

О стабильности нанокластеров воды и тяжелой воды в криоматрице азота

А. Дробышев, А. Алдияров, К. Катпаева, Е. Коршиков, В. Курносков, А. Шинбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, 050038, Казахстан

E-mail: Andrei.Drobyshev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2014 г., опубликована онлайн 22 сентября 2014 г.

Проведенные ранее исследования свойств криоконденсированных пленок слабых двухкомпонентных растворов этанола в азоте показали, что незначительное увеличение температуры твердого азота, задолго до его сублимации, приводит к изменениям в колебательном спектре этанола. Данная статья является продолжением этих исследований и направлена на изучение свойств тонких пленок криовакуумных конденсатов воды и тяжелой воды в слабых растворах с азотом. Измерения проводились в температурном диапазоне от 12 до 40 К, давление в вакуумной камере составляло менее $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Концентрация воды и тяжелой воды в азоте варьировалась в диапазоне 0,5–3%. На основании анализа колебательных спектров сделано предположение, что структура двухкомпонентной пленки представляет собой систему полиагрегатов. Повышение температуры матрицы приводит к трансформациям в этих полиагрегатах с образованием более устойчивых форм, что демонстрируется изменениями в тонкой структуре рассматриваемых полос. Наличие полос поглощения, частоты которых соответствуют существованию мономеров и димеров воды в матрице азота, объясняется тем, что часть молекул воды, формирующих полиагрегаты, могут быть не объединены по водородным связям с соседними молекулами, образуя разорванные цепочки. Тем самым они формируют совокупность квазисвободных молекул с соответствующими этим состояниям полосами поглощения. Предполагается, что эти несвязанные квазисвободные молекулы преимущественно расположены в приповерхностной зоне кластеров.

Дослідження властивостей криоконденсованих плівок слабких двокомпонентних розчинів етанолу в азоті, що проведено раніше, показали, що незначне збільшення температури твердого азоту, задовго до його сублимації, призводить до змін в коливальному спектрі етанолу. Ця стаття є продовженням цих досліджень і спрямована на вивчення властивостей тонких плівок криовакуумних конденсатів води і важкої води в слабких розчинах з азотом. Вимірювання проводилися в температурному діапазоні від 12 до 40 К, тиск у вакуумній камері складав менше $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Концентрація води і важкої води в азоті варіювалася в діапазоні 0,5–3%. На підставі аналізу коливальних спектрів зроблено припущення, що структура двокомпонентної плівки є системою поліагрегатів. Підвищення температури матриці призводить до трансформацій в цих поліагрегатах з утворенням стійкіших форм, що демонструється змінами в тонкій структурі даних смуг. Наявність смуг поглинання, частоти яких відповідають існуванню мономерів і димерів води в матриці азоту, пояснюється тим, що частина молекул води, які формують поліагрегати, можуть бути не об'єднані по водневих зв'язках з сусідніми молекулами, утворюючи розірвані ланцюжки. Тим самим вони формують сукупність квазівільних молекул зі смугами поглинання, що відповідають цим станам. Передбачається, що ці незв'язані квазівільні молекули переважно розташовані в приповерхневій зоні кластерів.

PACS: **61.50.-f** Структура кристаллов;
78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;
68.35.Rh Фазовые переходы и критические явления.

Ключевые слова: криоматрица, полиагрегат, водородная связь, полиморфный, криоконденсат.

1. Введение

Вопросы самоорганизации и релаксации в криоконденсированных водородсвязанных системах имеют не только важное прикладное значение, но и включают

значительное число до конца не понятых явлений и фактов фундаментального характера. К числу классических объектов исследований в указанном направлении относятся вода, тяжелая вода, этанол и т.д. Эти вещества в криоконденсированном состоянии объеди-

няет то, что они обладают уникальными полиморфными и полиаморфными свойствами [1–4]. Наряду с двумя основными кристаллическими состояниями (кубический и гексагональный лед для воды и пластический и моноклинный кристалл для этанола), криовакуумные конденсаты этих веществ существуют в нескольких аморфных модификациях и в виде сверхпереохлажденной жидкости [5–8]. Структурно-фазовые переходы между этими состояниями — объекты пристального внимания исследователей на протяжении по крайней мере последних 30 лет.

Наряду с традиционными исследованиями, объектом которых были образцы, полученные из жидкой фазы, в последние годы появился ряд работ, посвященных изучению свойств пленок криоконденсатов этанола, образованных путем конденсации из газовой фазы на охлажденной подложке [9–11]. Изучены оптические свойства тонких пленок закиси азота, воды и этанола в ИК диапазоне, определено влияние термостимулированных структурных трансформаций в образцах на их колебательные спектры. Новым направлением данных исследований стало изучение слабых растворов воды и этанола в криоматрицах различных газов, в частности азота [12]. В отличие от классического метода криоматричной изоляции с предельно малыми концентрациями [13–15], в указанных работах изучаются твердые растворы со значительными концентрациями. Это связано с тем, что один из аспектов этих исследований — изучение процесса реконденсации молекул воды и этанола на подложку после испарения матричного азота, а также оптических свойств образованных на подложке реконденсатов [16]. Предполагалось, что благодаря наличию межмолекулярной связи будут осуществляться процессы самоорганизации молекул этанола на промежуточной стадии, между нахождением в матрице азота и реконденсацией на подложку после испарения матрицы. При этом в ходе исследований этанола выяснилось [17], что состояние молекул этанола в матрице азота неустойчиво, незначительное повышение температуры твердого азота, задолго до его сублимации, приводит к изменениям колебательного спектра двухкомпонентной пленки этанол–азот [18]. Ясно, что эти процессы — результат изменения характера взаимодействия структурных элементов в матрице. При этом возникает вопрос — каковы механизм и движущая сила этих изменений, что является субъектом в наблюдаемых трансформациях. Ответы на поставленные вопросы могут быть получены при расширении числа объектов исследований. Естественный шаг в этом направлении — исследование поведения слабых растворов воды и изотопической смеси воды в криоматрице азота. При этом в ходе исследований акцентируется внимание на том, каким образом реагируют различные типы колебаний

