

## Колебательные спектры кластеров воды, изолированной в низкотемпературных матрицах

В. Погорелов, И. Дорошенко

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет  
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина  
E-mail: dori11@ukr.net*

Статья поступила в редакцию 19 июля 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Зарегистрированы спектры инфракрасного поглощения воды, изолированной в аргоновой матрице, при различных температурах от 9 до 50 К. Выполнено отнесение наблюдаемых спектральных полос к кластерам воды, состоящим из разного количества молекул. Температурная зависимость зарегистрированных спектров дает возможность построить модель структурных преобразований, происходящих в воде при фазовом переходе из газообразного состояния в конденсированное.

Зареєстровано спектри інфрачервоного поглинання води, ізольованої в аргоновій матриці, при різних температурах від 9 до 50 К. Виконано віднесення спектральних смуг, що спостерігаються в експерименті, до кластерів води, які складаються з різної кількості молекул. Температурна залежність зареєстрованих спектрів дає можливість побудувати модель структурних перетворень, які відбуваються у воді під час фазового перетворення з газоподібного стану в конденсований.

PACS: 36.40.Mg Спектроскопия и геометрическая структура кластеров;  
37.10.Pq Матричная изоляция молекул.

Ключевые слова: матричная изоляция, вода, инфракрасное поглощение, кластер.

### Введение

В последнее время наблюдается значительный интерес к самой распространенной жидкости на нашей планете — воде. Регулярно выходят в свет различные обзоры [1–3] и оригинальные статьи, посвященные исследованиям структуры воды и ее кластеров [4–15].

Следует отметить, что молекулярная физика достигла определенного прогресса в понимании особенностей веществ в газообразном и твердом состояниях. Это вполне понятно, если учесть возможности методов статистической физики в первом случае (газ) и теории пространственных групп симметрии во втором (кристаллы). Для теоретических исследований жидкостей эти мощные методы не подходят. Поэтому теория жидкого состояния остается актуальной проблемой современной физики.

Среди прочих жидкостей можно выделить класс частично упорядоченных систем. К этому классу относятся жидкости с межмолекулярной водородной связью, такие как вода, спирты и т.п., в которых это межмолекулярное взаимодействие является причиной

агрегации молекул (кластеризации). Вода — это самое простое и одновременно самое сложное вещество такого класса. Молекула воды состоит всего из трех атомов. Но благодаря своим малым размерам и способности взаимодействовать с соседними молекулами посредством двух атомов водорода, молекулы воды могут объединяться в разнообразие структур. Вследствие этого возникают уникальные, аномальные свойства воды, которые интенсивно исследуются как экспериментальными, так и теоретическими методами [16–18]. Среди работ, посвященных исследованию структуры воды спектроскопическими методами, можно отметить статью [19], в которой приведены результаты исследований поляризованных компонент спектра комбинационного рассеяния жидкой воды в области валентных O–H колебаний. В этой области ( $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ) в колебательных спектрах наблюдается полоса поглощения шириной около  $400\text{ см}^{-1}$ . В работе [19] показано, что наблюдаемая широкая полоса возникает в результате наложения двух систем полос с различной степенью деполяризации. Эти два набора колебательных полос формируются вследствие образования молеку-

лярных кластеров в жидкой воде. Один набор полос соответствует симметричным (низкочастотным) колебаниям О–Н группы, второй связан с «антисимметричными» (высокочастотными) колебаниями. Как показывают результаты квантово-химического моделирования [19], с увеличением числа молекул в кластере частоты симметричного и антисимметричного колебаний смещаются в низкочастотную сторону и расстояние между ними возрастает от  $100 \text{ см}^{-1}$  для мономера до  $260 \text{ см}^{-1}$  для гексамера. Таким образом, эти результаты показывают, что в жидкой воде существуют кластеры, состоящие из пяти или шести молекул.

В работах [20–23] исследовались процессы формирования кластерной структуры в простых спиртах, изолированных в низкотемпературных матрицах Ar и  $\text{N}_2$ . При низких температурах в матрице формировались малоразмерные кластеры, характерные для газообразного состояния, а при повышении температуры полости в матрице становились достаточно большими, чтобы вместить многомoleкулярные кластеры, подобные фиксируемым в жидкости. На этом основании была построена экспериментальная модель фазового перехода газ–жидкость в спиртах с постепенным увеличением числа молекул в кластере.

