

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

**Исследование температурной зависимости спектров переохлажденной воды в средней ИК-области**А. В. Хахалин<sup>1,2,a</sup>, А. В. Королева<sup>1,b</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.<sup>2</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 32а.E-mail: <sup>a</sup>avkhakhalin@mail.ru, <sup>b</sup>koroleva.phys@mail.ru

Статья поступила 06.09.2013, подписана в печать 08.10.2013.

В настоящей работе изучается температурная зависимость деформационной  $\nu_2$ , составной  $\nu_2 + \nu_L$  и валентной ( $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_2$ ) полос поглощения в ИК-спектрах переохлажденной воды с шагом изменения температуры  $\Delta t$  от 2 до  $2.5^\circ\text{C}$  на усовершенствованном ИК-фурье-спектрометре. Было обнаружено, что частота максимума валентной полосы поглощения ( $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ) уменьшается при понижении температуры воды от  $-0.5$  до  $-5.0^\circ\text{C}$ . Частота максимума полосы поглощения составного колебания ( $2130\text{ см}^{-1}$ ) увеличивается при понижении температуры воды в интервале от  $-3.0$  до  $-5.0^\circ\text{C}$ . Частота максимума полосы поглощения деформационного колебания ( $1640\text{ см}^{-1}$ ) не изменяется при понижении температуры воды от  $-0.5$  до  $-5.0^\circ\text{C}$ .

*Ключевые слова:* переохлажденная вода, ИК-спектры.

УДК: 535.342. PACS: 33.20.Ea.

**Введение**

Исследования физических свойств воды играют одну из центральных ролей в физике на протяжении долгого времени. Вода — вещество со многими необычными свойствами.

При отрицательных температурах вода может находиться как в стабильном кристаллическом состоянии (твердая фаза), так и в метастабильном жидком состоянии (переохлажденная вода). Малейшие возмущения в переохлажденной воде, такие как растворенные или взвешенные примеси, могут привести к внезапному появлению стабильной кристаллической фазы. Изучение переохлаждения воды является очень важным для понимания ее свойств.

Одним из наиболее информативных методов изучения структуры и свойств воды на молекулярном уровне является ИК-фурье-спектроскопия. Данный метод является неразрушающим структуру изучаемого объекта способом исследования его свойств, что особенно важно при изучении веществ, находящихся в таком неустойчивом состоянии как переохлажденная вода.

В среднем ИК-диапазоне в спектре воды наблюдаются полосы в районе  $1640$ ,  $2130$  и  $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$  отнесена к внутримолекулярному деформационному колебанию  $\nu_2$  молекулы воды, которое заключается в изменении угла между ОН-связями. Полоса при  $2130\text{ см}^{-1}$  соответствует составному колебанию  $\nu_2 + \nu_L$ : деформационное вместе с либрационным. Либрационные колебания молекулы воды являются межмолекулярными и связаны с вращением молекулы. Широкая интенсивная полоса при  $2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  соответствует трем колебаниям молекулы воды — валентному противофазному колебанию ( $3490\text{ см}^{-1}$ ), валентному синфазному колебанию ( $3280\text{ см}^{-1}$ ) [1] и

обертону деформационного колебания ( $3250\text{ см}^{-1}$ ) [2]. Валентные колебания представляют собой внутримолекулярные колебания, заключающиеся в изменении длин ОН-связей, происходящие в противофазе или в фазе. Валентное противофазное, валентное синфазное и деформационное колебания являются нормальными колебаниями молекулы воды. Предположительно для молекулы воды наблюдается Ферми резонанс между синфазным валентным колебанием и первым обертоном деформационного колебания. В результате него исчезающе слабая полоса обертона деформационного колебания может усилиться настолько, что станет соизмеримой с валентной полосой и вызовет ее смещение.

