

ИК спектры тонких пленок криоконденсатов изотопической смеси воды

А. Алдияров, А. Дробышев, Ш. Сарсембинов

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

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2001 г., после переработки 13 ноября 2001 г.

Исследованы спектральные характеристики тонких пленок вакуумных конденсатов изотопической смеси воды, состоящей из H_2O (10%), HDO (50%) и D_2O (40%). Криоконденсаты получены на металлическом зеркале при температуре 30 К и давлении газовой фазы над подложкой в ходе криоосаждения $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. Изучены ИК спектры пленок различной толщины ($d = 0,1-2,5$ мкм) в диапазоне частот $4200-400$ cm^{-1} . Обнаружено, что увеличение толщины пленки воды в ходе конденсации привело к существенным изменениям спектральной отражательной способности в диапазоне характеристических частот внутримолекулярных колебаний — увеличению интенсивности поглощения и ширины спектральных полос. Установлено, что при $d \geq 2,5$ мкм пленка криоконденсата воды является оптически прозрачной в широком спектральном интервале.

Досліджено спектральні характеристики тонких плівок вакуумних конденсатів ізотопічної суміші води, яка складається з H_2O (10%), HDO (50%) та D_2O (40%). Кріоконденсати отримано на металевому дзеркалі при температурі 30 К і тиску газової фази над підкладкою у ході кріоосадження $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. Вивчено ІЧ спектри плівок різної товщини ($d = 0,1-2,5$ мкм) у діапазоні частот $4200-400$ cm^{-1} . Виявлено, що збільшення товщини плівки води у ході конденсації призвело до істотних змін спектральної відбивної здатності в діапазоні характеристичних частот внутрішньомолекулярних коливань — збільшенню інтенсивності поглинання та ширини спектральних смуг. Установлено, що при $d \geq 2,5$ мкм плівка кріоконденсату води є оптично прозорою у широкому спектральному інтервалі.

PACS: 87.30.-j

Введение

Изучению оптических свойств криоконденсатов воды и тяжелой воды посвящено значительное число работ. Часть из них можно с полным основанием отнести к классическим исследованиям [1–3]. Нацеленные в основном на выявление взаимосвязи между параметрами межмолекулярных взаимодействий и структурой льдов, они заложили надежную основу для дальнейшего изучения таких объектов, включая различным образом стимулированные структурно-морфологические трансформации. За последнее десятилетие исследования свойств твердой и тяжелой воды при низких температурах вновь значительно активизировались. Это связано как с постановкой ряда

новых экспериментов чисто научного, фундаментального плана, так и с необходимостью решения широкого круга прикладных задач. В основном они связаны с обеспечением длительного функционирования искусственных объектов в условиях космоса, ядерной энергетикой, разработкой лазерной техники на основе матрично-изолированных примесных криоконденсатов и т.д. При этом благодаря появлению уникальной техники стала возможной постановка экспериментальных задач более высокого уровня. Условно их можно разделить на три направления.

— Изучение процессов кластерообразования в эпитаксиальных слоях [4,5]. Здесь объектами исследований являются монослои осажденной воды. На основании полученных ИК спектров делаются

выводы о структуре кластеров, образующихся на холодных подложках.

— Использование методики криоматричной изоляции для получения информации о характере изменений характеристических внутримолекулярных колебаний изолированных молекул и о взаимодействии их между собой, включая процессы образования агрегатов различного порядка [6,7].

— Классическое изучение тонких пленок криовакуумных конденсатов, толщина которых соизмерима с длиной волны характеристических внутримолекулярных колебаний [8–10]. Результатами таких исследований, как правило, являются данные по скорости роста, теплофизическим и оптическим характеристикам криовакуумных конденсатов в зависимости от термодинамических параметров осаждения. На основании полученных результатов можно сделать предварительные выводы о структуре криоконденсата и ее трансформациях.