В данной работе приведены результаты исследования температурной зависимости экспериментально зарегистрированных спектров инфракрасного поглощения воды, изолированной в аргоновой матрице, с целью построения модели фазового перехода от газообразной фазы к конденсированному состоянию воды. Воспользовавшись результатами квантово-химического моделирования и отнесением колебательных полос к кластерам воды определенного размера в матрице, можно проанализировать структурные преобразования, происходящие при переходе из газообразного состояния (малоразмерные кластеры, фиксируемые при низких температурах матрицы) в жидкое (вода в ограниченном объеме, когда температура матрицы достигает 50 К).

### Экспериментальная часть

Все экспериментальные результаты, представленные в данной работе, получены в лаборатории колебательной фурье-спектроскопии физического факультета Вильнюсского университета, Литва. Спектры инфракрасного поглощения были зарегистрированы с помощью FTIR спектрометров IFS 113 (матричная изоляция) и Vertex 70 (конденсированное состояние) производства Bruker. Спектры записывались в диапазоне  $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ . С целью увеличения соотношения сигнал/шум каждый спектр записывался как усреднение 128 интерферограмм. Для исследований воды в конденсированном состоянии использовался криостат LINKAM (модель FTIR 600).

В качестве образца использовалась трижды дистиллированная деионизированная вода. Для пригото-

вления матрицы пары воды в вакууме смешивались с аргоном (степень чистоты 99,995%) в соотношении 1:1000, затем полученная смесь напылялась на окошко (CsI) со скоростью 5 ммоль/час при температуре 9 К. Спектры ИК поглощения молекул воды, изолированных в аргоновой матрице, регистрировались при постепенном нагревании матрицы от 9 до 50 К с шагом в 2 К.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры воды, изолированной в аргоновой матрице, в температурном диапазоне 9–50 К. Видно, что с изменением температуры внешний вид спектров кардинально меняется, что свидетельствует об изменении структуры кластеров, изолированных в полостях матрицы. При повышении температуры матрицы размеры полостей увеличиваются и возникают условия, способствующие образованию кластеров большего размера [20–23].

Существенные изменения происходят как в высокочастотной части спектра, где расположены валентные колебания гидроксильной группы, так и в низкочастотной. Колебательный спектр молекулы воды должен состоять всего из трех полос: полосы деформационных колебаний в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  и двух полос в области  $3650\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям О–Н. Однако образование между молекулами воды водородной связи приводит к появлению дополнительных колебаний, проявляющихся в низкочастотной части спектра и относящихся к внутрикластерным внеплоскостным либрационным колебаниям [13,24]. На рис. 2 показана низкочастотная часть ( $500\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ ) зарегистрированных спектров ИК поглощения воды, изолированной в аргоновой матрице, при температурах от 9 до 50 К.

Как видно на рис. 2, при температуре 9 К наблюдается поглощение вблизи  $550 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [24,25], в этой области расположены межмолекулярные коле-

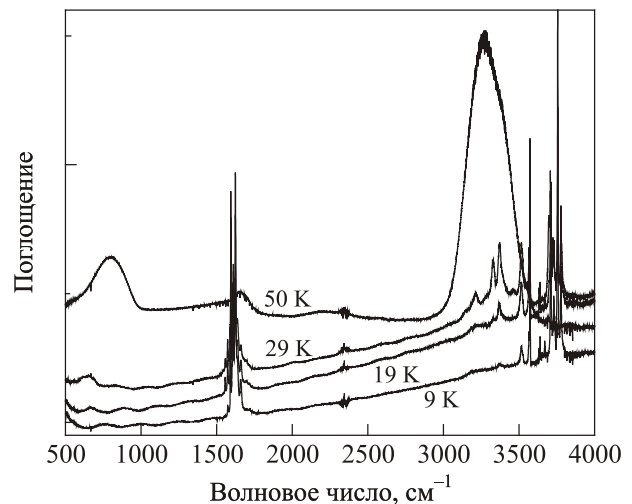


Рис. 1. Спектры ИК поглощения воды, изолированной в аргоновой матрице, при разных температурах.

