

03

Анизотропия ИК поглощения сверхтонкого слоя воды на межфазной границе вода/кварцевое стекло

© В.М. Золотарев

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: VM-Zolotarev@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

В окончательной редакции 16.04.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

Методом НПВО исследованы оптические свойства сверхтонкого слоя воды в зоне контакта двух диэлектриков (ZnSe-SiO₂). Получены эффективные значения показателей преломления и поглощения в области полосы валентных колебаний группы OH. Обнаружена плоскостная ориентация молекул воды на границе межфазного слоя вода/кварцевое стекло.

Ключевые слова: НПВО, валентные колебания, ион гидроксония, жидкая вода, лед.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48687.142-19

Свойства воды на межфазных границах активно исследуются разными физическими методами, поскольку эти свойства играют важную роль в химических процессах, протекающих в тропосфере с участием частиц аэрозоля, покрытого тонким слоем молекулярной воды [1–3]. Такие реакции зависят от концентрации водяного пара, поскольку относительная влажность определяет равновесную концентрацию воды на поверхности [3]. Кроме того, изучение свойств воды на межфазных границах важно для понимания химических процессов, протекающих на поверхности, для целого ряда направлений техники, включая оптические технологии [4–7], а также для геологии, биологии и экологии [8–11]. Для исследования межфазных границ воды с твердой фазой, например в системах H₂O–SiO₂, H₂O–SiO₂–Si, H₂O–Ag, применяется целый ряд физических методов, включая рентген [12] и комбинационное рассеяние в режиме SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) [13]. Однако наиболее широко используются традиционные методы поляризационной ИК спектроскопии неполного внутреннего отражения (НПВО) [14], а также метод сумма-частотной колебательной спектроскопии (sum-frequency vibrational spectroscopy (SFVS)) [15–17]. Эти исследования связаны с изучением валентных колебаний OH-групп или комбинированных частот, где используется метод SFVS-спектроскопии [17]. В большинстве этих работ анализируются спектроскопические параметры (частота, интенсивность, полуширина) ИК полосы и не всегда учитывается другая оптическая характеристика межфазной границы, а именно показатель преломления, значение которого зависит от физико-химических условий существования граничного слоя. В связи с этим можно отметить, что увеличение толщины слоя воды будет минимизировать эффекты поверхности (например, влияние ее микрорельефа на показатель преломления слоя). В работе [14] отмечается влияние кислотности границы

раздела вода–кварц на спектроскопические параметры как основной полосы валентных колебаний воды ν_{OH} , так и на комбинированную частоту ($\nu_{\text{comb}} = \nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{НОН}}$). Спектроскопические эффекты в работах интерпретируются как „синее“ или „красное“ смещение или как образование „жидкой“ или „льдоподобной“ фазы воды [12–18]. Так, например, в работе [14] изучалась усредненная ориентация молекул воды на границе с SiO₂ путем измерения дихроичного отношения *s*- и *p*-поляризованных компонент в спектре НПВО. Показано, что при низкой относительной влажности образуется льдоподобная структура с сильной водородной связью, в результате получается дихроичное отношение, равное примерно 0.4, тогда как для жидкой воды дихроичное отношение близко к 1.0. При увеличении относительной влажности дихроичное отношение обеих структур воды приближается к величине 0.7–0.8, что согласуется с ориентацией молекул, типичной для объемной воды [14].

В свою очередь, независимые диэлектрические измерения слоев воды толщиной 10–200 Å показывают, что для толщин слоев в 2–3 молекулы наблюдается сильное уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ ($\epsilon = 2$) по сравнению с жидкой водой ($\epsilon = 80$) [19], что связано с уменьшением подвижности молекул вблизи границы раздела вода–SiO₂. В этой работе [19] отмечается, что „несмотря на обширные исследования, диэлектрическая проницаемость поверхностной воды и ее глубина остаются по существу неизвестными, потому что измерения сложны“. Подобные трудности существуют также и при изучении сверхтонких пленок воды методами ИК спектроскопии по причине измерения малых сигналов и разнообразию факторов (гетерогенность поверхности и, как следствие, неоднородность покрытия поверхности стекла водяной пленкой при низкой относительной

влажности и др.), влияющих на результаты измерений [1,7,14].

