

ИК спектроскопия бидистиллированной и дейтериевой воды в условиях геометрического ограничения в нанопорах стекла

© А.В. Быков, Ю.В. Старокуров, А.М. Салецкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
119991 Москва, Россия

e-mail:sam@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 23.08.2019 г.

В окончательной редакции 23.08.2019 г.

Принята к публикации 26.09.2019 г.

Проведено исследование ИК спектров H_2O и D_2O в условиях геометрического ограничения в матрицах нанопористого стекла (ПС) с пор различных размеров. Установлено, что с увеличением размера пор ПС в области $2 < R < 6$ nm происходит уменьшение доли воды с сильной Н-связью и увеличение доли воды со слабой Н-связью молекул. При $R > 6$ nm изменение в структуре геометрически ограниченных H_2O и D_2O не наблюдается. При этом для D_2O этот эффект меньше (из-за более сильной связи D–O по сравнению с Н–O). Показано, что молекулы H_2O , которые образуют связи с поверхностью пор, в основном формируются из молекул сетки водородных связей, колебания которых происходят не синфазно, в то время как для D_2O такие связи с поверхностью формируются из молекул сетки водородных связей, колебания которых происходят синфазно.

Ключевые слова: бидистиллированная вода, дейтериевая вода, нанопористое стекло, ИК спектроскопия, водородные связи.

DOI: 10.21883/OS.2020.01.48847.247-19

Введение

Вода, являющаяся универсальным растворителем и важным компонентом биосферы, играет важнейшую роль во всех известных геологических и биологических процессах. Физико-химические свойства воды контролируются сетью водородных связей (Н-связей), которая состоит из межмолекулярных взаимодействий ее молекул. Эти взаимодействия (Н-связи) являются динамическими и благодаря молекулярной форме и дипольному моменту воды каждая молекула может образовывать до четырех прямых Н-связей [1].

Особый интерес для биосферы представляет дейтериевая вода (D_2O), которая применяется в качестве изотопного индикатора в химии и биологии. Тяжелая вода оказывает замедляющее действие на протекание физико-химических процессов в животных и растительных организмах. Способность воды отдавать и принимать водородные связи приводит к уникальным и сложным коллективным динамическим явлениям, связанным с ее сетью водородных связей. Такая способность различна для D_2O и H_2O . Так, в [2] с использованием двумерной инфракрасной спектроскопии было установлено, что ядерные движения тяжелой воды качественно отличаются от подобных движений в H_2O . Нелинейный спектр жидкости D_2O показывает отличные от воды O–D резонансы. Это различие в молекулярной динамике отражает сдвиг баланса между внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями. В [3] структура D–O и H_2O исследована методом рамановской спектроскопии в диапазоне температур от 303 до 573 К

и установлено, что D_2O и H_2O имеют одинаковые типы водородных связей, но различную их конфигурацию: O...D–O более симметрична и сильнее на $\sim 20\%$, чем O...H–O.

Вода, существующая в геологических, биологических и инженерных средах, часто присутствует в полостях нанометрового размера или адсорбируется в виде водяных пленок нанометрового размера (ограниченная вода). Также ограниченная вода распространена в биологических системах и мембранах, используемых для ее очистки. Пространственное ограничение приводит к отклонениям в термодинамических и физических свойствах воды по сравнению с наблюдаемыми в объемной неограниченной фазе [4–6]. Следовательно, существует необходимость понять влияние наноразмерного ограничения на физико-химические свойства такой воды. Для исследования ограниченной воды используются 4 различные модельные структуры: нанопоры, обратные мицеллы, органические растворители и гидратные оболочки (в частности, гидратные оболочки белков). Удержание воды наблюдается наиболее сильным в нанопорах, затем следуют обратные мицеллы, органические растворители и гидратирующие оболочки. В данной работе для исследования использовались пористые стекла (ПС) с радиусом пор от 2 до 10 nm.

ПС — материал с уникальными свойствами. Он имеет поры нанометровых размеров, связанные друг с другом и образующие трехмерную сеть, обеспечивающую чрезвычайно большое отношение площади поверхности пор к их объему [7]. Поэтому этот материал имеет высокий потенциал для использования в качестве платформы для

Таблица 1. Значения частот ν максимумов гауссовых компонент разложения ИК спектров H_2O в ПС

Номер пика	1	2	3	4	5	6	7
ν, cm^{-1}	3620	3490	3420	3360	3304	3240	3175

Таблица 2. Значения частот ν максимумов гауссовых компонент разложения ИК спектров D_2O в ПС

Номер пика	1	2	3	4	5	6	7
ν, cm^{-1}	2670	2607	2553	2498	2448	2383	2343

фиксации различных молекул. Большой свободный объем в таких структурах играет большую роль в процессах трансляционной и вращательной диффузии адсорбированных в порах молекул, поэтому ПС использовались для исследования поведения сложных молекул, в частности обладающих люминесцентной способностью [8,9].