молекул (валентные, деформационные) на изменение температуры матрицы.

2. Эксперимент и методика измерений

Измерения проводились на модифицированной установке, подробно описанной в [18]. Там же содержится описание последовательности проведения экспериментов, реализованной в данных исследованиях практически без изменений. В основе методики получения информации о состоянии молекул воды в матрице азота лежит анализ амплитуды поглощения полосы, соответствующей колебаниям молекулы воды в несвязанном состоянии. Более наглядно это демонстрирует рис. 1, на котором приведено сравнение спектров поглощения чистой пленки воды (нижний спектр) со спектром слабого твердого раствора воды в азоте с концентрацией $C = 3\%$ (верхний спектр).

Как видно на рисунке, приведенные спектры существенно отличаются, что обусловлено различной степенью водородосвязанности молекул воды в чистой твердой фазе и в матрице. С методической точки зрения нам интересны полосы поглощения, соответствующие колебаниям квазисвободных молекул в матрице азота. Наиболее характерными в этом смысле являются следующие полосы с соответствующими частотами максимального поглощения.

Полоса с максимумом на частоте $\nu = 1584 \text{ см}^{-1}$ в соответствии с [19–21], скорее всего, относится к квазисвободным деформационным колебаниям молекулы воды. Дополнительный пик на частоте $\nu = 1604 \text{ см}^{-1}$ отражает, на наш взгляд, деформационные колебания кластера, объединяющего несколько молекул воды. Пик на частоте $\nu = 1684 \text{ см}^{-1}$ на нижнем спектре принадлежит деформационному колебанию молекулы воды в чистой пленке криоконденсата в аморфном состоянии.

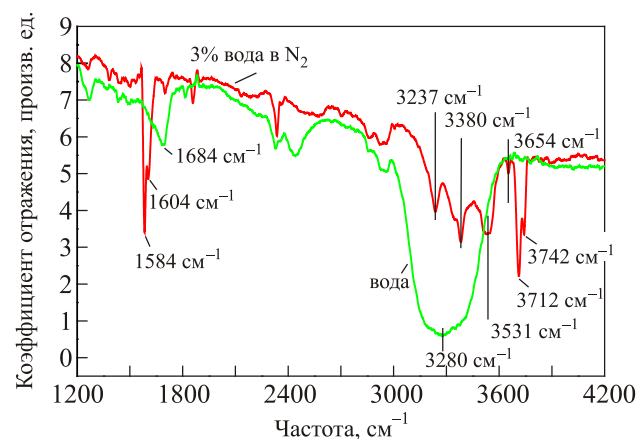


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Сравнение спектров поглощения чистой пленки воды (нижний спектр) со спектром 3% твердого раствора воды в криоматрице азоте (верхний спектр).

Полоса с максимумом на частоте $\nu = 3654 \text{ см}^{-1}$ может относиться к квазисвободным валентным колебаниям линейных димеров или мономеров. Поглощения на частотах 3712 и 3742 см^{-1} относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям мономеров. Серия наиболее ярких минимумов на частотах 3237 , 3380 и 3531 см^{-1} — проявление существования в образце кластеров от тримеров и выше. Их трансформация может свидетельствовать о процессах самоорганизации в полиагрегатах льда в матрице азота. Все указанные полосы отсутствуют в монолитных водяных конденсатах. Таким образом, фиксируя состояние этих пиков в процессе внешних воздействий на образец, можно делать соответствующие выводы о происходящих в матрице процессах.

3. Результаты

В данной работе объектами исследований явились изотопическая смесь воды и тяжелой воды, а также чистая вода. При этом не стояла задача определения влияния состава на происходящие в матрице процессы. Цель работы — определение реакции различных типов внутримолекулярных колебаний на нагрев матрицы азота. Таким образом, речь идет об анализе поведения деформационных и валентных колебаний O–H- и O–D-связей соответствующих кластеров, содержащихся в матрице.

3.1. Изотопическая смесь воды

В работе использовалась изотопическая смесь воды в соотношении $30\% \text{ H}_2\text{O} + 30\% \text{ D}_2\text{O} + 40\% \text{ HDO}$. На рис. 2 показаны характерные колебательные спектры 3% раствора изотопической смеси воды в матрице азота в окрестностях частот деформационных и валентных колебаний. Образцы получались путем осаждения смеси паров воды и азота на подложку при температуре $T = 16 \text{ К}$. Давление газовой фазы в камере составляло $P = 10^{-5}$ Торр. Толщина пленки $d = 50 \text{ мкм}$.