Цель настоящей работы — получение данных об оптических свойствах сверхтонкого слоя воды в области валентных колебаний группы ОН на границе раздела вода–кварцевое стекло.

Методика подготовки образцов и техника измерений

Сверхтонкие слои воды были получены путем соединения двух плоских поверхностей полированных пластин, изготовленных из кварцевого стекла и кристалла ZnSe, которые были соединены с помощью оптического контакта. Особенности подготовки и методы очистки поверхностей контактной пары из разнородных материалов рассмотрены в работах [20–22]. Такой способ соединения двух полированных пластин позволяет получить в зазоре между пластинами сверхтонкий слой воды, который по оценкам разных авторов находится в пределах 100–1000 Å [23–28].

Пластина из кристалла ZnSe была приготовлена в виде элемента НПВО на 6 отражений для угла 45°, что позволяло проводить исследования адсорбированного слоя воды, находящегося между пластиной из кварцевого стекла и кристаллом ZnSe. Такой прием позволил за счет увеличения числа отражений повысить чувствительность при измерениях сверхтонких слоев воды и достигнуть лучшего усреднения результатов. Последнее качество эксперимента связано с большой площадью проекции пучка излучения на границе раздела, который распространяется внутри элемента НПВО при скользких углах падения около 73°. Промывка пластин перед их соединением осуществлялась в деионизованной воде, что, однако, не избавляло полностью от наличия углеводов на поверхности пластин. Инфракрасные спектры НПВО в диапазоне 5000–600 см⁻¹ были получены на ИК фурье-спектрометре TENSOR 27 фирмы Bruker с разрешением 2 см⁻¹ для 1000 сканов с использованием поляризованного излучения. Конфигурация элемента НПВО позволяла использовать его для получения наклонного угла падения 73° при числе отражений 2 (рис. 1). Для получения поляризованного излучения использовались дифракционные поляризаторы 1200 и 600 lines/mm на подложках: кристалл CaF₂, стекло ИКС-35.

Методика эксперимента

Присутствие углеводов на поверхности соединяемых пластин использовалось в качестве внутреннего стандарта для оценки эффективной толщины пленки в контактном слое между пластинами. Данные об оптических параметрах (показатели преломления, поглощения) типичных углеводов (нефтепродукты), присутствующих в виде аэрозоля в атмосфере и, в частности, в

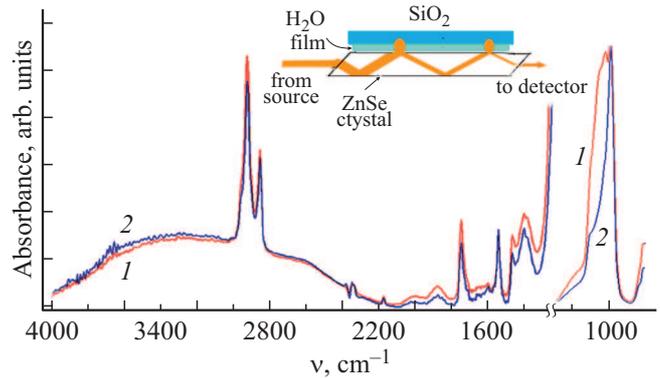


Рис. 1. Спектр НПВО (эксперимент, система ZnSe(*n*₁)–пленка H₂O(*n*₂)–SiO₂(*n*₃), угол $\theta = 73^\circ$): 1 — *p*-поляризация, 2 — *s*-поляризация. Участок 4000–1400 см⁻¹ дан с увеличением масштаба 50⁺ по ординате. В спектре наряду с водой присутствуют углеводороды, интенсивная полоса 2922 см⁻¹. В верхней части рисунка показана схема эксперимента для угла 73°.

производственных помещениях, в которых производится изготовление и сборка оптических деталей, были получены из работ [29–31]. Для изучения структурных свойств контактного слоя использовались соотношения, выполняющиеся для тонкой изотропной пленки для компонент *R_s* и *R_p* отраженного поляризованного излучения [32,33].

