

Изменение ИК спектров и энтальпии водородной связи в тонких пленках криоконденсатов воды*

А. Дробышев, А. Алдияров, К. Абдыкалыков, Г. Панченко

Казахский национальный университет, Толе би, 96, г. Алматы, 480012, Казахстан

E-mail: drobyshev@nursat.kz

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2002 г.

Измерены ИК спектры тонких пленок криовакуумных конденсатов воды, образованных на металлической подложке в интервале температур 16–200 К. Обнаружено смещение частот валентных колебаний молекул в область более низких частот при повышении температуры образца, что объясняется ослаблением водородной связи. Расчет изменения энтальпии Н-связи показал, что для более тонких образцов это изменение более существенно. Обнаружена тонкая структура полосы либрационных колебаний внутримолекулярных протонных переходов в криоконденсате, что может быть связано с различной ориентацией молекул относительно внутреннего поля образцов, образованных при различных температурах.

Виміряно ІЧ спектри тонких плівок кріовакуумних конденсатів води, утворених на металевій підкладці в інтервалі температур 16–200 К. Виявлено зміщення частоти валентних коливань молекул в область більш низьких частот при зростанні температури зразка, що пояснюється ослабленням водневого зв'язку. Розрахунок змінення ентальпії Н-зв'язку показав, що для більш тонких зразків ця зміна найбільш суттєва. Виявлено тонку структуру смуги лібраційних коливань внутрішньомолекулярних протонних переходів в кріоконденсаті, що може бути пов'язано з різною орієнтацією молекул відносно внутрішнього поля зразків, утворених при різних температурах.

PACS: 61.50.–f

Введение

Известное структурное многообразие твердой фазы воды во многом обусловлено специфическим взаимодействием между ее молекулами в конденсированном состоянии — водородной связью [1,2], которая возникает вследствие протон-протонного обмена между соседними молекулами воды. Это позволяет рассматривать воду в конденсированном состоянии как систему, упорядоченную по кислороду, но с разупорядоченной протонной подсистемой. Из более чем десятка структурных модификаций льдов только фазы II и VIII упорядочены по протонам; лед в фазе IX обладает частично упорядоченной протонной подсистемой [3].

Наличие водородной связи проявляется, в частности, в уменьшении характеристических частот валентных колебаний О–Н в ИК спектрах. Это об-

стоятельство делает метод ИК спектроскопии одним из основных для изучения водородной связи и ее влияния на структурно-фазовые превращения в конденсированных средах.

В ходе протонного обмена в структуре льда создаются дефекты двух типов: ионные и ориентационные (дефекты Бьеррума). В первом случае перескок протона происходит вдоль водородной связи от одной молекулы к другой. В результате этого образуется пара ионных дефектов H_3O^+ и OH^- , что увеличивает длину связи О–Н и уменьшает частоту валентных колебаний. Во втором случае протон переходит на соседнюю связь той же самой молекулы H_2O . Формально такой перескок можно рассматривать как поворот молекулы воды на 120° . Это приводит к появлению в ИК спектре полосы поглощения, соответствующей либрационным колебаниям.

* Доклад был представлен на 3-м Международном семинаре по физике низких температур в условиях микрогравитации (CWS-2002).

Высказанные выше соображения лежат в основе проведенных исследований зависимости ИК спектров тонких пленок криовакуумных конденсатов воды от температуры осаждения и температурного режима существования образцов. Проведенные ранее исследования [4] выявили существенную зависимость ИК спектров обычной и тяжелой воды от температуры. Однако эти исследования проводились на достаточно толстых образцах – толщиной свыше 3 мкм. При этом тонкую структуру характеристических полос поглощения, соответствующих основным внутри- и межмолекулярным колебаниям, не анализировали, хотя известно [5], что такие процессы, как кластерообразование и взаимодействие по водородным связям, могут проявиться 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. Это выражается в смещении их частот и в изменении амплитуды поглощения. Таким образом, анализ ИК спектров криовакуумных конденсатов, образованных при различных термодинамических параметрах, может дать информацию об изменении характера межмолекулярного взаимодействия в криокристалле.