Каждое из вышеприведенных колебаний чувствительно к температуре. Поэтому исследованию температурной зависимости ИК-спектров воды уделяется большое внимание [3–13]. Наиболее изучены ИК-спектры при положительных температурах. Это определяется тем, что при отрицательных околонулевых температурах вода находится в метастабильном состоянии (переохлажденная вода). Преимущественно в средней ИК-области изучалась температурная зависимость валентной полосы. При положительных температурах частота валентной полосы воды при понижении температуры уменьшается, так как уменьшается расстояние между молекулами воды, происходит усиление водородной связи и ослабление полярной ковалентной связи, что заставляет ОН-связи колебаться с меньшими частотами. Для деформационной полосы ситуация обратная: при понижении температуры ее частота увеличивается [1]. Частота составной полосы  $\nu_2 + \nu_L$ , в которую дают вклад деформационная и либрационная полосы, при понижении температуры также увеличивается. Интенсивность валентных полос при понижении температуры увеличивается [1], а деформационной уменьшается [4].

Спектры воды при отрицательных температурах измерялись с шагом по температуре  $\Delta t$  от 10 до 15°С [9, 11–13].

В работе [9] были получены серии ИК-спектров поглощения водных капель микронного размера в среднем спектральном диапазоне поглощения 4500–1100 см<sup>-1</sup> при температурах -4, -15, -21, -35°С. Набор спектров регистрировался в большой аэрозольной камере, которую можно было охлаждать. Полученные спектры использовались для нахождения комплексного показателя преломления. Авторы данной статьи получили, что при понижении температуры от 25 до -35°С частота валентной полосы жидкой воды уменьшилась со значения 3405 до 3300 см<sup>-1</sup>, таким образом стремясь к значению частоты валентной полосы льда, равному 3250 см<sup>-1</sup>. При этом максимум показателя поглощения  $k$  увеличился приблизительно на 30% от значения 0.31 до 0.40 при изменении температуры от 25 до -35°С. Интенсивность пика деформационной полосы, наоборот, уменьшалась при понижении температуры в этом же диапазоне.

В нашей работе мы усовершенствовали ИК-фурье-спектрометр MIDAC M4000 (далее — спектрометр) для исследований температурной зависимости спектров переохлажденной воды. С его помощью методом АТР было проведено изучение полос поглощения переохлажденной воды в области деформационного ( $\nu_2$ ), составного ( $\nu_2 + \nu_L$ ) и валентных колебаний с шагом по температуре  $\Delta t$  от 2 до 2.5°С.

### 1. Экспериментальная установка

Подробное описание используемой экспериментальной установки приводится в работах [14, 15]. В спектрометре MIDAC M4000 применяется источник инфракрасного излучения, изготовленный из SiC и имеющий рабочую температуру 1650 К. Разрешение спектрометра может варьировать от 32 до 0.5 см<sup>-1</sup>. В качестве приемника инфракрасного излучения используется детектор DTGS (Deuterated triglycine sulfate). При использовании ячейки, изготовленной из кристалла Ge, рабочая область спектрометра находилась в диапазоне 780–4000 см<sup>-1</sup>.

Для проведения исследований на данном спектрометре использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (Attenuated total reflectance, или АТР-спектроскопия) с многократным отражением света (10 раз). В эксперименте применялся трапециевидный кристалл Ge.

Для охлаждения исследуемой воды до необходимой температуры на ячейку, предназначенную для размещения изучаемого образца в спектрометре, устанавливался термостатирующий брусок из металла, разработанный нами и изготовленный в механической мастерской кафедры молекулярной физики физического факультета МГУ. Брусок охлаждался за счет прохождения сквозь него хладагента от жидкостного низкотемпературного термостата KRIO-VT-01 [14, 15].

Для регистрации температуры воды использовался бесконтактный ИК-термометр Кельвин-ИКС с индикатором российской компании ЗАО «Евромикс». Этот прибор позволяет измерять температуру в диапазоне от -40 до 350°С с погрешностью 0.5°С.

Для исследования использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью дистиллятора ДЭ-4 российской компании ЗАО Завод «Электромедеоборудование».