Именно такой подход реализован как в рассматриваемой публикации, так и при получении более ранних результатов. За последнее десятилетие нами были изучены закономерности образования вакуумных криоконденсатов с различной внутримолекулярной симметрией [9–11]. Однако приведенные ниже обстоятельства обусловили необходимость проведения дополнительных исследований процессов криоосаждения и свойств криовакуумных конденсатов, в частности воды и тяжелой воды.

1. В проведенных ранее исследованиях образцы представляли собой пленки толщиной более 3 мкм. Таким образом, возможные размерные эффекты, проявляющиеся в более тонких образцах, оказались вне пределов нашего внимания.

2. Полученные данные о возможном существовании у вакуумных конденсатов тяжелой воды структурных модификаций в широком интервале температур [9] потребовали дополнительных, более детальных исследований, включая изучение тонких пленок.

3. Решающую роль в формировании различных типов льдов играет водородная связь. Она влияет на состояние взаимодействующих молекул, что выражается в изменении спектральных характеристик криоконденсатов в диапазонах частот характеристических колебаний. Это влияние может быть различным в зависимости от типа колебаний и степени связанности молекул. В этом смысле изучение процессов конденсации изотопической смеси воды и измерение ИК спектров полученных пленок может способствовать пониманию физических процессов, происходящих в ходе

криоконденсации паров воды на охлажденной подложке.

Таким образом, основной задачей проведенных исследований явилось изучение влияния толщины пленок криоконденсатов тяжелой воды на спектральную отражательную способность системы подложка–пленка в диапазоне частот характеристических колебаний молекул H_2O , HDO и D_2O .

Экспериментальная установка и методика измерений

Измерения проводились на экспериментальной установке, подробно описанной в [10]. Она представляет собой универсальный криогенный вакуумный спектрофотометр, с помощью которого также возможно измерение коэффициентов преломления, скорости роста и толщины пленок криоконденсатов. Для этого установка оснащена двухлучевым лазерным интерферометром. Получение вакуума на установке [10] осуществляли магнитоэлектрическими насосами типа НОРД-250 с остаточным давлением $6,7 \cdot 10^{-6}$ Па. Изучение тонких пленок криоконденсатов требует гарантированного отсутствия процесса соконденсации с исследуемым веществом остаточных газов, что возможно только при увеличении предельного вакуума в камере. С этой целью установка была дооснащена криоконденсационным насосом типа НКВК-320-5, что позволило проводить предварительную откачку камеры до давления $6,7 \cdot 10^{-8}$ Па.

Была изменена также система термостабилизации криостата установки. Криостат крепили на верхнем низкотемпературном фланце микрокриогенной машины системы Гиффорда–Мак-Магона. Используемая ранее система термостабилизации не позволяла достигнуть желаемого уровня поддержания температуры. Монтаж дополнительных нагревателей и контроль за экспериментом с помощью компьютера позволили осуществить поддержание температуры поверхности конденсации с погрешностью не более 0,05 К.

Общая схема проведения эксперимента и типичные интерферограммы роста пленки криоконденсатов приведены на рис. 1.

Как и в [10], для получения спектров отражения образцов использовался ИК спектрометр типа ИКС-29. В установке, описанной в [10], измерения проводили в однолучевом режиме, что усложняло обработку спектров из-за большого уровня шумового сигнала. Для повышения качества ИК спектров был смонтирован обводной оптический канал, что позволило проводить исследования в двухлучевом режиме. В результате

