

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРИОГЕННОЙ МАТРИЦЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

*Б. П. Невзоров, Е. В. Салтанова, Ю. А. Фадеев*

## SPECTRAL MANIFESTATIONS OF IMPURITY ATOMS DIFFUSION IN CRYOGENIC INERT GAS MATRICES

*B. P. Nevzorov, E. V. Saltanova, Yu. A. Fadeev*

В статье анализируются причины изменения колебательного спектра матрично-изолированного вещества. В работе показано, что одной из причин изменения спектра является заполнение вакансий в кристаллической решетке реального кристалла атомами примеси. Атомы примеси достраивают кристаллическую решетку инертного газа до псевдокристалла, что отражается в спектрах комбинационного рассеяния. Другой причиной изменения спектральных параметров полос примесей, наблюдаемых при отжиге аргоновой матрицы, вызваны её структурной перестройкой и активизацией диффузных процессов с образованием ассоциатов молекул примесей.

The paper analyzes the reasons for the change of the vibrational spectrum of matrix-isolated substances. It is shown that one of the reasons for the spectrum change is the filling of space in the real crystal lattice by impurity atoms. Impurity atoms complete the crystal lattice of inert gas to a pseudocrystal, which is reflected in the Raman spectra. Another reason for the spectral parameters change of the impurity bands observed upon annealing argon matrix is caused by its restructuring and activation of diffusion processes with the formation of molecules associate impurities.

**Ключевые слова:** молекулярный кластер, ИК-спектр, аргон, бензойная кислота, ацетонитрил, диффузия молекул примеси.

**Keywords:** molecular clusters, IR spectrum, argon, benzoic acid, acetonitrile, diffusion of impurity molecules.

Исследования молекулярной динамики в конденсированных средах проводят различными физико-химическими методами, в том числе и спектроскопическими [7]. Изучение ассоциаций молекул в различных средах предусматривает комплексный подход, поскольку одного применяемого метода недостаточно для получения полной информации. Время жизни надмолекулярных образований (от самых простых, например, димеров, до сложных в виде кластеров) зависит как от внешних условий, так и от специфических характеристик взаимодействующих молекул [6].

Изучение межмолекулярного взаимодействия в условиях низких температур при матричной криогенной изоляции имеет свои достоинства и недостатки. В первую очередь отмечается, что исследование ассоциаций можно проводить методами колебательной спектроскопии в широких диапазонах частот, так как матрица инертных газов достаточно прозрачна при проведении экспериментов. Во-вторых, концентрации исследуемых веществ можно варьировать в большом диапазоне. В-третьих, инертная среда препятствует протеканию химических реакций. В последнем случае необходимо отметить, что достаточно низкие температуры (40 – 10 К) замедляют процессы распада ассоциаций. В то же время исследование веществ в твердых криогенных растворах имеют свои особенности, учет которых необходим при интерпретации экспериментальных данных.

Спектроскопические исследования матрично-изолированных молекул встречают трудности, связанные именно с интерпретацией экспериментальных данных. При переходе к низким температурам колебательные спектры претерпевают значительные изменения по сравнению со спектрами веществ при обычных условиях. Эти изменения получили название в литературе как «матричный эффект».

Целью данной работы является экспериментальное определение некоторых причин, приводящих к трансформации колебательного спектра матрично-изолированного вещества.

В частности, на наш взгляд, необходимо учитывать диффузию включений в кристалле инертных газов, которая отражается на интенсивности спектральных полос колебаний примеси. Существует несколько способов создания кристаллов инертных газов с внедренными атомами или молекулами. Один из них заключается в том, что применяется одновременное осаждение исследуемого вещества на охлажденную подложку с инертным газом. Замороженный твердый раствор удаётся получать в различных пропорциях от 1:100 до 1:1000 и ниже. Данный способ нашел свое обширное применение при изучении и консервации химически активных радикалов. Другой способ заключается в бомбардировке атомами или молекулами уже сформированного инертного кристалла. Но в этом случае внедрение примесных частиц приводит к нарушениям кристаллической структуры, причем более значительным, чем в первом случае.

В данной работе экспериментальные данные были получены на спектрометре Specord 75 IR с применением гелиевого криостата. Методика подобных экспериментальных исследований подробно описана одним из авторов в работе [5].

Для получения ИК-спектров исследуемых веществ использовался наливной гелиевый криостат. Регистрация спектров проводилась на модернизированном спектрометре SPECORD 75 IR. Для повышения отношения сигнал/шум запись спектров проводилась с накоплением сигнала. Для того чтобы исключить влияние паров воды и CO<sub>2</sub> при регистрации спектров, спектрометр помещался в герметический кожух и в течение всего эксперимента продувался сухим азотом. Образцы

получены одновременным напылением исследуемого вещества и матричного газа на охлажденную подложку CsI. При напылении образца температура оптической подложки поддерживалась в диапазоне от 10 до 16 К. Для предотвращения перегрева матрицы в луче спектрометра температура матрицы понижалась до 12 К. Концентрация вещества в матрице контролировалась с помощью микровесов с точностью до ~ 3 %. Необходимо отметить, что именно в этом диапазоне температур в напыленной пленке Ag происходит структурный переход от аморфного состояния к кристаллическому [1] (рис. 1).

