебанию молекулы тяжелой воды. Так, частоты на максимуме поглощения равны: $\nu_{2(T=30K)} = 1236 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{2(T=90K)} = 1229 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{2(T=130K)} = 1227 \text{ см}^{-1}$.

Такое отличие частот является показателем структурных превращений, которые происходят в кристалле в ходе термоэволюции. Необходимо отметить, что эти частоты находятся в хорошем согласии с данными для льдов *Ih*-структуры [8]. Здесь приведены значения для деформационных колебаний $\nu_{2(Ih)} = 1210 \text{ см}^{-1}$. Расхождение в численных значениях по сравнению с нашими результатами, очевидно, обусловлено как различием в методиках получения образцов, так и в температурных режимах. В [8] образцы получали методом измельчения обычного льда *I*, а измерения проводили в диапазоне температур 110–180 К. Тем не менее тенденция уменьшения деформационной частоты с повышением температуры в нашем случае и приближение к данным [8] очевидна.

Проявлением зависимости частот деформационных колебаний от температуры образца может служить поведение пика поглощения на частотах вблизи 1300 см^{-1} . Он соответствует деформационному колебанию O–D молекул HDO и D₂O и также очень чувствителен к температурным вариациям исследуемого образца. Таким образом, для различных температур и типов колебаний частоты на полуширине полосы поглощения (рис. 5) равны:

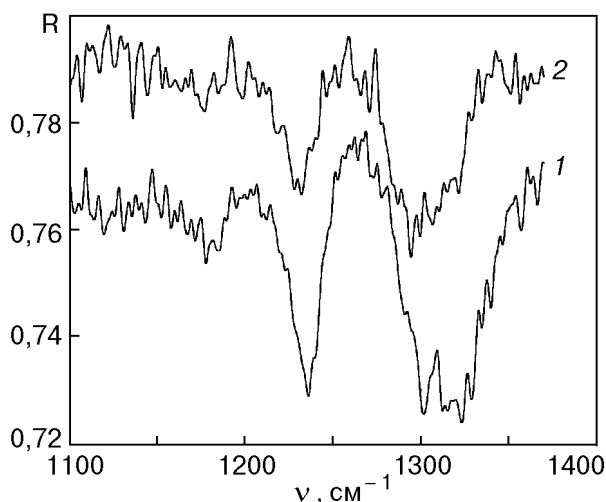


Рис. 5. ИК спектры кристалла изотопической смеси воды толщиной 0,12 мкм в ходе термоциклирования. Измерения проведены при температуре конденсации 30 К (1) и после отжига до 130 К (2). Смещение по оси ординат: 0(1); 0,04 (2).

$$\nu_{2(30K)}^{\text{OH}} = 1234 \text{ см}^{-1}, \nu_{2(130K)}^{\text{OH}} = 1231 \text{ см}^{-1},$$

$$\nu_{2(30K)}^{\text{OD}} = 1313 \text{ см}^{-1}, \nu_{2(30K)}^{\text{OD}} = 1303 \text{ см}^{-1}.$$

Вместе с тем следует сказать, что наблюдаемый эффект находится в некотором противоречии с результатами работ [9,10], где говорится о слабой зависимости деформационных колебаний от температуры и изменения энергии водородной связи. В частности, проведенные Пиментелом и Циммерманом [9] расчеты указывают на очень слабое уменьшение частоты максимума колебания при повышении температуры. При этом решеточные колебания проявляют большую зависимость от температуры. На основании этого авторы делают вывод, что во льдах деформационные и трансляционные колебания не являются связанными, а это не является общепризнанным [8,11].

Кроме смещения полосы поглощения по мере повышения температуры пленки наблюдается существенное ее сужение (рис. 5), а также уменьшение амплитуды поглощения. Указанные факты вполне могут быть интерпретированы как результат структурных трансформаций в криоконденсате изотопической смеси воды в процессе отогрева.

4. Диапазон $400\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$. Ранее нами были получены результаты, свидетельствующие о необычном поведении спектров поглощения в диапазоне частот решеточных и либрационных колебаний для образцов различной толщины. Эти особенности ярко проявляются при относительно больших толщинах образцов ($\approx 1,5\text{--}2 \text{ мкм}$). В

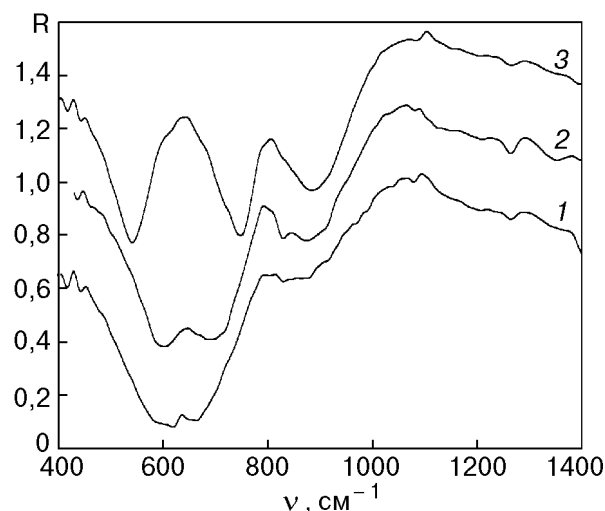


Рис. 6. ИК спектры кристалла изотопической смеси воды толщиной 2 мкм при различных температурах: при температуре конденсации 30 К (1); после отжига до температуры 100 К (2) и непосредственно после конденсации при температуре 100 К (3). Смещение по оси ординат: 0(1); 0,3 (2); 0,7 (3).