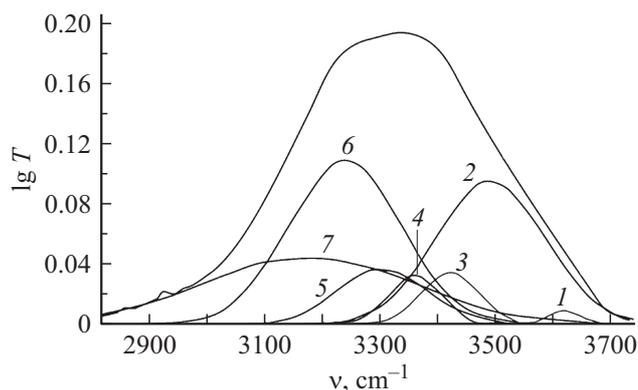
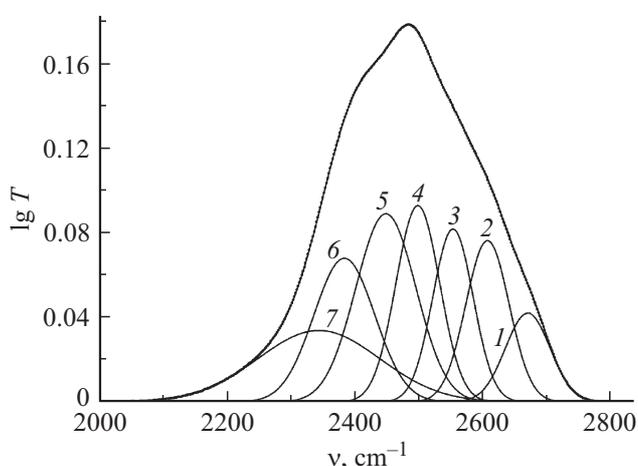
В представленной работе исследовано влияние нанопор ПС на свойства H_2O и D_2O . Одним из перспективных методов таких исследований является метод „колебательного“ зонда, когда анализируются колебательные спектры (ИК и спектры комбинационного рассеяния) адсорбированных молекул [6,10]. Мы в качестве метода исследования применили ИК спектроскопию.

Материалы и методы

В качестве образцов использовались натриевоборосиликатные ПС с различными радиусами пор, изготовленные из стекол модифицированных составов на базе марки стекла ДВ-1, содержащего SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 с незначительным количеством примесей. Описание методики приготовления таких ПС описано в [7].

Величина удельной поверхности образцов определялась адсорбционным методом на стандартном волюмометрическом оборудовании Sorptomatic 1990 фирмы Thermo Electron Corporation методом BET (Brunauer, Emmet, Teller) по адсорбции азота. Затем по десорбционной ветви изотермы в интервале относительных давлений от 0.3 до 0.95 P/P_0 методом ВЖН (Barrett, Joyner, Halenda) было рассчитано распределение объема мезопор по размерам и средние размеры пор в образцах.

В качестве объектов исследования были выбраны бидистиллированная и дейтериевая вода (99% D_2O и 1% H_2O), которые инфильтровались в ПС. ИК спектры регистрировали при комнатной температуре (20°C) на фурье-спектрометре Varian 3100 FT-IR. Для уменьшения влияния поглощения ПС на результаты измерений ИК спектров D_2O и H_2O применялся метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

**Рис. 1.** ИК спектры поглощения H_2O в ПС ($R = 9.8 \text{ nm}$) и разложение спектра на гауссовы компоненты.**Рис. 2.** ИК спектры поглощения H_2O в ПС ($R = 3.7 \text{ nm}$) и разложение спектра на гауссовы компоненты.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены ИК спектры H_2O и D_2O в ПС. На этих же рисунках представлены их разделения на 7 гауссовых спектров. В табл. 1 и 2 указаны значения частот ν_i максимумов гауссовых компонент. Согласно [11,12], низкочастотные гауссовы компоненты с $\nu_7 = 3175$, $\nu_6 = 3240$, $\nu_5 = 3405$, $\nu_4 = 3360$ и $\nu_7 = 3420 \text{ cm}^{-1}$ для H_2O и $\nu_7 = 2343$, $\nu_6 = 2383$, $\nu_5 = 2448$, $\nu_4 = 2498$ и $\nu_7 = 2553 \text{ cm}^{-1}$ для D_2O можно отнести к молекулам с сильной Н-связью. Пики $\nu_1 = 3620$ и $\nu_2 = 3490 \text{ cm}^{-1}$ для H_2O и $\nu_1 = 2670$ и $\nu_2 = 2607 \text{ cm}^{-1}$ для D_2O относятся к симметричным и антисимметричным растяжениям Н–слабо связанных молекул соответственно. В полосах, соответствующих сильно Н–связанных молекул H_2O и D_2O пики ν_6 и ν_5 обусловлены синфазными колебаниями всех молекул в совокупности, в то время как пики ν_3 относятся к колебаниям, которые не являются синфазными между соседними молекулами.