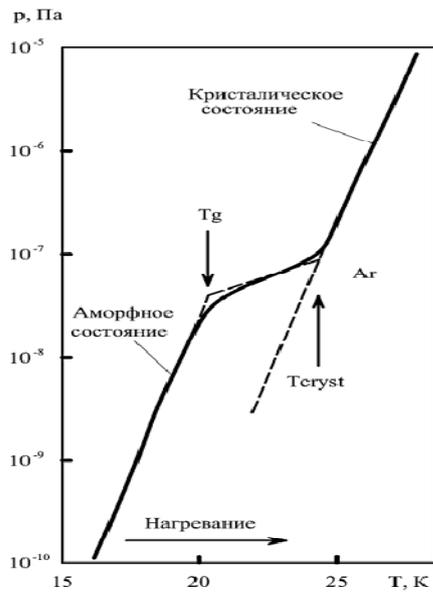


Рис. 1. Температурная зависимость для давления насыщенных паров над нагретой пленкой аморфного Ar ( $T = 10$  К)

Особенность кристаллов инертных газов заключается в том, что при больших расстояниях между атомами потенциал их взаимодействия, обусловленный электронными энергиями, весьма мал. Применяемый потенциал согласно асимметрической теории

$$U = -\frac{C}{R^6} + BR^\alpha e^{-R/\beta} \quad (1)$$

указывает, что следует учитывать только парное взаимодействие между соседними атомами [4].

В работе [7] была произведена оценка энергии парного взаимодействия между полярными связями молекул бензойной кислоты и атомами аргона с помощью потенциала:

$$U(r) = -\frac{1}{2}(4\pi\epsilon_0)^{-2}\alpha^{(b)} \left\{ \mu^{(\alpha)^2} R^{-6} (3\cos^2 \theta_\alpha + 1) + 12\mu^{(\alpha)} \theta^{(\alpha)} R^{-7} \cos^3 \theta_\alpha + \dots \right\}, \quad (2)$$

где  $\mu^{(\alpha)}$  – дипольный момент молекулы бензойной кислоты,  $\alpha^{(b)}$  – поляризуемость атома аргона,  $R$  – расстояние между центром диполя полярной связи и атомом аргона,

$\theta_\alpha$  – угол между направлением  $R$  и осью диполя,  $\theta^{(\alpha)}$  – квадрупольный момент молекулы а.

Полученные оценки для  $U(r)$  составили около 1,5 кДж/моль. Если допустить, что взаимодействие происходит с несколькими ближайшими атомами аргона одновременно, то и в этом случае энергия будет составлять  $\sim 10 \pm 15$  кДж/моль, что в несколько раз меньше энергии внутреннего вращения – COOH молекул бензойной кислоты. Согласно [7] барьер внутреннего вращения – COOH бензойной кислоты в аргоновой матрице составляет 40 кДж/моль.

Образование реальной кристаллической решетки сопряжено с тем, что в ней содержится разнообразные дефекты. Так согласно [4] концентрация вакансий в кристалле достаточно велика и может достигать  $10^{-3}$ . Таким образом, если число атомов или молекул сопоставимо с числом вакансий, то можно предположить, что примеси, занимая вакансии, достраивают кристаллическую решетку инертного газа.

Выполненные в работе [5] спектроскопические исследования ацетонитрила в криогенной матрице аргона при концентрациях 1:1000 моль/моль указывают на наличие малых частот, несмотря на достаточно низкую концентрацию примесного вещества. Полученные экспериментальные результаты КР-спектра ацетонитрила в аргоновой матрице расходятся со спектром малых частот чистого кристаллического ацетонитрила как по интенсивности линий, так и по их частотам. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый спектр относится к псевдокристаллу ацетонитрила в матрице.

Кроме того наблюдаются изменения спектральных параметров полос примесей при отжиге аргоновой матрицы.

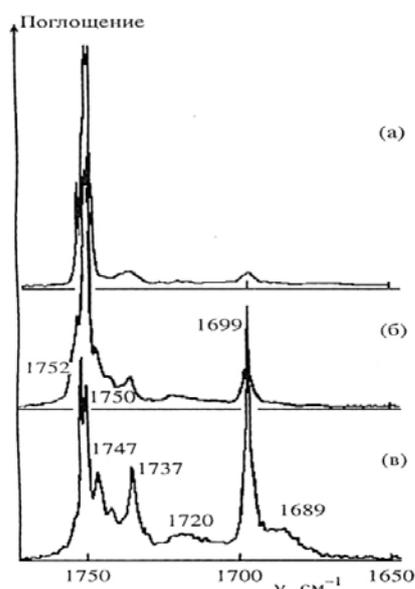
В литературе отсутствует однозначное объяснение этих изменений. В результате отжига температура матрицы сначала повышается на 15 – 30 К, а за тем вновь охлаждается до первоначальной температуры 10 К. При отжиге матрицы происходит её структурная перестройка. Наблюдаемые спектральные изменения примесей объяснялись тем, что в результате кратковременного отжига в криогенной матрице снимались напряжения, и внедренный молекулярный кластер приходил в равновесное состояние. В этом диапазоне температур в напыленной пленке Ag происходит структурный переход от аморфного состояния к кристаллическому. Кроме того, образованию молекулярного кластера способствует происходящая диффузия молекул примеси внутри кристалла. Возникновение молекулярных кластеров в газовых кристаллах приводит к ликвидации метастабильного состояния самого кристалла матрицы.