### 2. Зависимость ИК-спектров переохлажденной дистиллированной воды от температуры

Данные по скорости изменения частот максимумов полос поглощения воды в средней ИК-области с температурой, полученные ранее для положительных температур [2, 4, 6, 16] (для валентной полосы поглощения  $\Delta\nu/\Delta T = 0.68$  см<sup>-1</sup>/град [2, 16], для деформационной полосы  $\Delta\nu/\Delta T = -0.15$  см<sup>-1</sup>/град, для составной полосы эта величина больше:  $\Delta\nu/\Delta T = -0.7 \pm 0.1$  см<sup>-1</sup>/град [2, 4]), рассчитаны из спектров, снятых с шагом по температуре  $\Delta t = 25$ °С и более, что заставляет рассматривать эти значения как средние на изучаемом положительном температурном диапазоне. При этом отсутствуют данные по скорости изменения частот максимумов полос поглощения воды, полученные из спектров, снятых с шагом по температуре  $\Delta t$  от 1 до 3°С. Эти значения могут отличаться от средних. Поэтому исследование ИК-спектров воды с таким шагом по температуре представляет особый интерес, так как оно может позволить выявить локальные немонотонности изменения частот и как следствие структуры воды.

При исследованиях температурной зависимости ИК-спектров воды в области отрицательных температур с температурным шагом  $\Delta t$  от 10 до 15°С [9, 11–13] были обнаружены смещения полос поглощения воды с изменением температуры. Поэтому изучение ИК-спектров воды с шагом по температуре  $\Delta t$  от 1 до 3°С в области отрицательных температур является важным для выявления небольших изменений в структуре воды.

В настоящей работе было проведено исследование ИК-спектров переохлажденной воды в диапазоне от 4000 до 800 см<sup>-1</sup> с разрешением 8 см<sup>-1</sup> с шагом изменения температуры  $\Delta t$  от 2 до 2.5°С. Для 3-х различных отрицательных температур (-0.5, -3, -5°С) было получено по 20 спектров в исследуемом диапазоне частот. Для каждого спектра были найдены частоты максимумов полос поглощения. По всем 20 значениям частот максимумов для каждой полосы было найдено среднее значение частоты максимума (для каждой из изучаемых температур). Для каждого среднего значения частоты находился доверительный интервал  $\Delta_{\text{ган}}$  для случайной погрешности среднего арифметического значения. Коэффициент доверия  $\alpha$  выбирался равным 0.95. Коэффициент Стьюдента  $t_{0.95,19}$  равен 2.1. Результаты приведены на рис. 1, а, 2, а, 3, а.

Представлены на рис. 1, б, 2, б, 3, б спектры являются усредненными по 20 спектрам, полученным для каждой температуры. На рисунках показаны температурные смещения каждой из полос.

Установлено, что частота максимума валентной полосы уменьшается от значения  $3338.8 \pm 2.9$  см<sup>-1</sup> при -0.5°С до  $3316.9 \pm 7.6$  см<sup>-1</sup> при -5°С (рис. 1, а). Для температур -3 и -5°С доверительные интервалы для частоты валентной полосы перекрываются, а значит, при изменении температуры в этом диапазоне температур частота максимума этой полосы практически