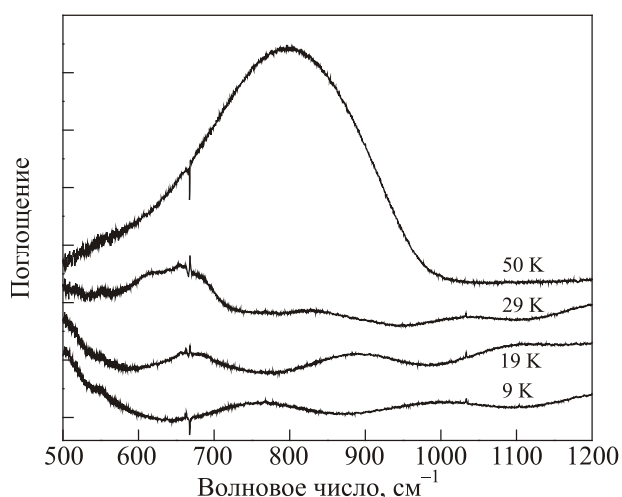


Рис. 2. Спектры ИК поглощения воды, изолированной в аргоновой матрице, при разных температурах в частотном диапазоне 500–1200  $\text{см}^{-1}$ .

бания тримеров воды. При повышении температуры матрицы до 19 К усиливается поглощение в области 655–685  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует внеплоскостным колебаниям в тетрамерах [13,24]. При дальнейшем нагревании матрицы (до 29 К) в области поглощения тетрамеров можно выделить уже, как минимум, три полосы (615, 655 и 685  $\text{см}^{-1}$ ). Кроме того, появляется широкая полоса с максимумом вблизи 830  $\text{см}^{-1}$ , которую можно связать с появлением кластеров большего размера, состоящих из шести и более молекул [13]. В работах [20–23] показано, что с увеличением числа молекул в класте-

рах спиртов увеличивается энергия межмолекулярной водородной связи, поэтому не удивительно, что с увеличением числа молекул в кластерах воды частоты соответствующих внутрикластерных колебаний также увеличиваются. Когда температура изолирующей матрицы достигает 50 К, наблюдаем широкую интенсивную полосу с максимумом на 800  $\text{см}^{-1}$ , характерную для колебательных спектров конденсированной воды. Вероятнее всего, в формировании этой полосы принимают участие кластеры различных размеров от тримера (плечо на 550  $\text{см}^{-1}$ ) до гексамера [13,14]. В табл. 1 приведены максимумы наиболее интенсивных полос в зарегистрированных спектрах при разных температурах и их отнесение.

На рис. 3 показаны спектры воды, изолированной в аргоновой матрице, при разных температурах в области деформационных O–H колебаний. Даже при самой низкой температуре (9 К) наблюдается сложная спектральная картина, связанная с наличием кластеров воды разных размеров. Наиболее интенсивные полосы с частотами 1593 и 1624  $\text{см}^{-1}$  относятся соответственно к мономеру [25] и димеру [26] воды. Для них характерна небольшая ширина (1  $\text{см}^{-1}$  для мономера и 3  $\text{см}^{-1}$  для димера), что указывает на большое время жизни кластера. Для кластеров большего размера, которые характеризуются более коротким временем диссоциации, ширины соответствующих колебательных полос больше [27]. К колебаниям мономера также можно отнести полосу 1589  $\text{см}^{-1}$  [25], а полоса 1608  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, соответствует колебаниям димера [26]. Как видно на рис. 3, интенсивность всех полос, отнесенных к

Таблица 1. Максимумы наиболее интенсивных полос в спектрах ИК поглощения воды, изолированной в аргоновой матрице, при разных температурах