Как известно, в кристаллическом состоянии инертные газы образуют гранецентрическую кристаллическую структуру [2]. Однако при кристаллизации Ag возможно образование как гранецентрической, так и гексагональной решетки. Гексагональная элементарная ячейка по своему объему превышает гранецентрическую и потому:

- во-первых, нанокластер в такой ячейке может состоять из большего числа молекул;
- во-вторых, каркас кристаллической ячейки будет оказывать на него меньшее деформирующее влияние.

Известно, что кристаллическая структура оказывает деформирующее воздействие на молекулы. Следует

отметить, что независимо от симметрии кристалла аргона молекула примеси, заполняя вакансию, непосредственно взаимодействует с одним и тем же числом атомов решетки, её окружает 12 атомов. Поэтому потенциал парного взаимодействия будет существенно зависеть только от межчастичного расстояния.



**Рис. 2. Участок ИК-спектра бензойной кислоты в Ar матрице при различных концентрациях: а)  $C = 1:750$  моль/моль, б)  $C = 1:250$  моль/моль ( $T = 10$  К), в) ИК-спектр матрицы после отжига,  $C = 1:250$  моль/моль**

Как видно из рис. 2, при отжиге матрицы в ИК-спектре бензойной кислоты в области валентных

колебаний карбонильной связи  $1720 - 1760 \text{ см}^{-1}$  наблюдается усложнение мультиплетной структуры полос. В этой области спектра проявляются полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$ , участвующих в межмолекулярной водородной связи. Можно предположить, что кратковременное нагревание матрицы аргона дает возможность молекулам бензойной кислоты перестроиться в ассоциате. Мономолекулярный открытый димер с одной водородной связью переходит в циклический димер при отжиге матрицы. Изучение кинетики межмолекулярной водородной связи в бензойной кислоте и её растворов в различных растворителях показало, что в активном растворителе уменьшается энергия активации процесса диссоциации комплекса. Можно предположить, что возникает процесс увеличения концентрации циклических centrosymmetric димеров при отжиге матрицы и этому процессу способствует процесс диффузии примесных молекул в кристаллическом аргоме.

Поэтому следует ожидать, что по мере нагревания матрицы на первоначальном этапе происходит диффузия молекул примеси с последующим образованием кластеров. Процесс диффузии облегчается тем, что при отжиге возможен процесс перестройки кристаллической решетки, который сопровождается увеличением числа краевых дислокаций и их перемещением. Скорость дислокаций составляет  $\sim 1 \text{ нм/с}$  [3]. В этом случае происходит ускорение диффузных процессов.

Таким образом, отжиг матрицы способствует не только её перестройки, но и активации диффузных процессов с образованием ассоциатов молекул примесей.

### Литература

1. Бери Р. С., Смирнов Б. М. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 367 – 411.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 789 с.
3. Крумликова Н. И., Невзоров Б. П., Фадеев Ю. А. Исследование механических свойств монокристаллических волокон на основе CsI // Вестник КемГУ. 2014. Вып. 1. Т. 1. С. 117 – 120.
4. Смирнов Б. М. Кристаллы инертных газов с примесями // УФН. 1978. Т. 125. Вып. 2. С. 331 – 349.
5. Фадеев Ю. А. Спектроскопическое изучение молекулярных комплексов ацетонитрила в жидкости и в твердых растворах // Вестник КузГТУ. 1999. № 3. С. 24 – 30.
6. Фадеев Ю. А., Прыкин А. Г. Электронно-колебательная структура молекул и кристаллов. Томск: Изд. ТГУ, 1999. 173 с.
7. Фадеев Ю. А., Сечкарев А. В. Исследование самоассоциаций карбоновых кислот в низкотемпературной аргоновой матрице методом ИК спектроскопии // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 1. С. 29 – 34.

### Информация об авторах:

**Невзоров Борис Павлович** – доктор педагогических наук, профессор кафедры генетики КемГУ, nevzorov@kemsu.ru.

**Boris P. Nevzorov** – Doctor of Pedagogics, Professor at the Department of Genetics, Kemerovo State University.

**Салтанова Елена Владимировна** – старший преподаватель кафедры медицинской и биологической физики и высшей математики КемГМА, elena.saltanova2011@yandex.ru.

**Elena V. Saltanova** – Senior Lecturer at the Department of Medical and Biological Physics and Higher Mathematics, Kemerovo State Medical Academy.

**Фадеев Юрий Александрович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры математики КузГТУ, 8(3842) 39-63-18.

**Yuriy A. Fadeev** – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Mathematics, Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev.

Статья поступила в редколлегию 15.01.2015 г.