В условиях НПВО для малых значений коэффициента поглощения *K*

$$R = \exp(-Kde) \approx (1 - A), \tag{1}$$

где *A* — ослабление пучка излучения, $K = 4\pi k/\lambda$ [см⁻¹] — коэффициент поглощения, *k* — мнимая часть при комплексном показателе преломления $\bar{n} = n(1 - ik)$, λ — длина волны, *de* — эффективная толщина поглощающего слоя,

$$de = \frac{n_{21}E_0^2d}{\cos\theta}, \tag{2}$$

где $n_{21} = n_2/n_1$, *d* — геометрическая толщина пленки, θ — угол падения, *E*₀ — амплитуда напряженности электрического поля вблизи границы раздела, зависящая от *s*- или *p*-поляризации.

Для тонкой изотропной пленки с учетом системы ZnSe(*n*₁)–пленка(*n*₂)–SiO₂(*n*₃) [32]:

$$A_s = 1 - R_s = Kde_s = \frac{4n_{21}d \cos\theta}{(1 - n_{31}^2)}, \tag{3}$$

$$A_p = 1 - R_p = Kde_p = \frac{4n_{21}d \cos\theta[(1 + n_{32}^4) \sin^2\theta - n_{51}^2]}{(1 - n_{31}^2)[(1 + n_{31}^2) \sin^2\theta - n_{31}^2]}, \tag{4}$$

где $n_{21} = n_2/n_1$, $n_{31} = n_3/n_1$, $n_{32} = n_3/n_2$ — относительные показатели преломления. Определив из эксперимента отношение *A_p*/*A_s*, можно получить значение *n*₂ — показателя преломления пленки, т.е. тонкого изотропного слоя, находящегося между пластинками ZnSe–SiO₂.

Если объект анизотропен, то следует учитывать особенности конфигурации поля E для условий НПВО. Поле E в средах n_2 и n_3 существует в трех ортогональных направлениях xuz . Условия эксперимента выбраны таким образом, что на границе раздела сред компонента E_x перпендикулярна плоскости падения, а компоненты E_y и E_z лежат в плоскости падения, при этом E_z перпендикулярна отражающей поверхности элемента НПВО.

Коэффициенты анизотропии поглощения тонкой пленки k_x, k_y, k_z связаны с параметрами A соотношениями $A_s = \alpha k_x, A_p = \beta k_y + \gamma k_z$. Величины α, β, γ зависят от компонент напряженности электрического поля E_x^2, E_y^2, E_z^2 , которые в свою очередь зависят от n_{21}, n_{31}, n_{32} , угла θ и толщины пленки d . При таком подходе с учетом малости значений k_x, k_y, k_z традиционно исходят из допущения, что для пленки $n_x \approx n_y \approx n_z$, при этом аналитические выражения для α, β, γ имеются только для случая полубесконечной среды n_2 [34].

Результаты эксперимента

Анализ полученных спектров (рис. 1) показывает, что полоса 3400 cm^{-1} в спектре НПВО валентных колебаний тонкого слоя воды намного шире по сравнению с соответствующей полосой жидкой воды. На контуре полосы в спектре НПВО можно выделить максимумы $3640, 3380, 3200\text{--}3000, 2670 \text{ cm}^{-1}$. Видны также типичные полосы $2922, 1460, 1398, 1742 \text{ cm}^{-1}$ углеводородов, адсорбированных на поверхности. Полосы с максимумами в окрестности $3640, 3380, 3200\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ относят к полосам с разорванными Н-связями и с Н-связями, типичными для жидкой воды и льда соответственно [14,35–37]. Полоса 2670 cm^{-1} , обнаруженная в нашем эксперименте, может быть отнесена к валентным колебаниям иона гидроксония H_3O^+ [38]. Появление полос гидроксония в спектре НПВО обусловлено взаимодействием молекул воды с поверхностью кварцевого стекла, которое проявляет кислотные свойства, что связано с образованием в поверхностном слое по схеме $(\text{SiO}_2)_x + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4 + (\text{SiO}_2)_{x-1}$ очень слабой, малорастворимой в воде кислоты с формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Вероятность образования такого соединения весьма высока, если принять во внимание, что система $\text{ZnSe}\text{--}\text{SiO}_2$ находилась в длительном контакте (около 30 лет).