9 К		19 К		29 К		50 К			
Частота, $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Частота, $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Частота, $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Частота, $\text{см}^{-1}$	Отнесение		
550	тример	550	тример	550	тример	800	пентамер и выше		
		655	тетрамер	655	тетрамер				
		685	тетрамер	685	тетрамер				
		830	пентамер и выше	830	пентамер и выше				
		1557	тример	1557	тример				
1589	мономер	1589	мономер	1572	тример	3269	пентамер и выше		
		1593	мономер	1593	мономер				
1608	димер	1601	тример	1601	тример			3382	тетрамер
1624	димер	1608	димер	1637	тетрамер				
		1624	димер	1660	тетрамер				
		1637	тетрамер						
		1660	тетрамер	3327	тетрамер				
		3515	тример	3371	тетрамер				
3574	димер	3574	димер	3515	тример				
3710	димер	3710	димер	3700	тример				
3755	мономер	3755	мономер						

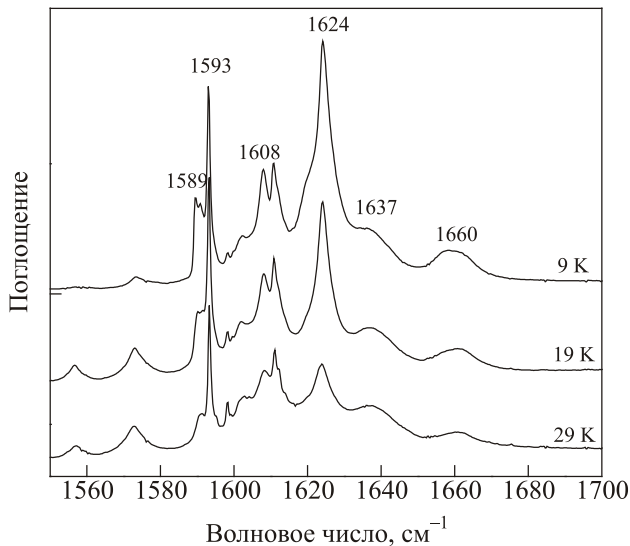


Рис. 3. Спектры ИК поглощения воды, изолированной в аргонной матрице, в области деформационных колебаний О–Н.

деформационным О–Н колебаниям мономеров и димеров, снижается с ростом температуры матрицы. Это говорит о том, что при повышении температуры количество мономеров и димеров уменьшается, поскольку некоторые из них трансформируются в кластеры большего размера.

В работе [25] показано, что полоса поглощения  $1601\text{ см}^{-1}$  соответствует тримеру воды. Интенсивность этой полосы растет с повышением температуры, указывая на увеличение количества тримеров в образце. О формировании новых кластеров свидетельствует также и усиление поглощения на  $1557$  и  $1572\text{ см}^{-1}$  при повышении температуры. Полосы  $1637$  и  $1660\text{ см}^{-1}$  можно связать с тетрамерами воды [13]. Ясно, что колебательные спектры воды в области деформационных колебаний дают существенную информацию о трансформации кластерной структуры воды, изолированной в аргонной матрице, при изменении температуры матрицы.

Очень информативна с точки зрения кластерной структуры воды спектральная область  $2900\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ , где расположены валентные О–Н колебания. Она представлена на рис. 4. При низкой температуре (9 К) на приведенном спектре наблюдается интенсивная узкая полоса поглощения на частоте  $3755\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует антисимметричным колебаниям ОН-группы мономера воды [25]. Повышение температуры матрицы приводит к уменьшению количества мономеров, что подтверждается постепенным снижением интенсивности этой полосы при достижении температуры 19 К, 29 К, а при 50 К поглощение на этой частоте отсутствует вовсе. Еще две узкие полосы ИК поглощения, с максимумами на  $3574$  и  $3710\text{ см}^{-1}$ , можно связать с колебаниями ОН-групп в димере [13,14]. Первое соответствует колебаниям связанной гидроксильной группы, второе — колебаниям свободной (не задействованной в формировании водородной связи) ОН-группы.