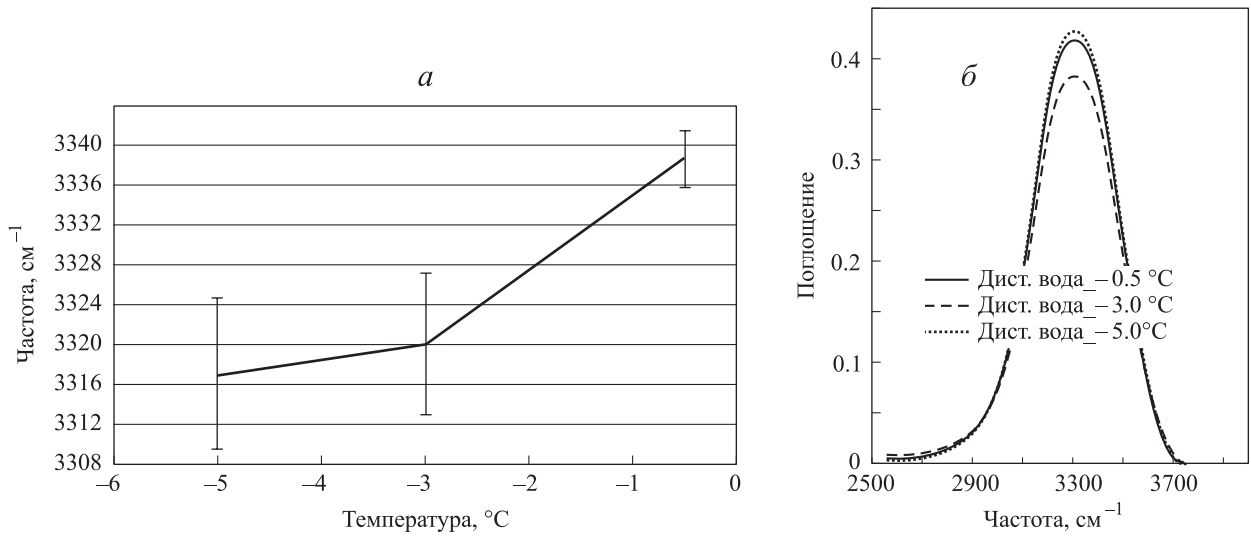


Рис. 1. Температурная зависимость средней частоты максимума валентной полосы поглощения переохлажденной воды (а) и валентной полосы поглощения переохлажденной воды (б)

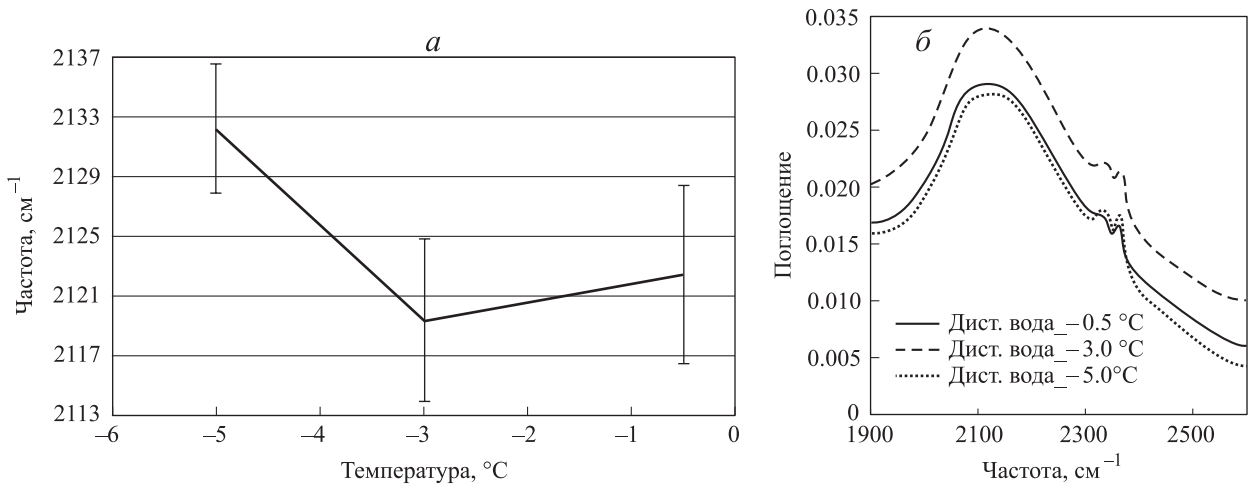


Рис. 2. Температурная зависимость средней частоты максимума составной полосы поглощения переохлажденной воды (а) и полосы поглощения составного колебания  $\nu_2 + \nu_L$  переохлажденной воды (б)