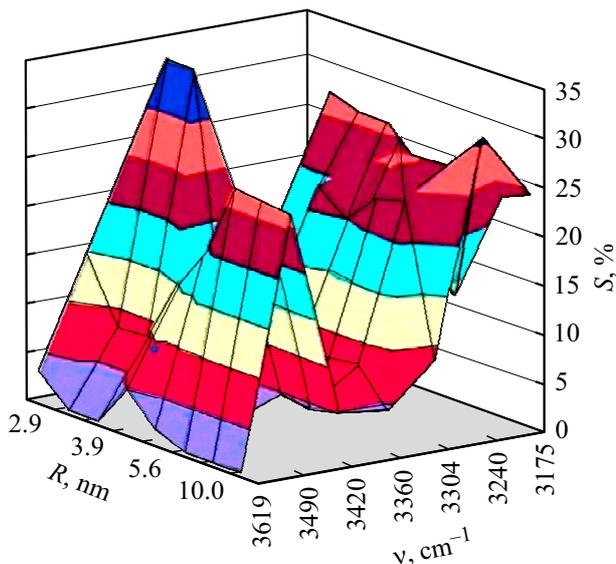


Рис. 3. Зависимость S гауссовых компонент разложения ИК спектров H_2O от частоты их максимума и R пор.

Для анализа влияния размеров пор ПС на эффективность различных колебаний были определены площади S гауссовых компонент для различных R . На рис. 3 представлена зависимость S от R и ν для H_2O . Из рис. 3 видно, что наиболее интенсивными являются колебания ν_2 , ν_5 , ν_6 и ν_7 , наименьшей интенсивностью обладают полосы ν_1 , ν_3 и ν_4 . Для полос ν_1 , ν_4 и ν_7 не наблюдается изменение S в зависимости от R пор. При этом вклад полос с ν_1 в формировании ИК спектров поглощения незначительный ($\sim 2\%$), в то время как для ν_7 он существен ($\sim 25\%$), для полосы ν_4 составляет $\sim 7\%$.

Изменение S от R наблюдается для полос ν_2 , ν_3 и ν_6 . Для R в диапазоне $1.85\text{--}2.2\text{ nm}$ S для ν_3 сильно растет (на $\sim 20\%$), для ν_2 — уменьшается незначительно (на $\sim 6\%$), для ν_6 наблюдается небольшой рост (на $\sim 2\%$). В области $2.2 < R < 3.2\text{ nm}$ изменение S для всех трех частот практически не наблюдается. Для $3.2 < R < 3.7$ наблюдается резкое уменьшение S для ν_3 (на $\sim 27\%$) и незначительное увеличение для ν_2 (на $\sim 7\%$) и ν_6 (на $\sim 10\%$). Для пор с $R > 4$ наблюдается незначительный рост S для ν_2 и ν_3 и уменьшение для ν_6 . Для ПС с $R > 6$ изменения в гауссовых компонентах ИК спектров поглощения H_2O не наблюдаются.

Для D_2O зависимость S от R и ν представлена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что в отличие от H_2O для D_2O наблюдается незначительное различие в S для молекул с сильной Н-связью (низкочастотные гауссовы компоненты с ν_7 , ν_4 , ν_5 , ν_6 и ν_7) и слабой Н-связью (высокочастотные пики гауссовых компонент ИК спектра с ν_1 и ν_2). Так, для D_2O суммарная интенсивность S всех полос молекул с сильной Н-связью равна $\sim 15\%$, в то время как для полос молекул со слабой Н-связью $\sim 7\%$. Для H_2O же S для всех полос для молекул с сильной Н-связью равна $\sim 27\%$, а для молекул со

слабой Н-связью $\sim 4\%$. Также наблюдается различие в интенсивностях S для полос с симметричным (ν_1) и несимметричным (ν_2) растяжением слабой Н-связи: для H_2O отношение $\frac{S_{\nu_2}}{S_{\nu_1}} \approx 3.5$, а для D_2O — $\frac{S_{\nu_2}}{S_{\nu_1}} \approx 1.85$.