После осаждения пленки при $T = 16 \text{ К}$ измерялся ИК спектр, после чего температура подложки повышалась на 1 К и вновь проводились измерения колебательного спектра пленки. Далее температура подложки вновь повышалась на 1 К и т.д. вплоть до испарения матрицы.

На рис. 2 приведены данные в диапазоне частот деформационных и валентных колебаний O–H- и O–D-связи. Как видно на рисунке, колебательные спектры содержат особенности, характерные для матрично-изолированных систем, в которых присутствуют агрегаты воды и тяжелой воды различного размера [19–21]. Постепенное повышение температуры образца приводит к трансформации спектра, однако степень этих трансформаций различна для различных типов колебаний молекул изотопической смеси воды.

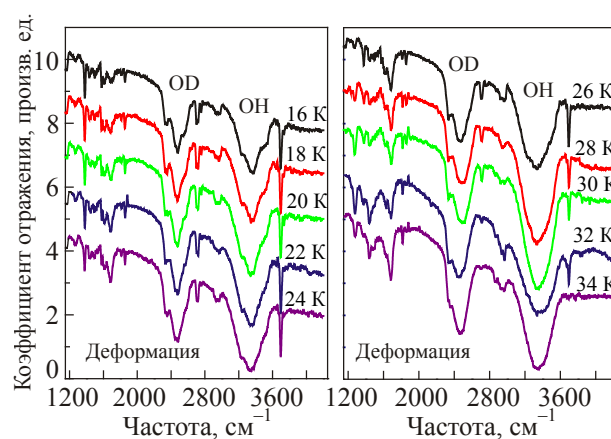


Рис. 2. (Онлайн в цвете) ИК спектр изотопической смеси воды (3%) в криоматрице азота при различных температурах подложки. Здесь и далее температура конденсации $T = 16 \text{ К}$; давление конденсации $P = 10^{-5}$ Торр; толщина пленки $d = 50 \text{ мкм}$.

Ниже представлены данные по термостимулированным изменениям спектра образца в интервалах частот, соответствующих различным колебаниям молекул.

На рис. 3 приведены более подробные данные спектральной отражательной способности образца в диапазоне частот валентных колебаний O–H-связи. Обратим внимание на следующие основные особенности спектров. Во-первых, наличие тонкой структуры широкой полосы поглощения в окрестностях частоты $\nu = 3347 \text{ см}^{-1}$, соответствующей водородосвязанному состоянию молекул воды. Этот факт свидетельствует о том, что иммобилизованные в матрице азота молекулы воды представляют собой полиагрегаты различного масштаба. Повышение температуры матрицы приводит к трансформации этой полосы, что, видимо, связано с взаимодействием кластеров воды в матрице уже на первых этапах ее нагрева.

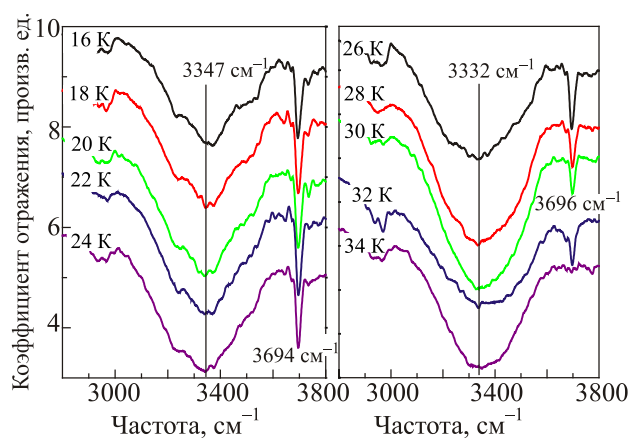


Рис. 3. (Онлайн в цвете) ИК спектр колебаний O–H-связи изотопической смеси воды (3%) в криоматрице азота при различных температурах подложки.

Во-вторых, четко выражено поглощение на частоте с максимумом при $\nu = 3694 \text{ см}^{-1}$, которое соответствует, как отмечалось выше, присутствию в образце мономеров или линейных димеров квазисвободных молекул воды. Повышение температуры матрицы в широком интервале температур существенно не сказывается на амплитуде поглощения данной полосы. Изменения оказываются существенными только по достижении температуры матрицы около $T = 27 \text{ К}$. Дальнейшее повышение температуры ведет к резкому уменьшению амплитуды поглощения на рассматриваемой частоте, что можно объяснить резким уменьшением числа квазисвободных молекул H_2O .

Необходимо отметить, что спектр при температуре $T = 36 \text{ К}$ является спектром реконденсата изотопической смеси воды — переконденсированных из матрицы на подложку молекул после испарения матрицы.

На рис. 4 представлены спектры поглощения пленки в окрестностях частот валентных колебаний молекулы D_2O . Эти спектры также обладают рядом характерных для матрично-изолированных систем особенностей. Как и для молекулы H_2O , широкая полоса поглощения в окрестностях частоты $\nu = 2352 \text{ см}^{-1}$, соответствующая водородосвязанному состоянию полимеров молекулы тяжелой воды D_2O (или HDO), имеет ряд локальных минимумов, связанных с различными кластерными состояниями полиагрегатов в матрице. Повышение температуры матрицы приводит к постепенной трансформации спектров (сравните спектры при 16 К и при 26 К). Механизм этих изменений связан с процессами поглощения более устойчивыми кластерами менее устойчивых агрегатов [9,18].