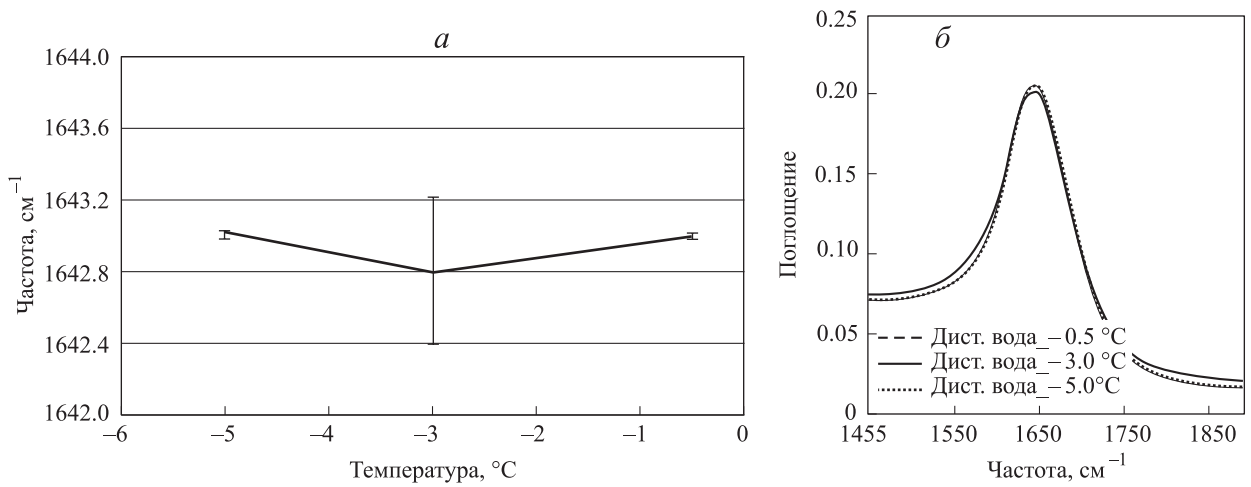


Рис. 3. Температурная зависимость средней частоты максимума деформационной полосы поглощения переохлажденной воды (а) и полосы поглощения деформационного колебания  $\nu_2$  переохлажденной воды (б)

не меняется. Уменьшение частоты валентной полосы при понижении температуры связано с усилением водородных связей в воде. Таким образом, значение скорости изменения частоты с температурой  $\Delta\nu/\Delta T$  для валентной полосы переохлажденной воды при уменьшении температуры от  $-0.5$  до  $-5^\circ\text{C}$  больше среднего значения скорости аналогичного изменения  $\Delta\nu/\Delta T = 0.68 \text{ см}^{-1}/\text{град}$ , полученного для положительных температур из спектров, снятых с температурным шагом  $\Delta t = 25^\circ\text{C}$  и более [2, 16]. Увеличение значения  $\Delta\nu/\Delta T$  для валентной полосы поглощения в области околонулевых отрицательных температур по сравнению с областью положительных температур, возможно, обусловлено тем, что в изучаемом диапазоне отрицательных температур усиление водородных связей происходит быстрее при понижении температуры, чем в среднем в области положительных температур.