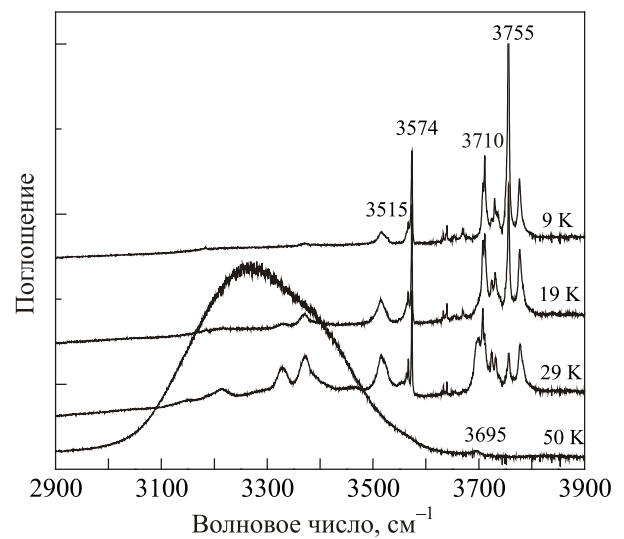


Рис. 4. Спектры ИК поглощения воды, изолированной в аргонной матрице, в области валентных ОН колебаний.

Полосы с волновыми числами  $3515$  и  $3724\text{ см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями ОН-группы в тримерах [13,14,24,25]. В пользу такой трактовки свидетельствуют их большая ширина в сравнении с полосами мономеров и димеров, а также усиление поглощения с повышением температуры. При температуре 19 К появляются полосы  $3371$ ,  $3327$  и  $3213\text{ см}^{-1}$ , которые можно связать с валентными колебаниями ОН-группы в кластерах большего размера — тетрамерах, пентамерах, гексамерах [13,14].

При изменении температуры матрицы от 29 до 50 К спектры в этой области меняются кардинально. Вместо системы узких полос поглощения, которые соответствуют кластерам разного размера, наблюдается одна очень широкая полоса с максимумом при  $3269\text{ см}^{-1}$ . Но и в ней все еще можно выделить несколько компонент. Одну из них, с максимумом на  $3269\text{ см}^{-1}$ , можно связать с присутствием кластеров, состоящих из 5 или 6 молекул воды. Вторую, с максимумом на  $3382\text{ см}^{-1}$ , по всей вероятности, следует отнести к тетрамерам [13,14]. Также в спектре при 50 К появляется полоса на  $3695\text{ см}^{-1}$ , которая связана с колебаниями свободных ОН-групп, не принимающими участия в формировании кластеров.

В целом спектр воды, изолированной в аргонной матрице при температуре 50 К, очень похож на спектр конденсированной воды. Из этого можно сделать вывод, что температурная эволюция спектров ИК поглощения воды в матрице является моделью структурных преобразований, происходящих в реальной воде при фазовом переходе газ — конденсированная фаза. Можно предположить, что широкая полоса поглощения воды в аргонной матрице при 50 К (рис. 4) появляется при разрушении матрицы и осаждении молекул воды на входном окне спектрометра. Однако температура 50 К значительно ниже, чем температура плавления кристаллического аргона. В то же время если темпера-

тура матрицы поднимается выше 50 К, то матрица разрушается и колебательный спектр воды исчезает совсем.

Представляется необходимым отметить, что зарегистрированные колебательные спектры воды в аргоновой матрице при 50 К несколько отличаются от соответствующих спектров воды в жидкой и твердой фазах. Это различие можно связать с тем обстоятельством, что в матрице вода находится в ограниченном объеме.

### Заключение

Спектры ИК поглощения воды, изолированной в низкотемпературной аргоновой матрице, содержат информацию об особенностях кластерной структуры воды. В низкочастотной части спектра ( $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ) межмолекулярная водородная связь проявляется в виде полос внутривибрационных колебаний, отсутствующих в спектре изолированной молекулы воды. В области валентных O–H колебаний ( $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ) об образовании кластеров свидетельствует смещение частоты колебания в низкочастотную область.

Постепенное повышение температуры изолирующей матрицы позволяет смоделировать фазовый переход в воде из газовой фазы в конденсированное состояние. Отличие спектров воды в матричной изоляции от спектров в жидкой и твердой фазах можно объяснить тем, что в матрице вода находится в ограниченном объеме.