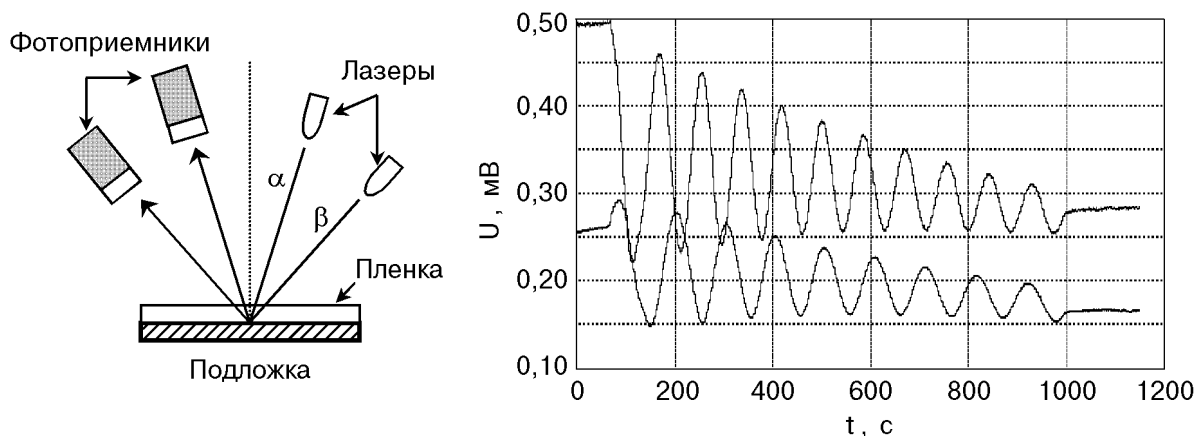


Рис. 1. Схема проведения эксперимента и типичные интерферограммы криоосаждения пленки тяжелой воды при различных углах падения луча лазера.

значительно повысилось качество получаемых спектров. Точность их измерения составила $0,75 \text{ см}^{-1}$ с разрешением, согласно паспортным данным спектрометра, $R = 850$.

Для контроля изотопического состава воды были проведены масс-спектрометрические исследования с помощью ИПДО-1 (измеритель парциальных давлений остаточных газов). На основании полученного масс-спектра (рис. 2) рассчитан массовый состав воды – H_2O (10%), HDO (50%) и D_2O (40%). Погрешность измерений составила 3–5%.

Обсуждение результатов

ИК спектры отражения пленок криоконденсатов воды различной толщины приведены на рис. 3 и 4. Все образцы конденсированы из газовой фазы в одинаковых условиях – температура подложки составляла 30 К, давление газовой фазы в ходе криоосаждения поддерживалось рав-

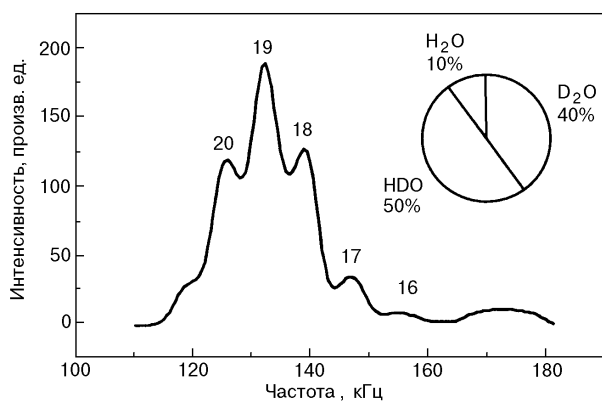


Рис. 2. Результаты масс-спектрометрических измерений состава изотопической смеси воды.

ным $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. Данные на рис. 3 соответствуют диапазону частот характеристических валентных колебаний D_2O . На рис. 4 приведены ИК спектры в области частот деформационных угловых колебаний [6]. Эти результаты были получены в однолучевом режиме работы интерферометра.

Для удобства рассмотрения все спектры смещены относительно друг друга по оси ординат с сохранением масштаба. Пунктирными линиями обозначены частоты характеристических колебаний обозначенных связей.

Для наглядности анализа полученных результатов в табл. 1 приведены значения основных характеристических частот внутримолекулярных колебаний тяжелой воды в различных состояниях.

