

УДК 535.333

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ
В УСЛОВИЯХ АРГОНОВОЙ КРИОМАТРИЧНОЙ
ИЗОЛЯЦИИ**

Ю.А. Фадеев, В.П. Кузнецов, Е.В. Салтанова

Кузбасский государственный технический университет,
г. Кемерово
E-mail: matematika@kuzstu.ru**Фадеев Юрий Александрович**, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой математики Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово.

E-mail: uaf49@yandex.ru

Область научных интересов: физика твердого тела.

Кузнецов Владимир Петрович, канд. техн. наук, доцент кафедры математики Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово.

E-mail: vpk-51@mail.ru

Область научных интересов: физика твердого тела.

Салтанова Елена Владимировна, ст. преподаватель кафедры медицинской и биологической физики и математики Кемеровской государственной медицинской академии, г. Кемерово.

E-mail: pediatr@kemsma.ru

Область научных интересов: физика твердого тела.

Показано, что фазовый переход в аргоне от аморфного состояния в кристаллическое приводит к изменению молекулярного кластера по количественному составу и может оказывать на него различное деформирующее воздействие в зависимости от образованной кристаллической решетки аргона, возникающей при отжиге матрицы. ИК спектры свидетельствуют о том, что кристаллизация аргона непосредственно отражается на молекулярных кластерах ароматических кислот. В ИК спектрах связанные гидроксильные группы проявляются по частоте ниже на 200–300 см^{-1} , чем свободные от межмолекулярной водородной связи.

Ключевые слова:

Молекулярный кластер, ИК спектр, водородная связь.

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес в сфере изучения электрических и магнитных свойств молекулярных твердых систем с переносом заряда и водородной связью. Разнообразные методы исследования кристаллов, молекулы которых способны образовывать межмолекулярную водородную связь, указывают на то, что данные соединения могут обладать уникальными свойствами и в будущем могут найти применение в электронике на новой элементной базе, т. е. будут созданы молекулярные электронные устройства.

Кроме того, уже полученные результаты многочисленных исследований позволяют утверждать, что возникло новое направление в физике твердого тела [1].

Молекулярный кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу, состоящую из повторяющихся фрагментов. Кроме кристаллов молекулы могут образовывать надмолекулярные структуры в виде кластеров, обладающих элементами симметрии.

Традиционное изучение молекулярных кластеров спектроскопическими методами в нано- и микромасштабе, как правило, проводится путем сравнения данных, полученных при различных фазовых состояниях изучаемых веществ или при различных концентрационных и температурных условиях. В частности, исследования показали, что вращательная и трансляционная диффузия молекул в жидкости приводит к непрерывной перестройке молекулярного кластера, а с повышением температуры – к его полному разрушению. Эти динамические процессы находят разнообразные проявления в спектре внутримолекулярных колебаний. Происходит уширение полос, возникают и исчезают компоненты, принадлежащие колебаниям молекул, которые входят в разнообразные по составу кластеры. Наиболее ярко такие изменения наблюдаются у характеристических полос, относящихся к валентным и деформационным колебаниям молекулярных фрагментов, которые в значительной мере влияют на межмолекулярное взаимодействие [2]. Исходя из анализа изменений спектральных характеристик таких полос, судят как о трансформациях, происходящих в молекулярном кластере, так и об их стабильности и време-

ни жизни. Одним из методов «консервации» молекулярного кластера является их криогенная матричная изоляция в инертных газах [3].

Спектроскопические исследования структур молекулярных кластеров, внедренных в криогенную матрицу, указывают на то, что полосы как в области малых частот, так и в области молекулярных колебаний, претерпевают существенные изменения, происходящие при отжиге матрицы [4]. Полосы в колебательном спектре, состоящие из нескольких компонент, изменяются как по их составу, так и по интенсивности. В литературе отсутствует однозначное объяснение этих изменений, когда температура отжига сначала повышается на 15...30 К, а потом матрица охлаждается до первоначальной температуры. Наблюдаемые изменения в спектрах объяснялись тем, что в результате кратковременного отжига в криогенной матрице снимались напряжения, и внедренный молекулярный кластер приходил в равновесное состояние. В работе [5] отмечалось, что именно в этом диапазоне температур в напыленной пленке Ar происходит структурный переход от аморфного состояния к кристаллическому (рис. 1).