Установка и методика измерений

Цель описываемых ниже измерений ИК спектров криоконденсатов H_2O – выявление особенностей образования дефектов Бьеррума при различных ус-

ловиях криоосаждения. Измерения проводили на экспериментальной установке, подробно описанной в более ранних публикациях [6,7]. Методика проведения измерений заключалась в следующем. При заданных температуре подложки T_c (температура конденсации) и давлении паров воды в объеме $P = 5 \cdot 10^6$ торр на подложке получали исследуемый образец. В процессе конденсации с помощью двухлучевого лазерного интерферометра определяли толщину образца и коэффициент преломления, а при температуре конденсации измеряли ИК спектр отражения системы криокристалл – подложка. В результате получали спектры поглощения, зарегистрированные после двойного прохождения оптического сигнала через пленку.

Затем температуру подложки медленно повышали со скоростью не более 0,05 К/с. По достижении заданной температуры включали систему стабилизации температуры и повторяли процесс измерения ИК спектра.

Результаты и их обсуждение

Вакуумные криоконденсаты H_2O

В интервале температур от 10 до 200 К в зависимости от температуры осаждения вакуумные криоконденсаты воды могут находиться в трех структурных состояниях: аморфный лед ($T_c < 80$ К), кубический I_c (110 К $< T_c < 160$ К) и гексагональный I_h ($T_c > 130$ – 140 К). Аморфный и кубический лед являются метастабильными и при повышении

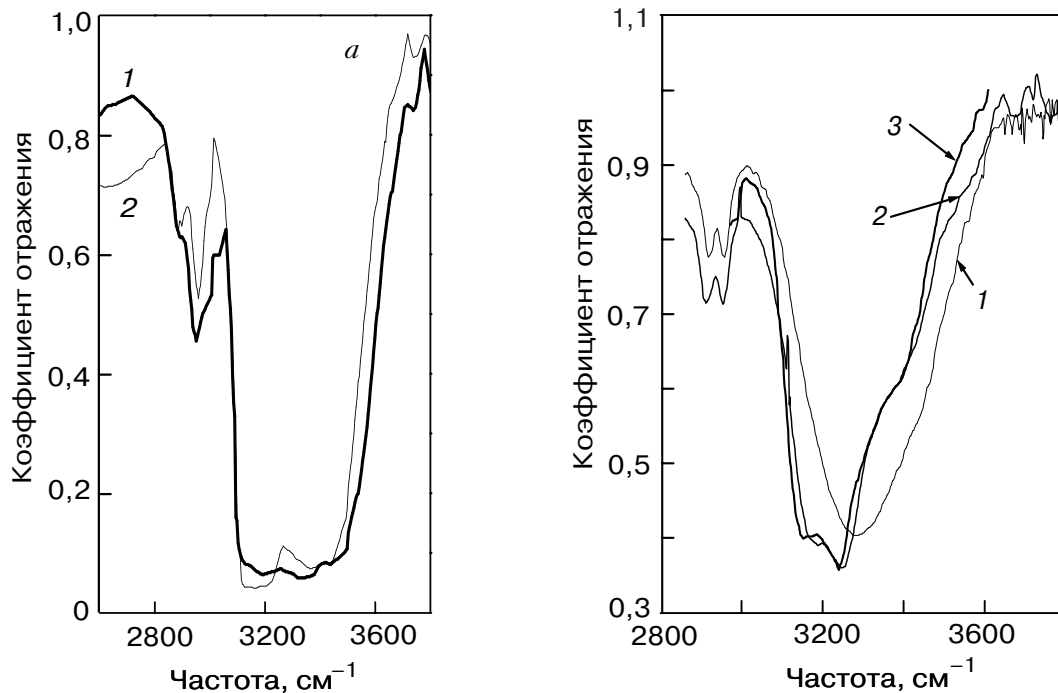


Рис. 1. ИК спектры криоконденсатов воды в диапазоне частот валентных колебаний: *a* – толщина образца $d = 2,5$ мкм, $T_c = 40$ (1); 120 (2) К; *б* – толщина образца $d = 0,25$ мкм, $T_c = 16$ (1); 120 (2); 140 (3) К.