Особый интерес для нас представляют расположенные рядом полосы поглощения с максимумами поглощения на частотах 2700 , 2715 и 2757 см^{-1} . Первые два из них, скорее всего, относятся к квазисвободным симметричным и асимметричным валентным колебаниям

линейных димеров D_2O или HDO [19–21]. Полоса поглощения с максимумом на $\nu = 2757 \text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями мономеров D_2O [19]. Повышение температуры матрицы приводит к постепенному уменьшению амплитуды поглощения этих колебаний.

На рис. 5 приведены колебательные спектры исследуемых пленок в интервале частот деформационных колебаний молекул H_2O , D_2O и HDO . В наших исследованиях акцентировалось внимание на поведении полос поглощения, амплитуда которых менялась при повышении температуры матрицы. Необходимо отметить, что для некоторых полос повышение температуры сопровождается уменьшением амплитуды поглощения, в то время как для других полос этот процесс приводит к росту поглощения. В частности, полоса поглощения с максимумом на частоте 1375 см^{-1} демонстрирует постоянное монотонное уменьшение амплитуды поглощения с повышением температуры. Согласно [19], к данным значениям близка полоса с максимумом $\nu = 1405 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к мономерам молекулы HDO . Можем предположить, что колебание на частоте 1375 см^{-1} также относится к этому типу колебаний, а разница в частотах связана с различием в концентрациях воды в матрице.

В спектре на рис. 5 также присутствуют полосы, амплитуда поглощения которых увеличивается с повышением температуры матрицы. В частности, это касается полосы с максимумом на частоте 1266 см^{-1} , которая демонстрирует небольшое «синее» смещение до значения $\nu = 1275 \text{ см}^{-1}$. Так же ведут себя амплитуды полос поглощения с максимумами на частотах 1440 и 1682 см^{-1} . В соответствии с данными, опубликованными в [19], можно предположить, что эти колебания относятся к полиагрегатам молекул H_2O , D_2O и HDO .

Нами измерены изменения амплитуд поглощения полос, относящихся к квазисвободным колебаниям мо-

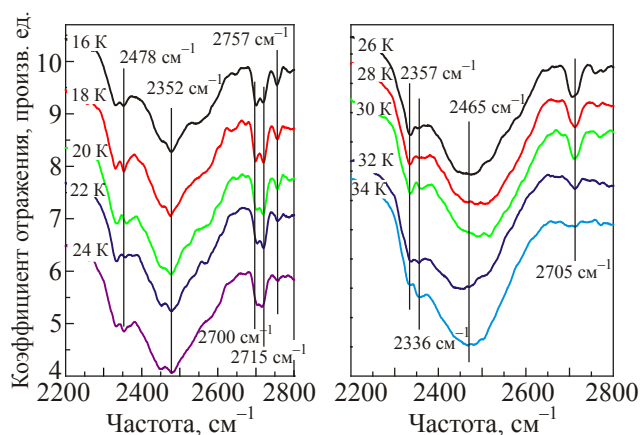


Рис. 4. (Онлайн в цвете) ИК спектр колебаний O–D-связи изотопической смеси воды (3%) в криоматрице азота при различных температурах подложки.

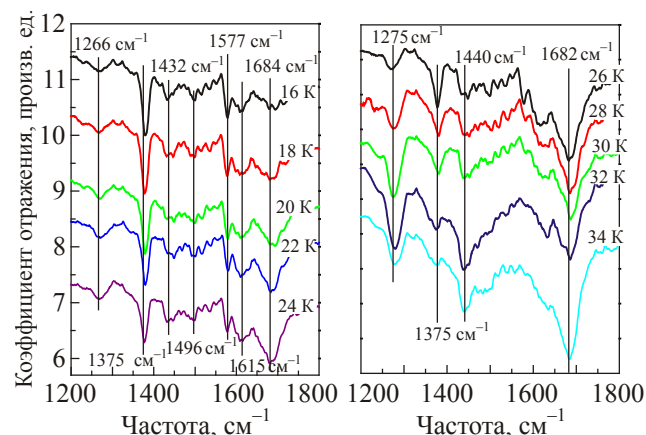


Рис. 5. (Онлайн в цвете) ИК спектр деформационных колебаний изотопической смеси воды (3%) в криоматрице азота при различных температурах подложки.

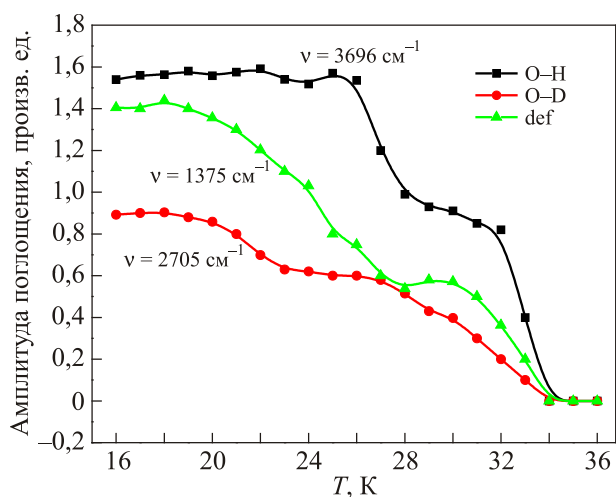


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Термостимулированные изменения амплитуд поглощения на частотах квазисвободных колебаний O–H- и O–D-связей и деформационных колебаний [19].