Из рис. 1 можно заметить качественное согласие между данными эксперимента и расчета для A_s - и A_p -компонент в случае полос углеводородов у $2922, 1460, 1398 \text{ cm}^{-1}$, а также для обертонов $2002, 1876 \text{ cm}^{-1}$ и основных полос 1100 и 860 cm^{-1} кварцевого стекла. Вместе с тем для полосы 3400 cm^{-1} воды и узкой полосы 1540 cm^{-1} (возможно, это полоса карбоксилат-аниона) соотношение компонент A_s и A_p не соответствует расчетным данным (рис. 2), полученным в предположении изотропного распределения молекул в толще слоя между пластинами $\text{ZnSe}\text{--}\text{SiO}_2$.

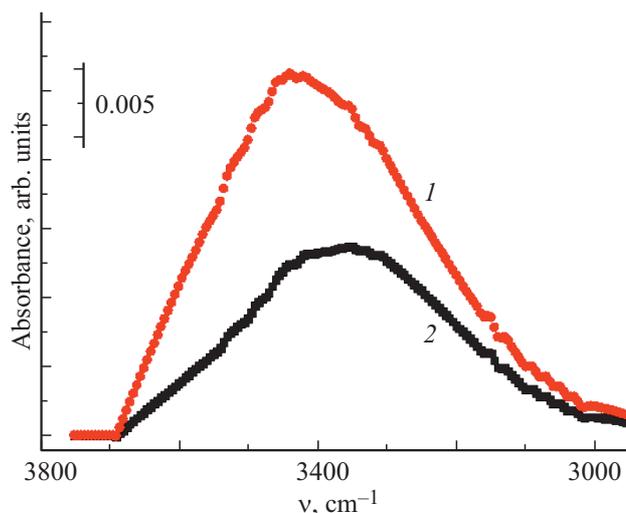


Рис. 2. Спектр НПВО тонкой пленки $d = 100 \text{ \AA}$ жидкой воды (расчет, система $\text{ZnSe}(n_1)\text{--} \text{пленка } \text{H}_2\text{O}(n_2)\text{--}\text{SiO}_2(n_3)$, угол $\theta = 73^\circ$): 1 — p -поляризация, 2 — s -поляризация.

В связи с этим для полосы 2922 cm^{-1} отношение A_p/A_s было использовано для определения n_2 — показателя преломления пленки адсорбированных углеводородов, который оказался равным 1.65 ± 0.05 . Для сравнения типичное значение n для моторных масел равно 1.46 [28]. Превышение полученного значения эффективного показателя преломления для пленки углеводородов в контактном слое между $\text{ZnSe}\text{--}\text{SiO}_2$ по отношению к типичному значению n для жидких углеводородов (моторное масло) связано с влиянием на результаты измерений микрошероховатостей контактирующих поверхностей (наибольший вклад вносят микрошероховатости кристалла ZnSe). Данные независимого метода эллипсометрии для контактной пары $\text{SiO}_2\text{--}\text{SiO}_2$ также показывают на завышенное значение $n_2 = 1.41\text{--}1.43$ для зоны контактного слоя, в котором находится вода [26]. Влияние микрошероховатостей на эффективный показатель преломления воды в контактном слое рассмотрен в работе [23].

Эффективная толщина пленки углеводородов d в контактном слое между $\text{ZnSe}\text{--}\text{SiO}_2$ составила $80\text{--}100 \text{ \AA}$. Оценка выполнена с помощью уравнения (3) на основе значений коэффициента поглощения K углеводородов [28–30]. Данные для толщины пограничного слоя, полученные для контактной пары $\text{SiO}_2\text{--} \text{пленка } \text{H}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ методом эллипсометрии, дают оценку $d = 30\text{--}60 \text{ \AA}$ [27]. Оценки разных авторов для эффективной толщины зоны контактного слоя находятся в пределах $100\text{--}1000 \text{ \AA}$ [23–28]. Исходя из оценки величины микрошероховатостей соединяемых поверхностей считается, что наиболее вероятная толщина зоны контактного слоя находится в интервале $0\text{--}200 \text{ \AA}$ [23–25].