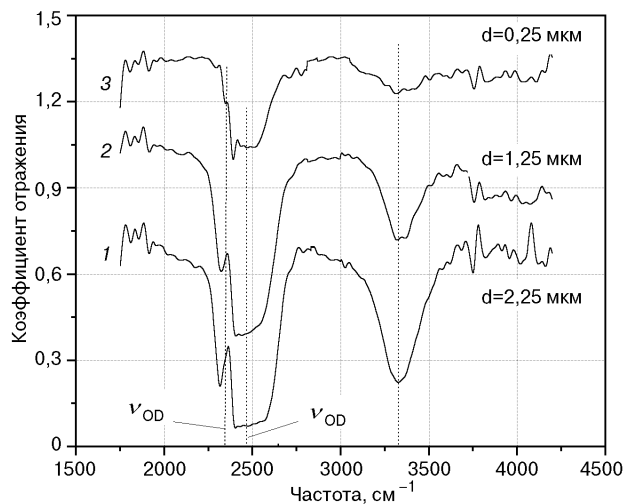


Рис. 3. ИК спектры отражения пленок криоконденсатов тяжелой воды различной толщины в диапазоне частот валентных колебаний. Спектры смещены: 0 (1); +0,3 (2); +0,6 (3).

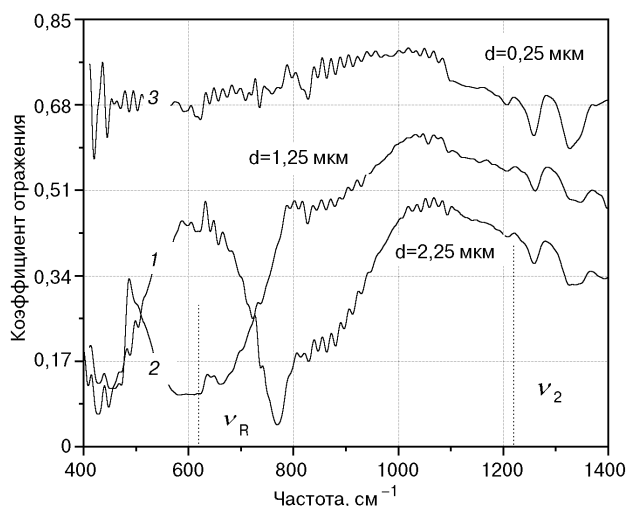


Рис. 4. ИК спектры отражения пленок криоконденсатов тяжелой воды различной толщины в диапазоне частот деформационных колебаний. Спектры смещены: 0 (1); +0,06 (2); +0,2 (3).

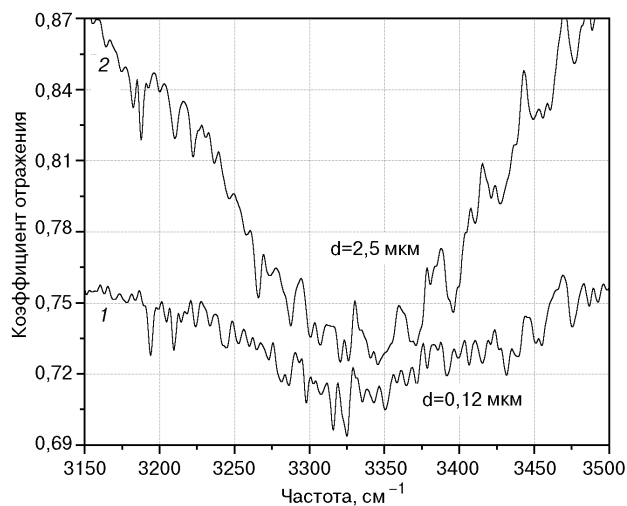


Рис. 5. Фрагмент ИК спектров отражения пленок криоконденсатов тяжелой воды различной толщины в диапазоне частот 3000–3500 cm^{-1} . Спектры смещены: 0 (1); +0,14 (2).

Таблица 1

Основные характеристические частоты внутримолекулярных колебаний тяжелой воды в различных состояниях

Состояние молекулы	Симметричные валентные, ν_{OD}	Асимметричные валентные, ν_{OD}	Деформационные угловые, ν_2, ν_R	Источник
Газовое состояние	2666	2789	1179(ν_2)	[11]
Мономолекула в адсорб-слое	2655	2765	1178(ν_2)	[6]
<i>Ih</i> -фаза	2332	2425	1210(ν_2), 640(ν_R)	[1]

Как видно на приведенных рисунках, в спектрах присутствуют все основные линии, соответствующие характеристическим частотам внутримолекулярных колебаний. При этом характер ИК спектров изменяется по мере увеличения толщины образцов. Речь идет не только об увеличении амплитуды спектров поглощения в области характеристических колебаний, но и о проявлении полос поглощения, не столь выраженных при малых толщинах.