Выявлено, что частота максимума составной полосы увеличивается от значения  $2119.4 \pm 5.5 \text{ см}^{-1}$  при  $-3^\circ\text{C}$  до  $2132.2 \pm 4.3 \text{ см}^{-1}$  при  $-5^\circ\text{C}$  (рис. 2, а). Для температур  $-0.5$  и  $-3^\circ\text{C}$  доверительные интервалы для частоты составной полосы перекрываются, а значит, при изменении температуры в диапазоне от  $-0.5$  до  $-3^\circ\text{C}$  частота максимума составной полосы практически не меняется. Увеличение частоты максимума составной полосы при понижении температуры обусловлено увеличением средней энергии водородных связей в воде. Значение скорости изменения частоты с температурой  $\Delta\nu/\Delta T$  для составной полосы переохлажденной воды при уменьшении температуры от  $-3$  до  $-5^\circ\text{C}$  больше по абсолютной величине среднего значения  $\Delta\nu/\Delta T = -0.7 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}/\text{град}$ , полученного для составной полосы в области положительных температур из спектров, снятых с температурным шагом  $\Delta t = 25^\circ\text{C}$  и более [2, 4]. Увеличение значения  $\Delta\nu/\Delta T$  по абсолютной величине для составной полосы поглощения в области

околонулевых отрицательных температур по сравнению с областью положительных температур может быть связано с тем, что в изучаемом диапазоне отрицательных температур усиление водородных связей происходит быстрее при понижении температуры, чем в среднем в области положительных температур.

Установлено, что частота максимума деформационной полосы не изменяется при понижении температуры от  $-0.5$  до  $-5^\circ\text{C}$  и остается равной  $1643.0 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, а). Этот факт обусловлен слабым влиянием усиления водородных связей при понижении температуры на деформационное колебание. Отсутствие изменения частоты деформационной полосы в изучаемом диапазоне отрицательных температур, вероятно, связано с тем, что данный метод не позволяет его зарегистрировать, так как присутствует ошибка по частоте. Такое предположение вытекает из того, что средняя скорость изменения частоты деформационной полосы для положительных температур, полученная из спектров, снятых с температурным шагом  $\Delta t = 25^\circ\text{C}$  и более, является малой  $\Delta\nu/\Delta T = -0.15 \text{ см}^{-1}/\text{град}$  [2, 4].

Кроме того, в данном исследовании для каждого спектра были найдены интегральные интенсивности полос поглощения. По всем 20 значениям интегральной интенсивности для каждой из трех температур ( $-0.5$ ,  $-3$ ,  $-5^\circ\text{C}$ ) для каждой полосы было найдено среднее значение интегральной интенсивности. Для каждого среднего значения интегральной интенсивности находился доверительный интервал  $\Delta_{\text{ран}}$  для случайной погрешности среднего арифметического значения. Коэффициент доверия  $\alpha$  выбирался равным 0.95. Коэффициент Стьюдента  $t_{0.95,19}$  равен 2.1. С учетом ошибок измерений, изменений в интегральной интенсивности каждой из исследуемых полос поглощения воды при понижении температуры от  $-0.5^\circ\text{C}$  до  $-5^\circ\text{C}$  мы не выявили. Результаты представлены на рис. 4.