Зависимость S от R для D_2O также отличается от аналогичной зависимости для H_2O . Для частот ν_5 , ν_4 , ν_3 S для разных R практически одинакова. Изменение S от R наблюдается для ν_1 , ν_6 и ν_7 (рис. 4).

Для анализа влияния размеров пор на структуру H_2O и D_2O были вычислены отношения $A1 = \frac{S_{\nu_7} + S_{\nu_6} + S_{\nu_5}}{S_{\nu_1} + S_{\nu_2}}$ для различных значения R . $A1$ представляет собой отношение доли молекул воды с сильной Н-связью к доле Н-слабо связанных молекул воды.

На рис. 5 представлены зависимости $A1$ для H_2O (кривая 1) и для D_2O (кривая 2) от радиуса пор R . Из рис. 5 видно, что для H_2O наблюдается резкое умень-

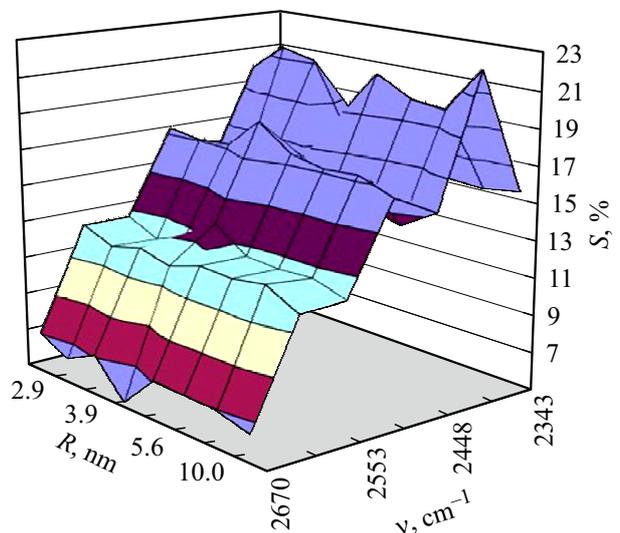


Рис. 4. Зависимость S гауссовых компонент разложения ИК спектров D_2O от частоты их максимума и R пор.

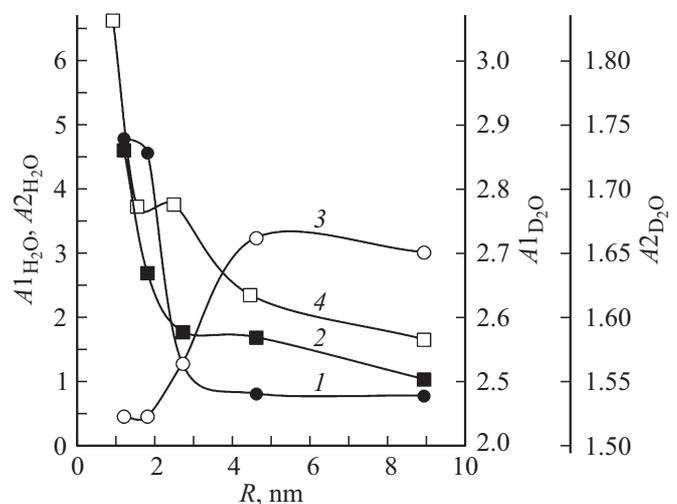


Рис. 5. Зависимости $A1_{\text{H}_2\text{O}}$ (1), $A1_{\text{D}_2\text{O}}$ (2), $A2_{\text{H}_2\text{O}}$ (3) и $A2_{\text{D}_2\text{O}}$ (4) от радиусов пор R стекла.

шение $A1$ с ростом R ($c \sim 5$ до 1). То есть с ростом R наблюдается разрыв водородных связей в H_2O . Связано это с тем, что молекулы воды в замкнутом пространстве собираются вокруг поверхностных гидроксильных групп с образованием островков высококоррелированных локализованных водных областей, за счет этих островков образуется прерывистая сеть Н-связей. Аналогичная зависимость $A1$ от R наблюдается и для D_2O , только изменение $A1$ незначительно (c 1.73 до 1.55, см. рис. 5, дополнительная шкала). Это обусловлено тем, что хотя D_2O имеет одинаковые с H_2O типы водородных связей, но связь D—O более симметрична и более сильна [13].