связи с этим были проведены измерения спектров криосадков изотопической смеси воды толщиной 2 мкм при различных температурах (рис. 6). Порядок проведения измерений был следующим. При температуре подложки 30 К осаждали образец и снимали спектр отражения (кривая 1). Далее температуру подложки повышали до 100 К и вновь измеряли ИК спектр (кривая 2). Кривая 3 представляет собой спектр образца, непосредственно конденсированного при температуре 100 К. Как видно, в ходе отогрева образца его ИК спектр претерпевает существенные изменения (кривые 1 и 2). Широкая полоса поглощения с максимумом на $\nu \approx 600 \text{ см}^{-1}$ разделяется на две полосы. Проявления тонкой структуры трансформируются в отдельные пики, что особенно заметно на спектре 3. Очевидно, что пленки, находящиеся при одинаковой температуре, но имеющие разные температурные «биографии», структурно отличаются, это находит свое отражение в ИК спектрах.

Рассматриваемый диапазон частот соответствует либрационным колебаниям молекулы D_2O , а для аналогичных колебаний молекулы HDO – диапазон частот 800–950 см^{-1} . В этом диапазоне также наблюдаются значительные трансформации спектра в ходе повышения температуры. Широкая, но слабой интенсивности полоса поглощения при $T = 30 \text{ К}$ с повышением температуры до 100 К акцентируется, тем не менее и в этом диапазоне спектры образцов одинаковой температуры, но с различными условиями криосаждения, существенно отличаются.

Причина такого поведения ИК спектров изотопической смеси воды в диапазоне либрационных колебаний связана, скорее всего, с взаимодействием молекул D_2O и HDO . Дело в том, что природа либраций заключается в перескоке протонов (дейтронов) со связи $\text{O}\dots\text{H}\text{--}\text{O}$ на соседнюю, что аналогично повороту молекулы на 120° . Это приводит к созданию так называемых L - и D -дефектов, когда, в первом случае, между атомами кислорода отсутствует протон (дейтрон), а во втором – образуется связь с двумя протонами (дейтронами). Следствием этого является возникновение отрицательных ионов OH^- и OD^+ , а также положительных ионов типа D_3O^+ , D_2HO^+ , H_2DO^+ и H_3O^+ . Повышение температуры образца облегчает такого рода перескоки, что в конечном итоге приводит к изменению спектров поглощения.

Выводы

Основной вывод заключается в том, что изменение температуры подложки приводит к значительным трансформациям спектров в диапазонах характеристических частот. Наблюдается смещение полос поглощения, изменение их ширины и тонкой структуры. Это выражается в следующих типичных проявлениях.

1. В ходе отогрева криоконденсатов изотопической смеси воды происходят структурные превращения, приводящие к изменению энергии водородных связей между молекулами. На это указывает изменение ширины полос валентных колебаний и смещение их к более низким частотам. Проведенные расчеты для различных типов валентных колебаний смеси показали, что это соответствует уменьшению энтальпии водородной связи при повышении температуры.

2. Повышение температуры образованных при $T = 30 \text{ К}$ криоконденсатов приводит к существенному уменьшению частот полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям молекул D_2O и HDO . Это может служить показателем структурных превращений, которые происходят в кристалле в ходе термоэволюции.

3. Отжиг образца приводит к значительному сглаживанию тонкой структуры валентных колебаний. Кроме того, при повышении температуры уменьшаются амплитуды поглощения в интервалах валентных и деформационных колебаний.

4. В диапазоне частот либрационных колебаний обнаружено изменение спектров криоконденсатов изотопической смеси воды при изменении температуры. Причиной этого, по-видимому, является термостимулированный протон-протонный и дейтрон-дейтронный обмен между молекулами D_2O и HDO , приводящий к созданию L - и D -дефектов в образцах.

1. А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, *ФНТ* **22**, 1064 (1996).
2. Н. Ogasawara, J. Yoshinobu, and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **111**, 70038 (1999).
3. А. С. Drobyshev and Т. А. Prokhodtseva, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 431 (2000).
4. L. C. Dowell and A. P. Rinfret, *Nature* **188**, 1144 (1960).
5. M. Blackman and N. D. Lisgarten, *Adv. Phys.* **7**, 189 (1958).
6. R. H. Beaumont, H. Chihara, and J. A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **34**, 1456 (1961).
7. Г.Н.Зацепина, *Физические свойства и структура воды*, Изд-во Московского университета, Москва (1987).

8. J. E. Bertie and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **4**, 1637 (1964).
9. R. Zimmerman and G. Pimentel, *Advances in Molecular Spectroscopy*, New York (1962).
10. G. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960).
11. J. E. Bertie and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **40**, 1646 (1964).

IR spectra of cryocondensats of isotopic water mixture on temperature cycling

A. Aldijarov, A. S. Drobyshev,
and S. S. Sarsembinov

The IR spectra of thin films of isotopic water mixture H₂O (10%), HDO (50%), D₂O (40%) vacuum condensates were measured. The condensation was carried out upon an metal mirror of invar at temperatures 30–130 K

under the gaseous phase pressure $6,7 \cdot 10^{-4}$ Pa during cryocondensation. On warming the cryocondensates the structural transformations causing the energy of intermolecular Hydrogen bonds to change are observed. The calculations for various types of interbond oscillations in the mixture show that this corresponded to a decrease in enthalpy of Hydrogen bonds with an increase in temperature. The temperature increase of the cryocondensates deposited at 30 K leads to a significant reduction in frequencies of the absorption bands corresponding to the deformation vibrations of the D₂O and HDO molecules. A significant change of the spectrum of the isotopic water mixture cryocondensate with increasing temperature is observed in the range of libration frequencies. This is likely to be accountable to thermostimulated proton-proton and deuteron-deuteron exchange between the D₂O and HDO molecules.