Малое отличие экспериментальных значений A_s и A_p для полосы 3400 cm^{-1} (рис. 1) по сравнению с расчетом для изотропного слоя воды (рис. 2) указыва-

ет на анизотропию поглощения в приграничном слое вода–SiO₂. Используя полученное значение $d = 100 \text{ \AA}$ и $n_2 = 1.65 \pm 0.05$ для углеводородов, можно, определив R_s для полосы 3400 cm^{-1} , вычислить с помощью (3) показатель поглощения k_x для эффективного слоя воды в зоне контакта. Вычисленный таким путем показатель поглощения воды $k_x = 0.33 \pm 0.06$, что близко к значению $k = 0.289$ для жидкой воды [29]. Вычисленное значение k_x определяет поглощение диполей молекул воды вдоль оси X , соответственно такое же значение k_y в силу симметрии будет и для оси Y . Соотношения между величинами α , β , γ , необходимые для определения k_z , можно оценить в приближении $d \ll \lambda$, исходя из того, что для сверхтонкой пленки значения величин E_x^2 , E_y^2 , E_z^2 будут близки для случая $d \rightarrow 0$ [33]. Для конкретного случая $n_1 = 2.4$, $n_3 = 1.45$ и угла $\theta = 73^\circ$ величины E_x^2 , E_y^2 , E_z^2 равны 0.757, 0.570, 0.775 соответственно [33]. Таким образом, значение параметра γ будет превышать величину β . Поэтому для объяснения уменьшения величины R_s , полученной из эксперимента для полосы валентных колебаний воды у 3400 cm^{-1} с учетом того, что $k_x = k_y$, следует, что $k_z < k_y$ и соответственно должна быть меньше k_x . Такой подход позволяет оценить величину k_z , которая оказывается равной 0.160 ± 0.05 .

Независимо значение k_z можно оценить из соотношения $k = (k_x + k_y + k_z)/3$, допуская, что среднее значение показателя поглощения k на границе вода–SiO₂ близко к величине поглощения жидкой воды. Вычисленная таким способом величина $k_z = 0.21 \pm 0.05$ является эффективной и характеризует всю толщу пленки. В действительности, показатель k_z должен быть меньше этой оценки, поскольку толщина слоя воды 100 \AA , найденная из эксперимента, заметно превышает количество молекулярных слоев воды, на которые распространяется воздействие сил поверхности [14,20]. Оценка толщины слоя воды с помощью (3), полученная на основе вычисленного значения k_x в полосе 3400 cm^{-1} для системы ZnSe–пленка H₂O–SiO₂ составила $d = 42 \pm 16 \text{ \AA}$, что согласуется с ранее выполненными оценками [23–28]. Следует отметить, что учет интегрального поглощения интенсивности полосы 3400 cm^{-1} увеличивает вычисленное значение d пленки воды в зоне контакта примерно в два раза.

В заключение можно отметить, что выполненные с помощью метода НПВО поляризационные спектроскопические исследования оптических свойств молекулярной воды, граничащей с поверхностью SiO₂, позволили выполнить численные оценки коэффициентов анизотропии поглощения для валентной полосы 3400 cm^{-1} сверхтонкого слоя воды. Полученные данные указывают на плоскостную ориентацию молекул воды на межфазной границе вода–SiO₂, что согласуется с данными, полученными независимым методом диэлектрических измерений.