температуры переходят в лед I_h (или в аморфный через I_c).

На рис. 1 приведены ИК спектры криовакуумных конденсатов воды в диапазоне частот валентных колебаний. Образцы различной толщины получены на металлической (инвар) подложке при температурах конденсации, соответствующих существованию аморфной, кубической и гексагональной фаз криокристаллов воды. Как видно, повышение температуры конденсации приводит к существенному сужению полосы поглощения и некоторой общей трансформации спектров, особенно в интервале $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Это изменение наиболее заметно при переходе от температур существования аморфной фазы к кристаллическому состоянию. В то же время разница между спектрами 2 и 3 на рис. 1,б (предполагаемые состояния I_c и I_h) незначительна. Интересным представляется и тот факт, что в отличие от аморфного льда в спектрах кристаллического состояния обнаруживается тонкая структура.

Обращает на себя внимание наличие особенностей вблизи 3000 см^{-1} в спектрах пленок, образованных при $T = 120\text{ К}$. Появление небольшого пика связано, по-видимому, с проявлением резонанса Ферми, который в данном случае заключается в том, что первый обертона деформационного колебания совпадает по частоте с валентными колебаниями, что приводит к повышению его интенсивности на фоне более мощных валентных колебаний (это, собственно, и называется резонансом Ферми).

Отмеченное смещение частоты валентных колебаний в область более низких частот по Баджеру и Бауэру [3] связано с изменением энтальпии водородной связи, согласно соотношению $\Delta\nu_{\text{OH}} = -\Delta H/0,024$, где ΔH — изменение энтальпии валентной связи О–Н в статическом поле водородной связи. Используя это соотношение, можно вычислить изменение энтальпии водородной связи пленок в результате повышения температуры образцов различной толщины (см. табл. 1).

Таблица 1

Изменение энтальпии водородной связи в криоконденсате воды при изменении температуры осаждения

Толщина образца, мкм	Изменение температуры, К	$\Delta\nu$, см^{-1}	ΔH , Дж/моль
0,25	16–120	67	–19,21
2,5	40–120	22	–6,28

Как и ожидалось, повышение температуры криоконденсата воды приводит к уменьшению энергии водородной связи. Однако для более тонких пленок

это изменение более значительно. Скорее всего, это связано с размерным эффектом, на что мы указывали ранее [7,10].

ИК спектры конденсата в диапазоне частот $2000\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 2,а. Это диапазон так называемых ассоциативных колебаний. Считается, что появление в криокристаллах воды этой полосы обусловлено взаимодействием трансляционных и либрационных мод колебаний с деформационными колебаниями молекулы. Как видно на рисунке, спектры, соответствующие различным температурам конденсации, значительно отличаются. Повышение температуры конденсации приводит к уменьшению как ширины полосы поглощения, так и ее интенсивности. Можно с большой степенью уверенности предположить, что эти изменения являются следствием структурно-фазовых превращений в криокристалле льда при переходе от низких температур конденсации к более высоким. Скорее всего, речь идет о переходе от аморфного к кристаллическому (I_c) состоянию льда.

На рис. 2,б приведен диапазон $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Это диапазон деформационных угловых колебаний молекулы воды по связям Н–О–Н с максимумом поглощения на частоте $\nu_2 = 1650\text{ см}^{-1}$. Видно, что с повышением температуры конденсации существенно увеличивается интенсивность поглощения. В большей степени проявляется тонкая структура спектра. Это может свидетельствовать о том, что во льду I_c водородные связи более изогнуты по сравнению с аморфным льдом [9]. При этом ширина полосы и ее расположение остаются практически неизменными. Это соответствует утвердившимся пред-