лекул изотопической смеси воды в матрице. На рис. 6 представлены температурные зависимости амплитуд поглощения на частотах $\nu = 3696 \text{ см}^{-1}$ (O–H-связь линейных димеров), $\nu = 2700 \text{ см}^{-1}$ (O–D-связь мономеров и димеров молекулы HDO) и $\nu = 1375 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания мономеров HDO). Как видно на рисунке, поведение термограмм для различных частот наблюдения имеет как общие черты, так и существенные отличия. Так, можно определенно сказать, что

наиболее устойчивым к температурным воздействиям является колебание на частоте 3696 см^{-1} , характеризующее существование линейных димеров молекул H₂O или HDO. В интервале температур 16–26 К значения амплитуды поглощения на этой частоте остается практически неизменным.

Поведение двух других термограмм на частотах $\nu = 2700 \text{ см}^{-1}$ (O–D-связь мономеров и димеров молекулы HDO) и $\nu = 1375 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания мономеров HDO) в целом достаточно схоже. В интервале температур матрицы от 16 до 19 К амплитуды поглощения остаются практически постоянными. Дальнейшее повышение температуры ведет к монотонному уменьшению поглощения на рассматриваемых частотах. Однако необходимо отметить общий для всех трех термограмм факт, когда в характерных для каждой из частот температурных интервалах наблюдается некая стабилизация величины амплитуды поглощения. Нулевые значения амплитуд поглощения соответствуют испарению матрицы азота и образованию реконденсата изотопической смеси воды.

3.2. Чистая вода

В наших исследованиях использовалась медицинская вода чистотой 99,92% и газообразный азот чистотой 99,96%. Методика проведения экспериментов аналогична экспериментам с изотопической смесью воды, описанной выше. Задача исследований — определение

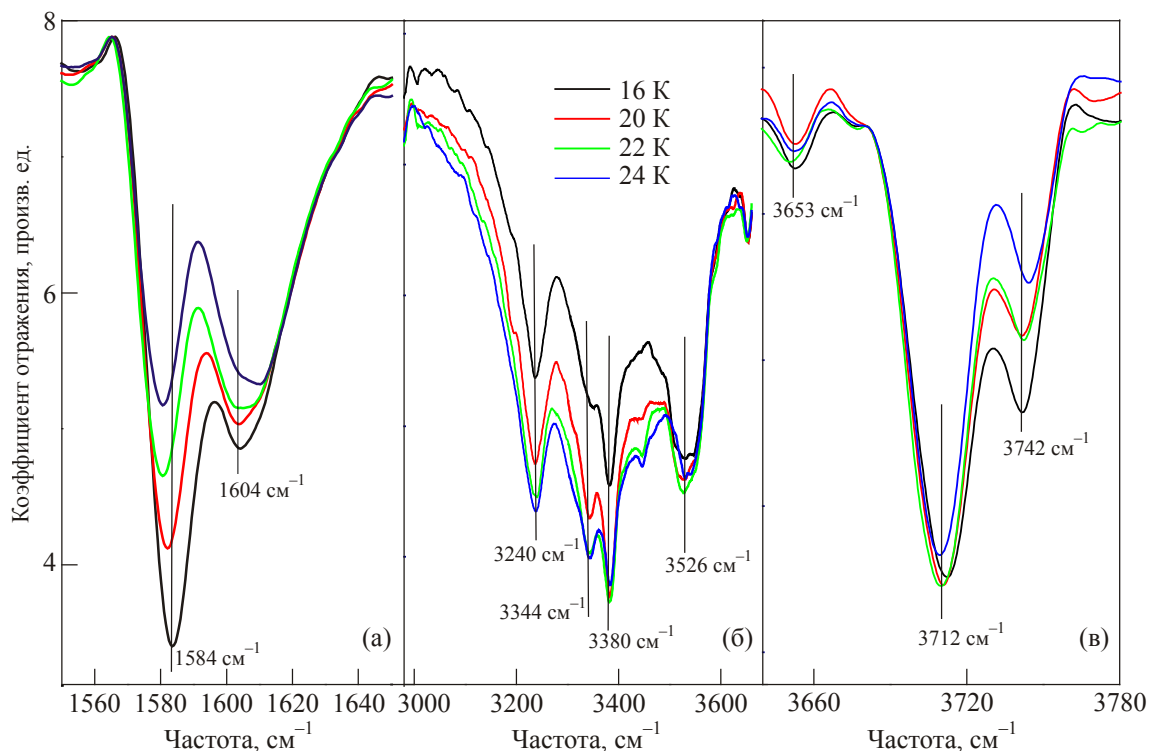


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Спектры отражения воды в матрице азота в интервале температур матрицы 16–24 К в диапазонах частот деформационных колебаний (а), водородосвязанных состояний (б) и квазисвободных валентных симметричных и асимметричных колебаний (в).

влияния температуры матрицы азота на колебательные спектры содержащихся в этой матрице полиагрегатов воды. Концентрация воды в матрице составляла 3%. Температура конденсации $T = 16$ К. Давление конденсации $P = 10^{-4}$ Торр. Толщина образцов $d = 50$ мкм. Для удобства рассмотрения представленные данные разбиты на два температурных интервала: 16–24 К и 26–32 К.