Уменьшение числа водородных связей в H_2O и D_2O при увеличении R сопровождается изменением соотношения $A2 = \frac{S_{\nu_6}}{S_{\nu_3}}$, которое характеризует отношение доли молекул с синфазными колебаниями всех молекул к доле молекул с несинфазными колебаниями между соседними молекулами. На рис. 5 представлены зависимости $A2(R)$ для H_2O (кривая 3) и D_2O (кривая 4). Из рис. 5 видно, что для H_2O в области $R \sim 3-6$ nm с увеличением R происходит значительное (c 0.5 до 3) увеличение $A2$ (кривая 3). Это означает, что молекулы, которые образуют связи с поверхностью пор, в основном формируются из молекул сетки водородных связей, колебания которых происходят не синфазно. В противоположность этому для D_2O наблюдается, хотя и незначительное (c 1.85 до 1.6) уменьшение параметра $A2$ с увеличением R . То есть для D_2O молекулы, которые образуют связи с поверхностью пор, в основном формируются из молекул сетки водородных связей, колебания которых происходят синфазно. При $R > 6$ nm как для H_2O , так и для D_2O $A2$ не изменяется при увеличении R .

Заключение

В настоящей работе проведено детальное исследование ИК спектров H_2O и D_2O (в области O—H и D—O полос) в условиях пространственного ограничения в матрицах нанопористого стекла с различными значениями радиусов пор. Для интерпретации ИК спектров было применено их разделение на 7 гауссовых компонент, каждая из которых описывает конфигурацию H_2O и D_2O . Установлено, что с увеличением размера пор ПС в области $2 < R < 6$ nm происходит уменьшение доли воды с сильной Н-связью и увеличение доли воды со слабой Н-связью молекул. При $R > 6$ nm изменение в структуре геометрически ограниченной H_2O и D_2O не наблюдается.

Для D_2O этот эффект меньше. Объясняется это тем, что связи D—O сильнее, чем Н—О. При этом молекулы H_2O , которые образуют связи с поверхностью пор, в основном формируются из молекул сетки водородных связей, колебания которых происходят не синфазно, в то время как для D_2O такие связи с поверхностью формируются из молекул сетки водородных связей, колебания которых происходят синфазно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.
- [2] De Marco L., Carpenter W., Liu H., Biswas R., Bowman J.M., Tokmakoff A. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. N 10. P. 1769. doi 10.1021/acs.jpcclett.6b00668
- [3] Qingcheng Hu, Shunli Ouyang, Jie Li, Zhao Cao // J. Raman Spectrosc. 2017. V. 48. P. 610. doi 10.1002/jrs.5088
- [4] Yuzi He, Ken-ichi Nomura, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, Priya Vashishta // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 115605. doi 10.1103/PhysRevMaterials.2.115605
- [5] Levitz P. // Molecular Physics. 2019. V. 117. N7–8. P. 952. doi 10.1080/00268976.2018.1527960
- [6] Knight A.W., Kalugin N.G., Coker E., Ilgen A.G. // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 8246. doi 10.1038/s41598-019-44651-z
- [7] Пак В.Н., Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2013.
- [8] Afanasyev D.A., Ibrayev N.Kh., Saletsky A.M., et al. // J. Luminescence. 2013. V. 136. P. 358. doi 10.1016/j.jlumin.2012.11.013
- [9] Старокуров Ю.В., Летута С.Н., Паукевич С.Н., Антропова Т.В., Гордеева Ю.А., Салецкий А.М. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. N 1. С. 95. doi 10.7868/S003040341301025X; Starokurov Y.V., Gordeeva Y.A., Saletsky A.M., Letuta S.N., Pashkevich S.N., Antropova T.V. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 1. P. 87. doi 10.1134/S0030400X13010256
- [10] Горелик В.С., Би Dongxue, Войнов Ю.П., Водчиц А.И., Орлович В.А., Савельева А.И. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. N 6. 765. doi 10.21883/OS.2019.06.47771.51-19; Gorelik V.S., Dongxue Bi, Voinov Yu.P., Vodchits A.I., Orlovich V.A., Savel'eva A.I. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. N 6. P. 687. doi 10.1134/S0030400X19060079
- [11] Walrafen G.E., Fisher M.R., Hokmabadi M.S., Yang W.-H. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 6970. doi 10.1063/1.451384
- [12] Green J.L., Lacey A.R., Sceats M.G. // Phys. Chem. 1986. V. 90. N 17. P. 3958. doi 10.1021/j100408a027
- [13] Qingcheng Hu, Shunli Ouyang, Jie Li, Zhao Cao // J. Raman Spectrosc. 2017. V. 48. P. 610. doi 10.1002/jrs.5088