Работа выполнена в рамках двустороннего украинско-литовского научно-исследовательского проекта при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (М/49-2016) и Шведского научного совета (№348-2013-6720). Авторы выражают признательность проф. В. Шаблинскому, проф. В. Балявичусу, проф. Л. Петтерссону, а также Г.А. Пицевичу за полезные дискуссии, способствовавшие подготовке этой работы.

1. A. Nilsson and L.G.M. Pettersson, *Chem. Phys.* **389**, 1 (2011).
2. M.F. Chaplin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/index.html>.
3. F. Perakis, L. De Marco, A. Shalit, F. Tang, Z.R. Kann, T.D. Kühne, R. Torre, M. Bonn, and Yu. Nagata, *Chem. Rev.* **116**(13), 7590 (2016).
4. M. Van Thiel, E.D. Becker, and G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **27**, 486 (1957).
5. A.J. Tursi and E.R. Nixon, *J. Chem. Phys.* **52**, 1521 (1970).
6. A. Engdahl and B. Nelander, *J. Chem. Phys.* **86**, 4831 (1987).
7. K. Liu, M.G. Brown, J.D. Cruzan, and R.J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9011 (1997).
8. U. Buck and F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).
9. F. Huisken, S. Mohammad-Pooran, and O. Werhahn, *Chem. Phys.* **239**, 11 (1998).
10. S. Hirabayashi and K.M.T. Yamada, *J. Chem. Phys.* **122**, 244501 (2005).
11. Q. Sun, *Vibr. Spectrosc.* **51**, 213 (2009).
12. J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander, *J. Chem. Phys.* **134**, 064309 (2011).

13. J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander, *J. Chem. Phys. A* **116**, 4842 (2012).
14. J. Ceponkus, A. Engdahl, P. Uvdal, and B. Nelander, *Chem. Phys. Lett.* **581**, 1 (2013).
15. K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, and Yu. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3005 (2005).
16. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
17. A. Nilsson and L. Pettersson, *Nature Commun.* **6**, 9998 (2015).
18. H. Pi, J. Aragoes, C. Vega, E. Noya, J. Abascal, M. Gonzalez, and C. McBride, *Mol. Phys.* **107**, 365 (2009).
19. F.H. Tukhvatullin, V.Ye. Pogorelov, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, and A. Usarov, *J. Mol. Liq.* **160**, 88 (2011).
20. V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, and V. Sablinskas, *Mol. Phys.* **108**, 2165 (2010).
21. И. Дорошенко, В. Погорелов, Г. Пицевич, В. Шаблинскас, *Кластерная структура жидких спиртов: исследование методами колебательной спектроскопии*, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany (2012).
22. И.Ю. Дорошенко, *ФНТ* **37**, 764 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 604 (2011)].
23. I.Y. Doroshenko, V. Balevicius, G.A. Pitsevich, K. Aidas, V. Sablinskas, and V.E. Pogorelov, *ФНТ* **40**, 1384 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1077 (2014)].
24. B. Tremblay, B. Madebne, M.E. Alikhani, and J.P. Perchard, *Chem. Phys.* **378**, 27 (2010).
25. J. Ceponkus, G. Karlstrom, and B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7859 (2005).
26. J. Ceponkus and B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6499 (2004).
27. Г.А. Пицевич, И.Ю. Дорошенко, В.Е. Погорелов, Л.Г.М. Питтерссон, В. Шаблинскас, В.В. Сапешко, В. Балевичус, *ЖПХ* **82**, 354 (2016).

### Vibrational spectra of water clusters trapped in low-temperature matrices

V.Ye. Pogorelov and I.Yu. Doroshenko

Infrared absorption spectra of water trapped in an argon matrix were registered at different temperatures from 9 to 50 K. The observed spectral bands were assigned to water clusters consisting of different numbers of molecules. The temperature dependence of the registered spectra gives the possibility to construct a model of structure transformations occurring in water during the phase transition from gas to condensed state.

PACS: 36.40.Mr Spectroscopy and geometrical structure of clusters;  
37.10.Pq Trapping of molecules.

Keywords: matrix isolation, water, infrared absorption, cluster.