На рис. 7 приведены спектры отражения образцов в интервале температур матрицы 16–24 К. Данные представлены в диапазонах частот деформационных колебаний воды (левый рисунок), водородосвязанных состояний (центральный рисунок) и квазисвободных валентных симметричных и асимметричных колебаний (правый рисунок). Аналогичные данные приведены на рис. 8 для интервала температур 26–32 К.

Как видно из представленных данных, спектры отражения обладают особенностями, характерными для матрично-изолированных состояний воды. В частности, в диапазоне частот деформационных колебаний (левый рисунок) имеются две полосы поглощения с максимумами на $\nu = 1584$ см^{-1} и $\nu = 1604$ см^{-1} . Первая полоса в соответствии с [19] относится к деформационным колебаниям мономеров H_2O в твердом азоте. Полоса с максимумом на $\nu = 1604$ см^{-1} может быть соотнесена с наличием полимеров воды в матрице. В этом случае понятно, почему с повышением температуры подложки монотонное уменьшение амплитуды

колебания мономеров сопровождается ростом интенсивности поглощения полимеров.

На центральных фрагментах рис. 7 и 8 представлен диапазон частот водородосвязанных состояний О–Н-связи. Приведенные спектры в этом диапазоне и их согласование с данными [19–21] позволяют сделать предположение о наличии в образце полиагрегатов различного масштаба. Так, минимум на частоте 3234 см^{-1} соответствует квадромерам [19], поглощение на частоте 3330 см^{-1} относится к полимерам, а пик на частоте 3526 см^{-1} может относиться к димерам. Мы не планируем в настоящей работе детально анализировать кластерный состав образца. Важно отметить тот факт, что повышение температуры матрицы уже при низких температурах приводит к трансформациям спектров в этом диапазоне частот.

На правых фрагментах рисунков приведены спектры поглощения в диапазоне частот валентных колебаний молекулы воды в несвязанном состоянии. Полоса с максимумом на частоте 3653 см^{-1} относится к квазисвободным колебаниям линейных димеров молекулы. Две полосы с максимумами на частотах 3712 и 3742 см^{-1} отвечают симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекулы воды в несвязанном состоянии.

Как видно на рис. 7 и 8, повышение температуры матрицы по-разному сказывается на параметрах рассмотренных колебаний, что наглядно представлено

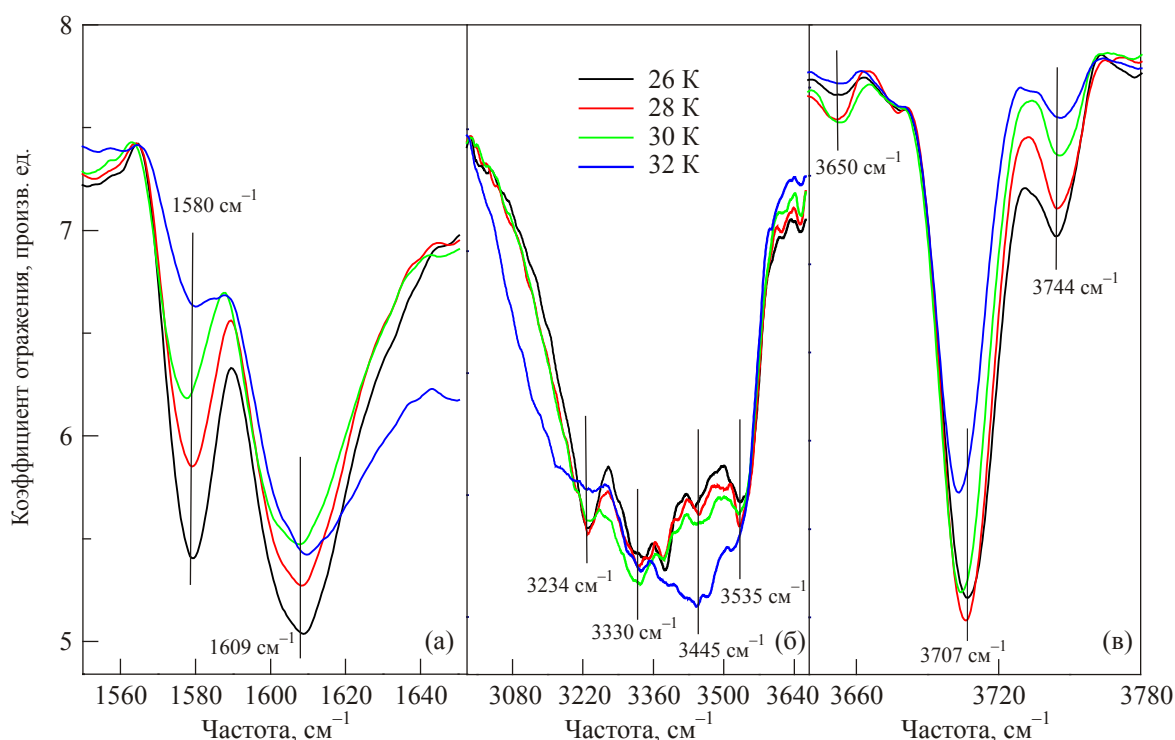


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Спектры отражения воды в матрице азота в интервале температур матрицы от 26 до 32 К в диапазонах частот деформационных колебаний (а), водородосвязанных состояний (б) и квазисвободных валентных симметричных и асимметричных колебаний (в).