Более детальное рассмотрение полученных результатов позволяет отметить следующие особенности представленных спектров.

1. В интервале частот 3000–3500 cm^{-1} (рис. 5) в спектре присутствует выраженный пик поглощения, интенсивность которого существенно зависит от толщины образца. Он соответствует, скорее всего, характеристическому валентному колебанию O–H молекулы HDO [1,12]. В этом диапазоне также наблюдается полоса поглощения валентных колебаний H₂O. Однако в этом случае должны были проявиться либрационные колебания H₂O на частоте 840 cm^{-1} , что не наблюдается. Кроме того, концентрация H₂O в изотопной смеси воды мала и не может привести к появлению такого значительного пика поглощения. Таким образом, данная полоса поглощения с большой степенью надежности соответствует связи O–H в молекулах HDO.

На рис. 5 видно, что максимум поглощения рассматриваемой полосы расположен в интервале частот 3325–3350 cm^{-1} . Вместе с тем, согласно [1,12], максимум поглощения валентных колебаний O–H в молекулах HDO находится на частоте 3277 cm^{-1} . Такое расхождение может быть следствием различия межмолекулярных взаимодействий по водородным связям, т.е. речь идет о сравнении структурно различных льдов. В [1,12] исследовали лед *Ih*, образованный при 173 К. В нашем случае на подложке образуется криокристалл с отличной от гексагональной структурой.

2. Интервал частот 2200–2700 cm^{-1} — диапазон валентных колебаний D₂O и связи D–O моле-

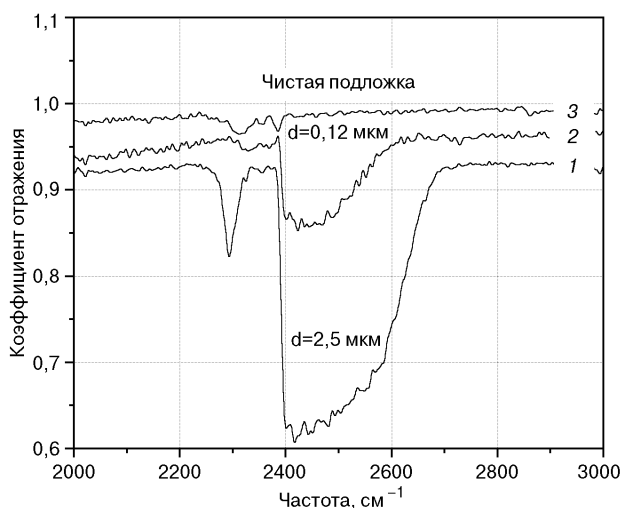


Рис. 6. ИК спектры отражения пленок криоконденсатов тяжелой воды различной толщины, полученные в ходе измерений в двухлучевом режиме. Спектры смещены: 0 (1); +0,06 (2); +0,045 (3).

кулы HDO. Мощный пик поглощения, очевидно, является суперпозицией этих колебаний. На рис. 3 и 6 видно, что увеличение толщины пленки криоконденсата приводит не только к увеличению интенсивности, но и уширению спектральной полосы поглощения. В то же время наблюдаемая тонкая структура на максимуме поглощения (рис. 7) говорит о прозрачности образцов в широком спектральном интервале. Этот вывод также подтверждает анализ интерферограмм роста пленок криоконденсатов тяжелой воды (рис. 1).