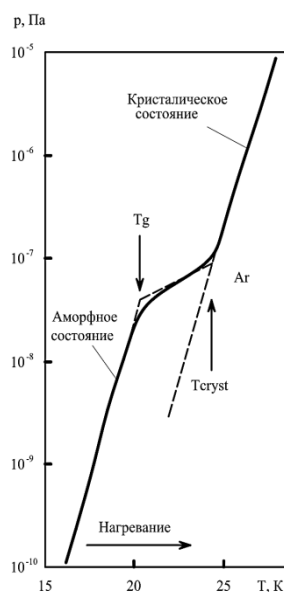


Рис. 1. Температурная зависимость для давления насыщенных паров над нагретой пленкой аморфного Ar ($T = 10$ К)

Как известно, в кристаллическом состоянии инертные газы образуют гранецентрическую кристаллическую структуру [6]. Однако при кристаллизации Ar возможно образование как гранецентрической, так и гексагональной структуры. Гексагональная элементарная ячейка по своему объему превышает гранецентрическую и потому, *во-первых*, нанокластер в такой ячейке может состоять из большего числа молекул и, *во-вторых*, каркас кристаллической ячейки будет оказывать на него меньшее деформирующее влияние. Известно, что кристаллическая структура оказывает деформирующее воздействие на молекулы. Так, например, в триклинной модификации гидрохинона молекулы испытывают меньшую деформацию, чем в моноклинной [7].

Таким образом, переход в аргоне от аморфного состояния в кристаллическое приводит не только к изменению молекулярного кластера по составу, но может оказывать на него различное деформирующее воздействие в зависимости от образованной кристаллической решетки аргона, возникающей при отжиге матрицы.

В данной работе обсуждаются результаты исследований молекулярных нанокластеров некоторых ароматических кислот, заключенных в клетку Ar матрицы. Молекулы бензойной и терефталевой кислот способны образовывать молекулярные ассоциации с водородной связью. Колебательные спектры этих веществ хорошо изучены в литературе [8]. Для получения ИК спектров бензойной и терефталевой кислот использовался наливной гелиевый криостат. Модернизированный решеточный спектрометр Specord IR-75 был использован для регистрации спектров. Для повышения отношения сигнал/шум запись спектров проводилась с накоплением

сигнала. Для того чтобы исключить влияние паров воды и CO_2 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 оптическую 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 низкотемпературных кварцевых микровесов с точностью $\sim 3\%$. Управление процессами приготовления образцов, включая выбор и стабилизацию условий напыления, стабилизацию температуры оптической подложки, управление кварцевыми микровесами, а также запись спектров, проводилось с помощью компьютера, состыкованного с установкой в стандарте КАМАК.

На рис. 2 и 3 представлены участки спектров указанных соединений в аргоновых матрицах при температуре $T = 10\text{ К}$ и после отжига и при различных концентрациях. Как видно из представленных спектров, в результате проведенного отжига матриц происходят существенные изменения в спектрах полос, которые относятся к колебаниям карбонильных групп, участвующих в межмолекулярных Н-связях. Это свидетельствует о том, что кристаллизация аргона непосредственно отражается на молекулярных кластерах ароматических кислот.

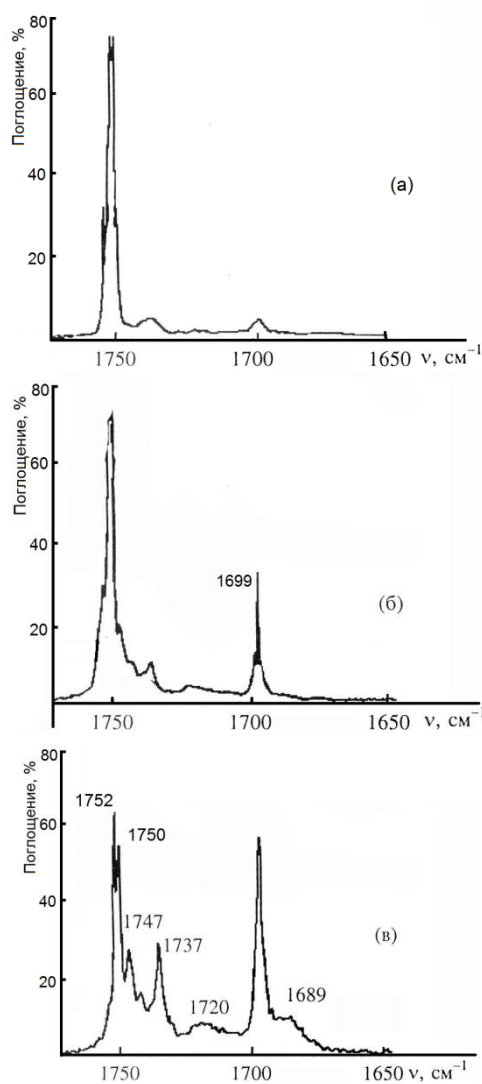


Рис. 2. Участок ИК-спектра бензойной кислоты в Ar матрице при различных концентрациях: а) $C = 1:750$ моль/моль; б) $C = 1:250$ моль/моль ($T = 10\text{ К}$); в) ИК-спектр матрицы после отжига, $C = 1:250$ моль/моль