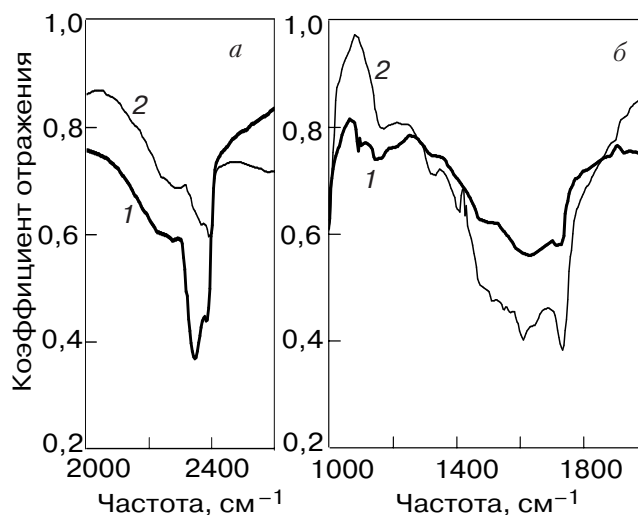


Рис. 2. ИК спектры криоконденсатов воды в диапазоне частот ассоциативных (а) и деформационных (б) колебаний. Толщина образцов $d = 2,5\text{ мкм}$. Температура конденсации $T_c = 40$ (1); 120 (2) К.

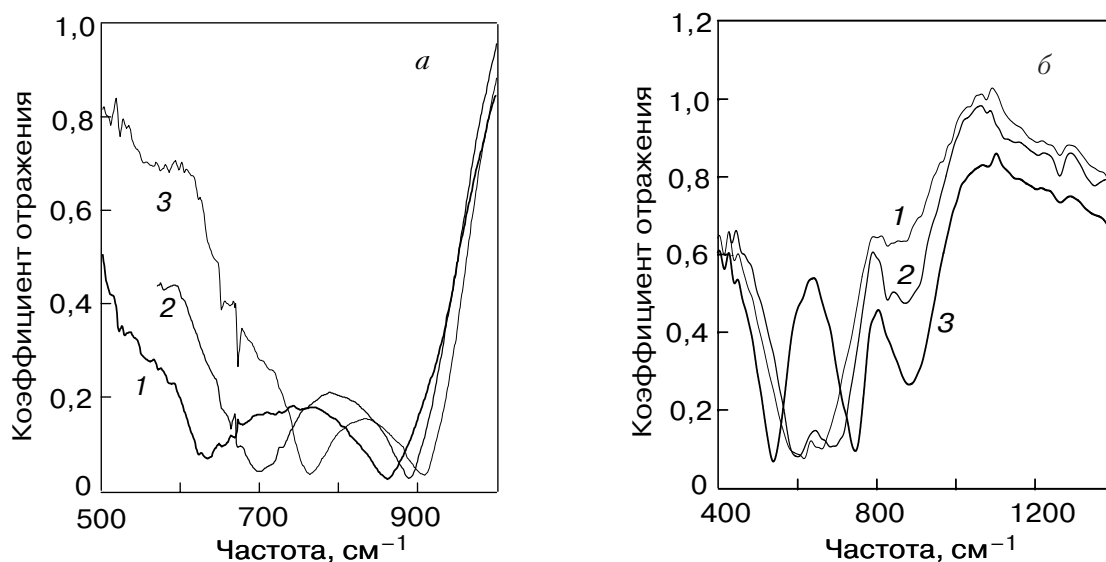


Рис. 3. ИК спектры криоконденсатов H_2O (а) и D_2O (б) в диапазоне частот либрационных колебаний. Толщина образцов $d = 2,5$ мкм. Температуры образцов: а — $T_c = 16$ (1), 120 (2), 180 (3) К; б — $T_c = 30$ К (1), $T = 100$ К (2) (отогрет от $T_c = 30$ К), $T_c = 100$ К (3) (осажден при этой же температуре).

ставлениям о том, что деформационные колебания слабо реагируют на структурные превращения в протонно-неупорядоченных льдах.

ИК спектры конденсата в диапазон частот $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 3. Это интервал частот, в котором расположен максимум полосы поглощения, соответствующей либрационным колебаниям молекулы воды (рис. 3,а) в узле кристаллической решетки. Очевидно, что речь не идет о физических либрациях молекулы. При низких температурах эти колебания выморожены и для их активации необходима энергия, соизмеримая с энтальпией плавления кристалла. Появление этой частоты связано с неупорядоченностью протонной подсистемы в вакуумных криоконденсатах паров воды. Внутримолекулярный переход протона на одну из неподеленных связей кислорода (образование L-D-дефектов) формально приводит к повороту молекулы на 120° . Интересным является проявление двух особенностей в форме и расположении спектральной линии — наличие тонкой структуры и смещение полуширины поглощения при повышении температуры в область более высоких частот.