Спектры криоконденсатов изотопической смеси воды различной толщины в интервале частот 2000–3000 см^{-1} в сравнении с чистой подложкой представлены на рис. 6. Эти данные были получены в двухлучевом режиме работы ИК спектрометра. Как хорошо видно на рис. 6, увеличение толщины пленки сопровождается появлением выраженной линии поглощения на частоте $\nu = 2297 \text{ см}^{-1}$. При этом интерпретация этого пика с позиций внутримолекулярных колебаний не очевидна. Если это валентное симметричное колебание, то оно смещено в сторону более низких частот. Для сравнения, в соответствии с данными [1], для льда $1h \nu_1 = 2332 \text{ см}^{-1}$.

Более очевидным предположением появления полосы на $\nu = 2297 \text{ см}^{-1}$ является ее принадлежность к так называемым ассоциативным колебаниям молекулы H_2O . Согласно [14], она является обертоном или комбинацией решеточных мод и может быть интерпретирована как утроенная частота либрационных колебаний молекулы воды

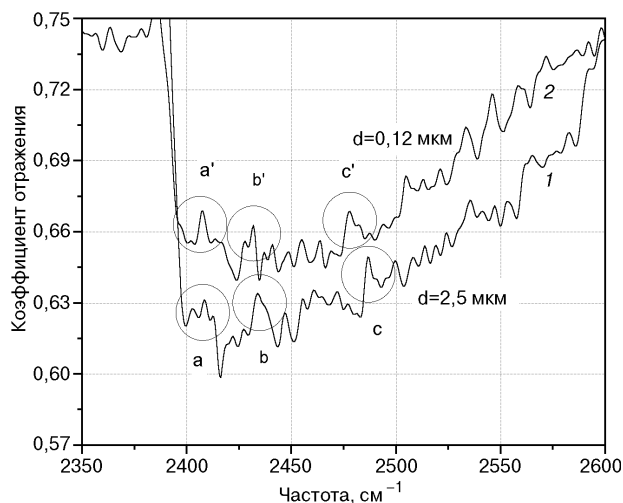


Рис. 7. Фрагмент ИК спектров отражения пленок криоконденсатов тяжелой воды различной толщины в диапазоне частот валентных колебаний. Спектры смещены: 0 (1); -0,15 (2).

либо как взаимодействие либрационных и деформационных колебаний [12]. Такое предположение объясняет и небольшую амплитуду полосы, которая находится в согласии с концентрацией H_2O в изотопической смеси воды.

Более детально диапазон валентных колебаний представлен на рис. 7. При анализе данных рис. 7 можно отметить еще одну важную особенность. В спектрах образцов различной толщины выделяется несколько спектральных участков с подобной конфигурацией: $a-a'$, $b-b'$, $c-c'$. Их появление может быть обусловлено двумя причинами. Одна из них связана с процессами кластерообразования молекул воды. Представленные в [4] данные интерпретируются как обнаружение полиагрегатов с характеристическими частотами, которые находятся в неплохом согласии с обсуждаемыми результатами. В частности, адсорбированный на подложке димер, по данным [4], имеет характеристическую частоту связи $\nu_{\text{OD}} = 2492 \text{ см}^{-1}$, что может быть соотнесено с выделенными нами интервалами $c-c'$.

Другим механизмом возникновения тонкой структуры может быть возмущение валентных колебаний водородной связью. Это также должно привести к возникновению соответствующих обертонов. Кроме того, возможно, что обнаруженные особенности тонкой структуры связаны с разделением колебаний связи O–D молекул D_2O и HDO.

Еще одной особенностью спектров, приведенных на рис. 7, является очевидное смещение относительно друг друга выделенных конфигураций для пленок различной толщины. С увеличением