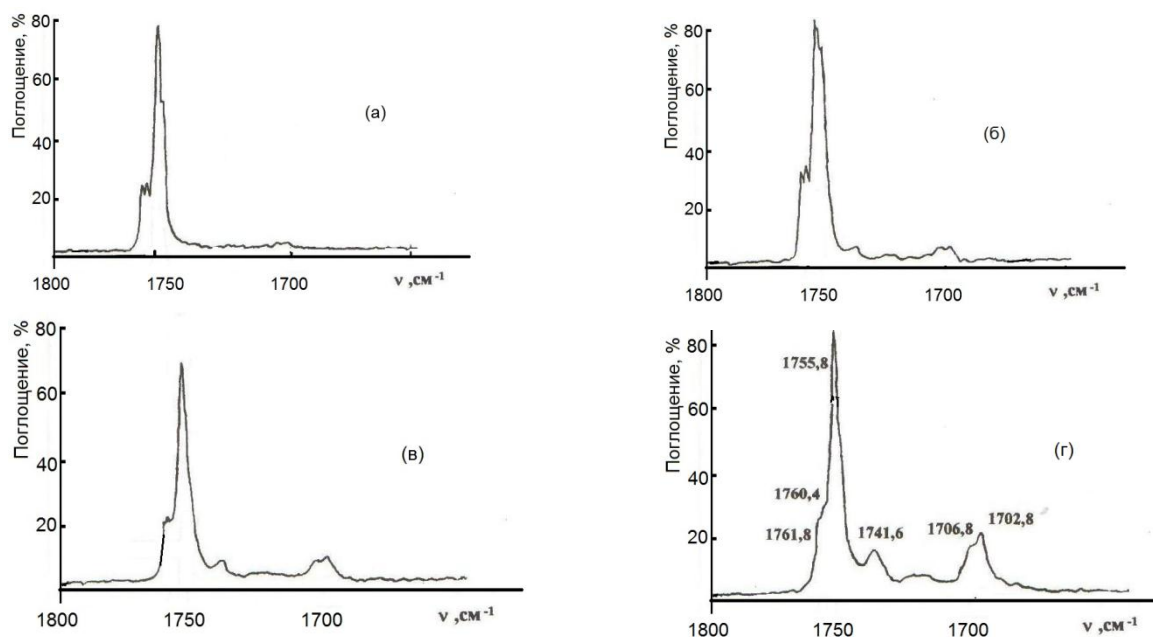


Рис. 3. Участок ИК-спектра терефталевой кислоты в Ag матрице при концентрациях: а) $C = 1:1000$ моль/моль; б) $C = 1:500$ моль/моль; в) $C = 1:250$ моль/моль; г) $C = 1:100$ моль/моль ($T = 10$ K)

Водородная связь $C = O \dots O-H$ в ароматических кислотах должна отражаться в спектрах в области $3200 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$, т. е. там, где проявляются полосы валентных колебаний гидроксильных групп. Связанные гидроксильные группы проявляются по частоте ниже на $200 \dots 300 \text{ см}^{-1}$, чем свободные от межмолекулярной водородной связи. Аналогичные исследования, проведенные для спиртов с одной гидроксильной группой показали, что нагревание аргоновой матрицы от 20 до 45 K приводит к увеличению числа молекул в наноразмерных кластерах [9], что также отражается на мультиплетности полос поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кригер Ю.Г. Структурная неустойчивость одномерных систем как основа физического принципа функционирования устройств молекулярной электроники // Журнал структурной химии. – 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 734–766.
2. Фадеев Ю.А., Прыкин А.Г. Электронно-колебательная структура молекул и кристаллов. – Томск: Изд-во ТГУ, 1999. – 173 с.
3. Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В., Шевельков В.Ф., Пчелкин А.М. Криогенная установка на твердом азоте и ИК-спектры молекул SO_2 , изолированных в матрице из ксенона при 45 K // Вестник Московского ун-та. Сер. Химия. – 1999. – Т. 40. – № 4. – С. 228–230.
4. Сечкарев А.В., Фадеев Ю.А., Рева И.Д. Межмолекулярные взаимодействия в ацетонитриле в жидкости и низкотемпературной матрице аргона // Журн. прикл. спектр. – 1999. – Т. 66. – № 5. – С. 627–631.
5. 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.
6. Китиль Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 2008. – 791 с.
7. Пигонь К., Хоянский Г. Электропроводность твердых молекулярных комплексов // Молекулярные взаимодействия / под ред. Г. Ратайчака, Томаса У. Орвилла. – М.: Мир, 1984. – 600 с.
8. Сечкарев А.В., Петров А.К. Температурно-фазовая зависимость инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния некоторых ароматических кислот // Применение молекулярной спектроскопии в химии. – М.: Наука, 1966. – С. 209–215.
9. Погорелов В.Е., Дорошенко И.Ю., Евглавский А.А., Шаблинская В.И., Балявичус В.И. Колебательные спектры нанокластеров в спиртах // Спектроскопия фазового перехода газ-жидкость: Тез. докл. XXIV съезд по спектроскопии. – Москва, Троицк, 2010. – Т. 1. – С. 212–213.

Поступила 26.06.2012 г.