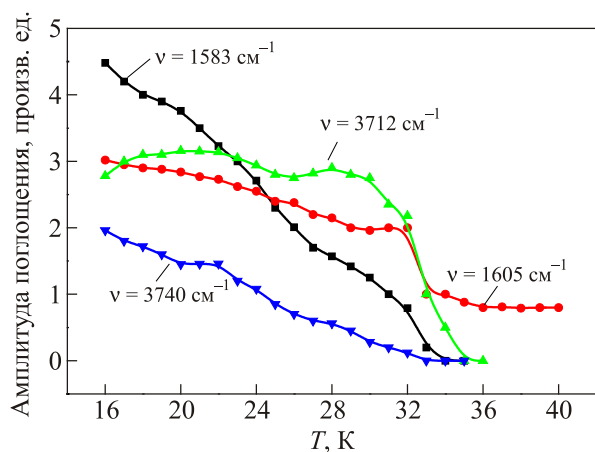


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Термостимулированные изменения амплитуд поглощения на частотах валентных и деформационных колебаний квазисвободных молекул воды.

на рис. 9. Так, амплитуда деформационного колебания с максимумом на частоте 1583 см^{-1} демонстрирует монотонное уменьшение, начиная с самого начала нагрева матрицы. Похожим образом ведет себя полоса поглощения $\nu = 3740 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным асимметричным колебаниям мономеров. При этих же условиях параметры амплитуды поглощения валентных симметричных колебаний на частоте 3712 см^{-1} остаются практически постоянными в интервале значений температур 16–30 К. Указанный характер изменения рассмотренных амплитуд поглощения во многом согласуется с данными для изотопической смеси воды, приведенными на рис. 6.

Представленная на рис. 9 термограмма изменения амплитуды поглощения с максимумом на частоте 1605 см^{-1} может быть соотнесена с изменением числа полиагрегатов воды определенного состава в матрице азота. Испарение матрицы при $T = 33 \text{ К}$ приводит к резкому уменьшению числа этих кластеров в процессе реконденсации воды из матрицы на подложку. Скорее всего, это связано с процессами самоорганизации кластеров и изменения их состава в ходе испарения матрицы и последующей конденсации этих кластеров на подложку.

4. Выводы

Наличие полос поглощения на частотах характеристических колебаний несвязанных молекул воды и тяжелой воды с формальной точки зрения может означать, что в рассматриваемой системе присутствуют или димеры, или мономеры воды. В таком случае изменение амплитуды поглощения на этих частотах означает наличие процесса объединения мономеров и димеров в более крупные агрегаты и, как следствие, уменьшение доли этих элементов в общем числе частиц в матрице. Однако такой подход должен объяснить

следующее обстоятельство. Температура плавления азота при данных условиях приблизительно равна 38 К [22]. Таким образом, рассматриваем жесткую твердотельную двухкомпонентную систему, состоящую, условно говоря, из матрицы (азот) и замороженных в эту матрицу мономеров и линейных димеров воды, которые находятся друг от друга на расстояниях, больших чем в чистых криоконденсатах воды. Основываясь на экспериментальных данных, предполагаем, что существует механизм взаимодействия между иммобилизованными в матрице мономерами и димерами, находящимися друг от друга на расстоянии, большем постоянной решетки в чистом льде. То есть при таком механизме в качестве промежуточной среды необходимо «задействовать» решетку азота. Ясно, что существование такого механизма весьма проблематично хотя бы по причине большой разницы в частотах колебаний молекул азота в решетке и рассматриваемых характеристических колебаний воды и тяжелой воды. Кроме того, такого рода взаимодействие должно затрагивать одновременно все характерные колебания, что находится в противоречии с экспериментальными фактами.

Для изотопической смеси и для чистой воды в матрице азота для частот валентных симметричных колебаний O–H-связи квазисвободных молекул ($\nu = 3696 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3712 \text{ см}^{-1}$) наблюдается достаточно широкий интервал температур, в котором амплитуды поглощения рассматриваемых колебаний практически не меняются. Имея в виду природу этих колебаний [19–21], следует предположить, что количество мономеров и линейных димеров молекул HDO и H₂O в матрице в процессе ее нагрева остается неизменным вплоть до температуры около 28 К (для изотопической смеси) и 30 К (для чистой воды). Вместе с тем, амплитуды поглощения на частотах 1375 и 1583 см^{-1} , которые соотносятся с деформационными колебаниями мономеров молекул HDO и H₂O соответственно, демонстрируют монотонное падение практически с момента начала нагрева матрицы. Это означает, что аналогичным образом должно было уменьшаться число мономеров, связанных с этими колебаниями.

Приведенные факты находятся в явном противоречии, если рассматривать их в рамках модели взаимодействия свободных мономеров и димеров. Это позволяет сделать ряд выводов, касающихся как изотопической смеси воды, так и чистой воды.

1. Кластеры воды в криоматрице азота, образованные при указанных параметрах, представляют собой систему крупных полиагрегатов, на что указывает наличие широких полос поглощения в интервале частот связанных состояний молекул воды. Это обусловлено в первую очередь значительной концентрацией паров воды в газообразном азоте. Речь идет не о матричной изоляции, а о конденсации слабых твердых растворов вода–азот. Тонкая структура полос поглощения в ин-

тервалах частот водородосвязанных колебаний воды и тяжелой воды говорит о том, что в матрице азота существуют кластеры с преимущественным представителем по структурным параметрам. Повышение температуры матрицы приводит к объединению полиагрегатов в более устойчивые формы, что демонстрируется изменениями в тонкой структуре рассматриваемых полос. Эти процессы являются дискретными, что подтверждается ступенчатым характером термограмм на различных частотах характеристических колебаний.