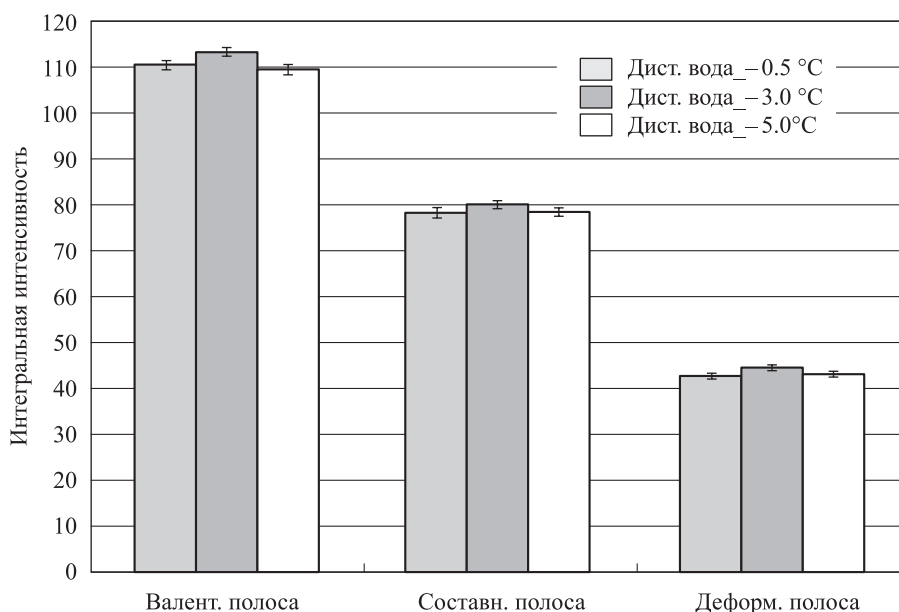


Рис. 4. Гистограмма зависимости средней интегральной интенсивности валентной, составной и деформационной полос поглощения переохлажденной воды от температуры

### Заключение

На усовершенствованном ИК-фурье-спектрометре «MIDAC M4000» была реализована методика исследования спектров воды при отрицательных температурах.

Было выявлено уменьшение частоты максимума валентной полосы поглощения переохлажденной воды от значения  $3338.8 \pm 2.9 \text{ см}^{-1}$  при  $-0.5^\circ\text{C}$  до  $3316.9 \pm 7.6 \text{ см}^{-1}$  при  $-5^\circ\text{C}$ . Уменьшение частоты максимума валентной полосы поглощения при понижении температуры обусловлено усилением водородных связей, вследствие уменьшения их длин. С понижением температуры размер среднестатистического водного кластера увеличивается, а чем больше кластер, тем меньше становится длина водородных связей между его молекулами воды. Наиболее интенсивные спектральные линии водных кластеров из 4, 5 и 6 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в низкочастотной части валентной полосы, а линии мономера, димера и тримера — в высокочастотной. Поэтому интенсивности низко- и высокочастотной валентной ОН-полосы должны увеличиваться и уменьшаться соответственно с понижением температуры, благодаря концентрации «тяжелых» водных кластеров (количество молекул воды  $n = 4-6$ ) и уменьшению концентрации «легких» водных кластеров ( $n = 1-3$ ) [17]. Это приводит к выявленному уменьшению частоты максимума валентной полосы.

Также установлено увеличение частоты максимума полосы поглощения составного колебания переохлажденной воды от значения  $2119.4 \pm 5.5 \text{ см}^{-1}$  при  $-3^\circ\text{C}$  до  $2132.2 \pm 4.3 \text{ см}^{-1}$  при  $-5^\circ\text{C}$ . Увеличение частоты максимума составной полосы поглощения при понижении температуры может быть связано с уменьшением доли либрационных колебаний молекул воды от усиления водородных связей в связи с увеличением размера среднестатистического водного кластера.

Частота максимума полосы поглощения деформационного колебания  $\nu_2$  не изменяется при понижении температуры в диапазоне от  $-0.5$  до  $-5^\circ\text{C}$  и остается равной  $1643.0 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие изменения частоты максимума деформационной полосы поглощения при уменьшении температуры объясняется слабым влиянием усиления водородных связей на деформационное колебание, так как интенсивность линии деформационных колебаний водных кластеров самая маленькая [17, с. 49–58].

Выявлено, что в изучаемой области отрицательных температур скорости изменения частот валентной и составной полос  $\Delta\nu/\Delta T$  по абсолютной величине больше средних скоростей для этих полос в области положительных температур, определенных из спектров, снятых с шагом по температуре  $\Delta t = 25^\circ\text{C}$  и более. Увеличение значения  $\Delta\nu/\Delta T$  по абсолютной вели-

чине для валентной и составной полос поглощения в области околонулевых отрицательных температур по сравнению с областью положительных температур может быть связано с тем, что в изучаемом диапазоне отрицательных температур усиление водородных связей происходит быстрее при понижении температуры, чем в среднем в области положительных температур. Полученный результат, что частота деформационной полосы не изменяется в диапазоне отрицательных температур от  $-0.5$  до  $-5^\circ\text{C}$ , возможно, связан с тем, что изменение частоты деформационной полосы столь мало, что ошибка по частоте данного метода не позволяет зарегистрировать его. Данное предположение следует из факта, что среднее значение скорости изменения частоты деформационной полосы, полученное для положительных температур из спектров, снятых с температурным шагом  $\Delta t = 25^\circ\text{C}$  и более, является весьма малым  $\Delta\nu/\Delta T = -0.15 \text{ см}^{-1}/\text{град}$  [2, 4].