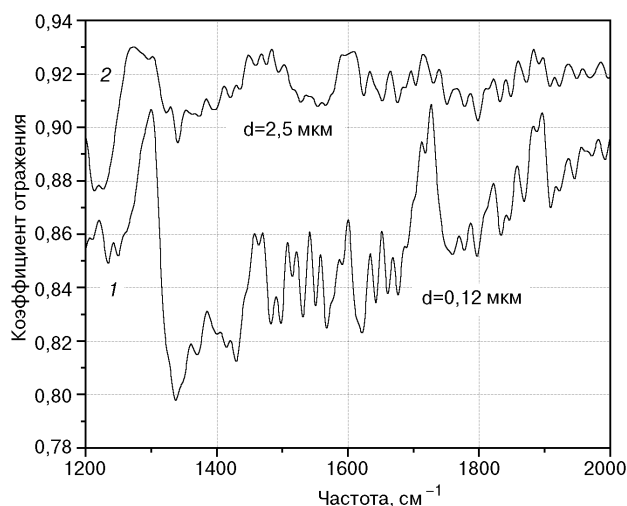


Рис. 8. Фрагмент ИК спектров отражения пленок криоконденсатов тяжелой воды различной толщины в диапазоне частот 1200–2000 см⁻¹. Спектры смещены: 0 (1); 0,02 (2).

толщины пленки соответствующие частоты смещаются в сторону увеличения. Учитывая, что рост всех образцов осуществлялся при одинаковых условиях, это, скорее всего, не связано со структурными превращениями, а носит размерный характер. Конкретный механизм рассматриваемого явления пока не ясен.

3. Интервал 400–1400 см⁻¹ соответствует деформационным угловым и либрационным колебаниям молекул воды и их модам, возбуждаемым водородными связями различной конфигурации [1]. Полоса поглощения в диапазоне частот 1220–1270 см⁻¹ соответствует деформационному колебанию молекулы D₂O. Колебанию молекулы HDO, скорее всего, соответствует полоса в интервале частот 1300–1450 см⁻¹.

Как видно на рис. 4, 8, изменение толщины образца сказывается на основном угловом деформационном колебании тяжелой воды и HDO (ν_2). Особенно это заметно для диапазона частот возбужденных угловых колебаний, а именно в интервале частот 400–900 см⁻¹. Увеличение толщины образца от $d = 1,25$ до 2,5 мкм приводит к значительной перестройке спектра в рассматриваемом интервале частот (рис. 4, кривые 1,2). Если кривая 2 находится во вполне удовлетворительном (учитывая различие в температурах и методах приготовления образцов) согласии с данными [1], то появление максимума отражения на 600 см⁻¹ при толщине пленки $d = 2,5$ мкм не имеет очевидных объяснений. Это явно не интерференционный эффект — слишком малы толщины пленки

для рассматриваемых длин волн падающего излучения. Вряд ли это и результат объемного «разворачивания» водородных связей — для этого толщина пленки уже слишком велика. Тем не менее в пленке по мере роста ее толщины явно происходят существенные изменения, которые также сказываются и на характере спектров в других частотных интервалах (рис. 8).

В частности, на рис. 8 видно, что процесс роста пленки криоконденсата воды сопровождается сглаживанием ИК спектров более толстых пленок. Одним из объяснений этого может быть предположение, что при образовании тонких пленок криоконденсата формируются метастабильные состояния твердой фазы. По мере роста пленки осуществляется одновременно и переход образованного ранее слоя в устойчивое состояние, что находит свое отражение в спектре.

4. Водородные связи. Известно [13], что образование водородной связи сопровождается понижением частоты валентного колебания и увеличением интенсивности поглощения на соответствующих частотах. Эти изменения, согласно Баджера и Бауэра [13], связаны с энергией образующихся связей простыми соотношениями (для молекулы тяжелой воды):

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

где ΔH — изменение энтальпии валентной связи O–D в статическом поле водородной связи. С использованием этого соотношения нами проведены расчеты изменения энтальпии водородной связи при изменении толщины пленки. Расчеты осуществлялись для частот, соответствующих полуширине полосы поглощения (табл. 2). Видно, что увеличение толщины пленки сопровождается изменением энтальпии водородной связи, причем для различных типов молекул это изменение имеет различный характер.