2. Наличие полос поглощения, частоты которых соответствуют существованию мономеров и димеров воды в матрице азота, не обязательно означает их реальное существование в образце. Мы предполагаем, по аналогии с данными, приведенными нами для этанола [18], что часть молекул воды, формирующих полиагрегаты, могут быть не объединены по водородным связям с соседними молекулами, образуя разорванные цепочки. Тем самым они образуют совокупность квазисвободных молекул с соответствующими этим состояниям полосами поглощения. Логично предположить, что эти несвязанные квазисвободные молекулы преимущественно расположены в приповерхностной зоне кластеров.

3. Исходя из сделанных предположений можно объяснить тот факт, что различные типы колебаний (деформационные и валентные) ведут себя по-разному в процессе нагрева матрицы. Так, для того чтобы несвязанное валентное колебание воды или тяжелой воды «встроилось» в объемную кристаллическую структуру полиагрегата, необходима значительная энергия. По этой причине амплитуда поглощения этих колебаний остается постоянной в широком интервале температур. А деформационные колебания квазисвободных молекул могут переходить в связанное состояние за счет внутримолекулярного протонного туннелирования, на что не требуется больших энергий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант ИПС-13/12.

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. B* **48**, 9973 (1993).
8. M.S. Westley, G.A. Baratta, and R.A. Baragiola, *J. Chem. Phys.* **108**, 3321 (1998).
9. А. Дробышев, К. Абдыкалыков, А. Алдияров, В. Курносов, Н. Токмолдин, Д. Жумагалиулы, *ФНТ* **33**, 916 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 699 (2007)].

10. А. Дробышев, А. Алдияров, Д. Жумагалиулы, В. Курносов, Н. Токмолдин, *ФНТ* **33**, 627 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 472 (2007)].
11. A.S. Drobyshev and T.A. Prokhdotseva, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 431 (2000).
12. А. Дробышев, А. Алдияров, Е. Коршиков, В. Курносов, Д. Соколов, и Н. Токмолдин, *ФНТ* **39**, 591 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 460 (2013)].
13. J.B. Paul, C.P. Collier, R.J. Saykally, J.J. Sherer, and A.O. Coustra, *J. Chem. Phys.* **107**, 1232 (1997).
14. R. Larsen, Ph. Zielke, and M. Suhm, *J. Chem. Phys.* **126**, 194307 (2007).
15. T. Wasserman and M. Suhm, *J. Chem. Phys. A* **114**, 8223 (2010).
16. А. Алдияров, М. Арюткина, А. Дробышев, В. Курносов, *ФНТ* **37**, 659 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 524 (2011)].
17. А. Алдияров, А. Дробышев, и Н. Токмолдин, *23th IIR International Congress of Refrigeration* (2011), p. 3560.
18. А. Дробышев, А. Алдияров, К. Катпаева, Е. Коршиков, В. Курносов, Д. Соколов, *ФНТ* **39**, 1231 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 961 (2013)].
19. A.J. Tursi and E.R. Nixon, *J. Chem. Phys.* **52**, 1521 (1970).
20. Sh. Hirabayashi and K. Yamada, *J. Chem. Phys.* **122**, 244501 (2005).
21. Sh. Hirabayashi, K. Ohno, H. Abe, and K. Yamada, *J. Chem. Phys.* **122**, 194506 (2005).
22. V.G. Manzhelii and Y.A. Freiman, *Physics of Cryocrystals*, AIP, New York (1997).

About stability of water and heavy water nanoclusters in nitrogen cryomatrix

A. Drobyshev, A. Aldiyarov, K. Katpaeva, E. Korshnikov, V. Kurnosov, and A. Shinbayeva

Earlier studies of the properties of cryocondensed films of weak solutions of ethanol in nitrogen have shown that a slight increase in the temperature of solid nitrogen, long before its sublimation, leads to changes in the vibrational spectrum of ethanol. This article is a continuation of the studies mentioned and is aimed at exploring the properties of thin films of cryovacuum condensates of water and heavy water in dilute solutions with nitrogen. The measurements were carried out in a temperature range of 12 to 40 K, the pressure in the vacuum chamber was less than $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. The concentration of water and heavy water in nitrogen was varied in the range from 0.5 to 3%. Based on the analysis of the vibrational spectra, it is assumed that the structure of a two-component film is a system of polyaggregates. An increase in the temperature of the matrix leads to transformations of these polyaggregates into more stable states, as the changes in the fine structure of the bands demonstrate. The presence of absorption bands whose frequencies correspond to

the existence of monomers and dimers of water in the nitrogen matrix can be due to the fact that part of the water molecules forming polyaggregates may not have hydrogen bonds with neighboring molecules and form broken chains. Thus, they form a set of quasi-free molecules with the corresponding absorption bands of these states. It is assumed that these unbound quasi-free molecules are mainly located in the surface area of the clusters.

PACS: **61.50.-f** Structure of crystals;
78.30-j Infrared and Raman spectra;
68.35.Rh Phase transitions and critical phenomena.

Keywords: cryomatrix, polyaggregate, hydrogen bond, polymorphic, cryocondensate.