### Список литературы

1. *Chaplin M. Water structure and science.*
2. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973.
3. *Fishman E., Saumagne P.* // J. Phys. Chem. 1965. **69**. P. 3671.
4. *Юхневич Г.В., Ветров А.А.* // Докл. АН СССР. 1970. **194**. С. 557.
5. *Praprotnik M., Janezic D., Mavri J.* // J. Phys. Chem. A. 2004. **108**. 11056.
6. *Draeger D.A., Stone N.W., Curnutte B., Williams D.* // J. Opt. Soc. America. 1966. **56**. 64.
7. *Miura N., Kitagawa T., Nishikawa K. et al.* // Joint 30<sup>th</sup> Intl. Conf. on Infrared and Millimeter Waves & 13<sup>th</sup> Intl. Conf. on Terahertz Electronics. 2005.
8. *Luck W.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1965. **69**. 622.
9. *Wagner R., Benz S., Möhler O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2005. **109**. P. 7099.
10. *Pinkley L.W., Sethna P.P., Williams D.* // J. Opt. Soc. Amer. 1977. **67**. P. 494.
11. *Mallamace F., Broccio M., Corsaro C. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007. **104**, N 2. P. 424.
12. *Zasetsky A.Yu., Khalizov A.F., Sloan J.J.* // J. Chem. Phys. 2004. **121**. P. 6941.
13. *Kittaka S., Sou K., Yamaguchi T., Tozaki K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. **11**. P. 8538.
14. *Хахалин А.В., Королева А.В., Ширшов Я.Н.* // Сб. тр. Научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты инновационных проектов физического факультета МГУ». М., 2011.
15. *Хахалин А.В., Королева А.В., Ширшов Я.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2013. **6**. С. 110.
16. *Wyss H.R., Falk M.* // Canad. J. Chem. 1970. **48**. P. 607.
17. *Карговский А.В.* Структуры и оптические спектры водных кластеров: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2006.

## Investigation of the temperature dependence for the spectra of supercooled water in the middle infrared

A. V. Khakhalin<sup>1,2,a</sup>, A. V. Koroleva<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup>Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Institute of Nanotechnologies of Microelectronics, Russian Academy of Sciences. Moscow 119191, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>avkhakhalin@mail.ru, <sup>b</sup>koroleva.phys@mail.ru.

The temperature dependence of the bending  $\nu_2$ , combination  $\nu_2 + \nu_L$ , and stretching ( $\nu_1, \nu_3, 2\nu_2$ ) absorption bands in the infrared spectra of supercooled water with a temperature-change step  $\Delta t$  from 2 to 2.5 °C was studied using an advanced infrared Fourier spectrometer. It was found that the frequency of the maximum of the stretching absorption band (2700–3700 cm<sup>-1</sup>) decreases with the reduction of the water temperature from -0.5 to -5.0 °C. The frequency of the maximum of the combination absorption band (2130 cm<sup>-1</sup>) increases with the reduction of the water temperature in a range from -3.0 to -5.0 °C. The frequency of the maximum of the absorption band of bending oscillation (1640 cm<sup>-1</sup>) is invariable with a reduction of the water temperature from -0.5 to -5.0 °C.

*Keywords:* supercooled water, infrared spectra.

PACS: 33.20.Ea.

*Received 6 September 2013.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2014).

### Сведения об авторах

1. Хахалин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: avkhakhalin@mail.ru.
2. Королева Александра Валерьевна — аспирантка; тел.: (495) 939-40-34, e-mail: koroleva.phys@mail.ru.