Появления двух четко выраженных пиков поглощения, по нашему мнению, связано со следующими обстоятельствами. Наличие внутреннего поля в криоконденсате воды обуславливает пространственную анизотропию. Это означает, что в зависимости от ориентации молекулы внутримолекулярный переход протонов на ту или иную неподеленную кислородную связь имеет различную энергию активации, а значит, и частоту либраций. Для двух

протонов это означает наличие четырех комбинаций туннелирования, две из которых энергетически эквивалентны. Повышение температуры криокристалла и соответствующие ему структурные трансформации приводят к изменению поля решетки и ориентации молекулы. В частности, приведенные на рисунке спектры для различных температур конденсации надежно соответствуют диапазонам существования аморфной (спектр 1), кубической (2) и гексагональной (3) структур льда. Указанные обстоятельства могут быть причиной общего смещения полосы поглощения либрационных колебаний в область более высоких частот, что означает увеличение энергии образования L-D-дефектов.

Вакуумные криоконденсаты изотопической смеси воды

Наличие у воды устойчивых изотопов (D_2O и HDO) позволяет получать более полную информацию в ходе одного эксперимента, проводя криоосаждение пленки из смеси. В частности, это позволяет выявить особенности протон-протонного и протон-дейтонного обмена в криоосажденной смеси при формировании дефектов Бьеррума. В нашем случае объекты исследования — пленки криокристаллов, осажденные из паров воды с массовым составом $\text{H}_2\text{O}(10\%) + \text{HDO}(50\%) + \text{D}_2\text{O}(40\%)$. Результаты, полученные для валентных колебаний связей O–H и O–D молекул HDO и D_2O , а также деформационных колебаний этих молекул, во многом схожи с данными для чистой воды. Как для валентной связи O–H, так и для O–D наблюдается заметное измене-

Таблица 2

Изменение энтальпии водородной связи в криоконденсате изотопической смеси воды при изменении температуры осаждения

Тип связи	Изменение температуры, К	$\Delta\nu$, см^{-1}	ΔH , Дж/моль
O–H	30–100	36	–10,28
O–D	30–100	5	–1,43

ние спектра поглощения. Расчеты изменения энтальпии водородной связи, сопровождающие эти структурные изменения, приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, изменение энтальпии водородной связи для валентной связи O–H существенно превышает соответствующие значения для связи O–D. Возможно, это связано с тем, что из-за более высокой массы молекулы D₂O температура перехода от аморфного к кубическому состоянию криоконденсата тяжелой воды выше, чем обычной. В этом случае степень отжига образца для различных его компонентов различна.

Следует отметить, что и температура отогрева, и температура конденсации $T = 100$ К в данном случае находятся на несколько градусов ниже температуры перехода от аморфного льда к кубической модификации $T \approx 110$ К (последнее замечание будет важно для анализа либрационных колебаний). Поэтому при указанных температурных режимах наблюдается не столь значительное изменение ширины и положения полосы поглощения в диапазоне частот валентных колебаний, как при отогреве до $T = 130$ К (см. [10]), что может быть связано с частичным переходом аморфного низкотемпературного льда в кубическое состояние.

В диапазоне $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ (рис 3,б) находятся полосы поглощения либрационных колебаний, соответствующих формальному повороту молекул при протонных (дейтонных) внутримолекулярных переходах. Общим для анализируемых спектров является их существенная зависимость от температуры конденсации. Это означает, что рассматриваемые внутримолекулярные колебания зависят от межмолекулярного взаимодействия.

Спектры 1 и 2 соответствуют температурному интервалу, где существует аморфная фаза. Однако образец 2 в ходе отогрева находился достаточно близко к границе существования аморфного состояния для чистой воды (110 К). Это заметно сказалось на форме спектра. Произошло общее его смещение в сторону более высоких частот. В интервале частот, соответствующих протонным внутримолекулярным переходам по связям O–H молекул H₂O и HDO

($800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$), увеличилась амплитуда спектра поглощения. Кроме того, обозначилась тонкая структура, природа которой обсуждалась выше при анализе данных, приведенных на рис. 3,а.