Таблица 2

Изменение частоты валентных колебаний и энтальпии водородной связи при изменении толщины пленки от 0,12 до 2,5 мкм

Диапазон частот, см ⁻¹	Тип связи	$\nu_{2,5 \text{ мкм}}$	$\nu_{0,12 \text{ мкм}}$	$\Delta\nu$	ΔH , Дж/моль
		см ⁻¹			
3000–3500	O–H в HDO	3327	3345	–18	5,15
2200–2700	O–D в D ₂ O и HDO	2497	2467	30	–8,59

Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет предположить, что увеличение толщины пленки приводит к ослаблению водородной связи молекул D₂O и HDO по связям O–D и усилению ее для молекулы HDO по связи O–H.

Выводы

1. Пленка криоконденсата тяжелой воды, образованная при температуре 30 К, при $d \leq 2,5$ мкм является оптически прозрачной в широком спектральном интервале.

2. Увеличение толщины пленки тяжелой воды в ходе конденсации при температуре подложки 30 К приводит к существенным изменениям спектральной отражательной способности в диапазоне характеристических частот внутримолекулярных колебаний. Это выражается в увеличении как интенсивности поглощения, так и ширины спектральных полос.

3. Увеличение толщины пленки приводит к проявлению резкого пика поглощения на частоте $\nu = 2297 \text{ см}^{-1}$, который, по-видимому, является обертоном или комбинацией решеточных мод и может быть интерпретирован как утроенная частота либрационных колебаний молекулы воды либо как взаимодействие либрационных и деформационных колебаний.

4. Для спектров образцов различной толщины обнаружены участки со схожей конфигурацией, появление которых может быть объяснено процессами кластерообразования молекул воды. При увеличении толщины пленки соответствующие выделенным областям частоты возрастают.

5. Расчеты, проведенные с использованием соотношения Баджера и Бауэра, показали, что увеличение толщины пленки сопровождается изменением энтальпии водородной связи, причем для различных типов молекул это изменение имеет различный характер.

Авторы выражают благодарность А. Тулегенову за участие в экспериментах и обсуждении полученных результатов.

1. J. E. Bertie and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **40**, 1637 (1964).
2. J. E. Bertie and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **40**, 1646 (1964).
3. J. E. Bertie, E. Whalley, and L. D. Calvert, *J. Chem. Phys.* **38**, 840 (1963).
4. H. Ogasawara, J. Yoshinobu, and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **111**, 70038 (1999).
5. J. N. Harvey, J. O. Jung, and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **110**, 8747 (1998).
6. R. M. Bentwood, A. J. Barnes, and W. J. Orville-Thomath, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 391 (1980).
7. J. B. Paul, *J. Chem. Phys.* **109**, 10201 (1998).
8. M. S. Westley, G. A. Baratta, and R. A. Baragiolla, *J. Chem. Phys.* **108**, 3313 (1998).
9. А. С. Дробышев, Д. Н. Гарипоглы, *ФНТ* **22**, 812 (1996).
10. A. S. Drobyshev and T. A. Prokhodtseva, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 431 (2000).
11. E. F. Barker and W. W. Sleator, *J. Chem. Phys.* **3**, 660 (1935).
12. J. E. Bertie, E. Whalley, and H. J. Labbe, *J. Chem. Phys.* **50**, 4501 (1969).
13. Г. Н. Зацепина, *Физические свойства и структура воды*, Изд-во Московского университета, Москва (1987).
14. R. Zimmerman and G. Pimentel, *Advances in Molecular Spectroscopy*, New York (1962).

IR spectra of thin films of cryocondensates of isotopic water mixture

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

The spectral characteristics of thin films of vacuum condensates of an isotopic water mixture, containing H₂O (10%), HDO (50%) and D₂O (40%), are studied. The cryocondensates were deposited upon a metal mirror at temperature 30 K, and pressure $6.7 \cdot 10^{-4}$ Pa. In the frequency range 4200–400 см^{-1} IR spectra of cryocrystal films of various thickness ($d = 0.1\text{--}2.5 \mu\text{m}$) were obtained. Thickness of the water film during condensation involved significant changes of the spectral reflectivity in the range of characteristic frequencies of intramolecular oscillations — an increase of absorption intensity and spectral bands width. It is found that up to thickness $d \geq 2.5 \mu\text{m}$ the water film is optically transparent in a wide spectral region.