Список литературы

- [1] Sumner A.L., Menke E.J., Dubowski Y. et al. // Phys. Chem. 2004. V. 6. P. 604–613.
- [2] Svensson R., Ljungstrom E., Lindqvist O. // Atm. Environ. 1987. V. 21. P. 1529.
- [3] Bjorneholm O., Hansen M.H., Hodgson A. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 7698–7726.
- [4] Первеев А.Ф., Золотарев В.М., Егоров П.П., Муранова Г.А. // Опт. и спектр. 1972. Т. 32. С. 607–611.
- [5] Ashrit P.V., Badilescu S., Girouard F.E., Vo-Van Truong // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 420–422. doi 10.1364/AO.28.000420
- [6] Золотарев В.М., Первеев А.Ф. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. С. 903–905.
- [7] Poda A. Diss. PhD. Interfacial Engineering of MicroStructured Materials. Auburn. Alabama, 2010.
- [8] Yeşilbaş M. Diss. PhD. Thin Water and Ice Films on Minerals: A Molecular Level Study. Umeå, Sweden, 2018.
- [9] Du Q., Freysz E., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 238–241.
- [10] Takeuchi M., Martra G., Coluccia S., Anpo M. // J. Near Infrared Spectrosc. 2009. V. 17. P. 373–384.
- [11] Trung Quan Luong. Diss. PhD. Terahertz and Infrared Spectroscopy of Confined Water. Ruhr University. Bochum, 2012.
- [12] Verdaguer A., Weis C., Oncins G., Ketteler G., Bluhm H., Salmeron M. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://escholarship.org/uc/item/3sw5003d>
- [13] Shin D., Hwang J., Jhe W. // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 286. doi 10.1038/s41467-019-08292-0
- [14] Barnette A.L., Asaya D.B., Kim S.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 4676–4677.
- [15] Shen Y.R. // Frontier in Laser Spectroscopy/ Ed. by Hansch T.W., Inguscio M. P. 139–165. Amsterdam: North Holland, 1994.
- [16] Ostroverkhov V., Waychunas G.A., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 046102.
- [17] Isaienko O., Nihonyanagi S., Sil D., Borguetdx E. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 531–535. doi org/10.1021/jz3015088
- [18] Yang J., Wang E.G. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 035406
- [19] Fumagalli L., Ferrari G., Sampietro M., Gomila G. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 243110.
- [20] Fumagalli L., Esfandiar A., Fabregas R. et al. // Science. 2018. V. 360. P. 1339–1342. doi 10.1126/science.aat4191
- [21] Милехин А.Г., Himcinschi C., Friedrich M. et al. // ФТП. 2006. Т. 40. N 11. С. 1338–1347.
- [22] Обреимов И.В., Трехов Е.С. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 185.
- [23] Золотарев В.М. // Физическая энциклопедия. Т. 3. С. 302. М.: „Советская энциклопедия“. Гл. ред. Прохоров А.М. 1988.
- [24] Holt R.B. Research on optical contact bonding. Paperback, 1966.
- [25] Haisma J., Spierings G.A. // Mater. Sci. Engineer. V. 37. P. 1–60. doi 10.1016/s0927-796x(02)00003-7
- [26] Качкин С.С. // Оптический журнал. 1997. № 7. С. 51–53.
- [27] Елхин П.М., Лисицын Ю.В., Поздняков О.Ф., Юдин В.С. // ФХС. 1986. № 5. С. 611–614.
- [28] Абаев М.И., Лисицын Ю.В., Путилин Э.С. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 4. С. 1505–1507.

- [29] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 216 с.
- [30] McGinty S., Kapala M., Niedziela R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. P. 7998–8004. doi 10.1039/b905371a
- [31] Roman B. Dissertation. Mid-Infrared Complex Refractive Indices for Motor Oil. DePaul University. Chicago IL, 2017. doi org/10.1002/essoar.10500283.1
- [32] Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 335 с.
- [33] Mirabella F.M., Harrick N. J. *Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement*. N.Y.: Harrick Sci. Corp., 1985, 195 p.
- [34] Flournoy P.A., Schaffers W.J. // *Spectrochim. Acta*. 1966. V. 22. P. 5.
- [35] Kühne T. D., Pascal T.A., Kaxiras E., Jung Y. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 2. P. 105–113.
- [36] Zhang C., Khaliullin R.Z., Bovi D., Guidoni L., Kühne T.D. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 3245–3250.
- [37] Totun B., Kunze C., Zhang C. *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* V. 2014. P. 7377–7384.
- [38] Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.