Более существенное изменение спектра наблюдается для образца, непосредственно осажденного при температуре конденсации $T_c = 100$ К (кривая 3). Во-первых, спектр поглощения становится значительно более широким. Его структура имеет три ярко выраженных полосы поглощения. Первая располагается в интервале частот $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при $\nu = 890 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, эта полоса является результатом наложения частот протонного перехода по связи O–H молекул H₂O и HDO. Поскольку при изменении температуры конденсации от 30 до 100 К существенных структурных изменений не ожидается (это подтверждается анализом валентных колебаний), наблюдаемый эффект имеет, скорее всего, ориентационную природу. В процессе конденсации при более высокой температуре возрастает вероятность того, что ориентация молекул будет определяться внутренним полем кристалла. В то же время ориентационная разупорядоченность, которая наблюдается при конденсации на подложке с более низкой температурой, не может существенным образом измениться при незначительном отогреве образца. Эти обстоятельства вполне могут быть причиной формирования единой полосы поглощения и увеличения ее интенсивности.

Вторая полоса расположена в интервале частот от 650 до 800 см^{-1} с максимумом поглощения при $\nu \approx 760 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, она связана с внутримолекулярными переходами дейтонов в молекулах D₂O. Полоса, расположенная в диапазоне частот $450\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при $\nu \approx 550 \text{ см}^{-1}$, соответствует аналогичным переходам в молекуле HDO.

Выводы

1. Обнаружено смещение частоты валентных колебаний воды в область более низких частот при повышении температуры образца, что означает ослабление водородной связи. Для более тонких образцов это изменение более существенно.

2. Особенности в спектре криокристалла воды в районе 3000 см^{-1} можно объяснить проявлением резонанса Ферми между первой модой деформационных колебаний и валентными колебаниями.

3. Обнаружено существенное влияние температуры осаждения криокристаллов изотопической смеси воды на полосы либрационных колебаний, соответствующие протонным и дейтонным внутримолекулярным переходам. Это связано с различием в ориентационной упорядоченности образцов, приготовленных при различных температурах.

1. Дж. Пиментел, О. МакКлелан, *Водородная связь*, Мир, Москва (1964).
2. В.В. Москва, Водородная связь в органической химии, *Соросовский образовательный журнал* № 2, 58 (1999).
3. Г.Н. Зацепина, *Физические свойства и структура воды*, Изд-во Московского университета, Москва (1987), с. 53.
4. A.S. Drobyshev and D.N. Garipoglyi, *ФНТ* **22**, 812 (1996).
5. H. Ogasawara, J. Yoshinobu, and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **111**, 70038 (1999).
6. A.S. Drobyshev and T.A. Prokhodtseva, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 431 (2000).
7. А. Алдияров, А.С. Дробышев, Ш.Ш. Сарсембинов, *ФНТ* **28**, 297 (2002).
8. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды*, Гидрометеиздат, Ленинград (1975), с. 124.
9. J.E Bertie and E. J. Whalley, *Chem. Phys.* **40**, 1646 (1964).
10. А. Алдияров, А.С. Дробышев, Ш.Ш. Сарсембинов, *ФНТ* **28**, 414 (2002).

Changes of IR spectra and hydrogen bond enthalpy in thin films of water cryocondensates

A. Drobyshev, A. Aldijarov, K. Abdykalykov,
and G. Panchenko

The IR spectra of water cryocondensate thin films grown on a metal substrate are measured in a temperature range of 16 to 200 K. It is found that an increase in the sample temperature produces a shift of the molecular valence vibration frequency to a lower region, due to the weakening of the hydrogen bond. The calculation of the change in the H-bond enthalpy demonstrates that the thinner are the samples, the more significant is the change. It is found that the band of libration vibrations of intramolecular photon transitions in the cryocondensate has a thin structure. This is supposed to be due to different alignments of the molecules with respect to the intrinsic field of the samples grown at different temperatures.