

Высокоразрешающие Рамановские исследования предкристаллизационных кластеров в растворе KNO_3 , связь с колебаниями аниона NO_3^-

Кряжев А.А., Камашев Д.В.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, kryazhev@geo.komisc.ru

Аннотация. В статье, с помощью Рамановской спектроскопии, детально исследован основной пик 1050 см^{-1} колебаний аниона NO_3^- в кристаллообразующих растворах KNO_3 с различной концентрацией при изменении температуры. Обнаружена асимметрия пика, что свидетельствует о присутствии нескольких частотных компонент в его составе. Проведен анализ, который показал наличие трех Гауссовых компонент отвечающих за структурные единицы раствора, к которым предположительно относятся свободные, гидратированные и объединенные в кластеры анионы NO_3^- . Показано относительное отношение между гидратированными и объединенными в кластеры анионами при изменении температуры и концентрации раствора.

Ключевые слова: предкристаллизационные кластеры, зародышеобразование, агрегация вещества, Рамановская спектроскопия растворов, метастабильная область, насыщенный раствор.

High-resolution Raman studies of the pre-crystallization clusters in KNO_3 solution, association with NO_3^- anion fluctuations

Kryazhev A.A., Kamashev D.V.

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, kryazhev@geo.komisc.ru

Abstract. In the article, by Raman spectroscopy, the main peak 1050 cm^{-1} of NO_3^- anion oscillations in KNO_3 crystal-forming solutions with different concentrations and temperature was studied in details by Raman spectroscopy. The peak asymmetry, which indicates the presence of several frequency components in its structure, was detected. The analysis showed the presence of three Gaussian components, which may be responsible for the structural units of the solution such as free, hydrated and clustered NO_3^- anions. Relative ratio of the hydrated to clustered anions for solution with different temperature and concentration was shown.

Key words: precrystallization clusters, nucleation, substance aggregation, Raman spectroscopy of solutions, metastable area, saturated solution.

Введение

В настоящее время Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является мощным инструментом для исследования различных веществ. Свое широкое распространение она получила благодаря возможности изучать разнообразные объекты в различных агрегатных состояниях, при этом являясь неразрушающим методом. КР спектроскопия с успехом используется в геологии и минералогии, геммологии, биологии и медицине, криминалистике, а также в различных отраслях промышленности.

Цель данной работы заключалась в исследовании агрегации вещества в предкристаллизационные кластеры при различных условиях в водном кристаллообразующем растворе KNO_3 методом Рамановской спектроскопии в рамках кватеронной концепции самоорганизации вещества (Асхабов и др., 1998). Для этого отдельно, в высоком разрешении, исследован основной пик 1050 см^{-1} аниона NO_3^- у растворов с различной концентрацией и температурой.

Схема эксперимента

В данной работе все спектры комбинационного рассеяния света были получены на модернизированном спектрометре ДФС-24 фирмы ЛОМО. В качестве источника возбуждающего излучения использовался зеленый полупроводниковый лазер 532 нм мощностью 50 мВт , обладающий полушириной спектральной линии $< 0.1\text{ нм}$. При исследовании растворов в луч лазера вводилась кювета с вертикальным капилляром объемом 0.04 мл . Также, непосредственно на кювету был приклеен цифровой термодатчик DS18B20, а на основании установлен автоматический PID регулируемый на-

гревательный элемент. Это позволяло поддерживать необходимую температуру исследуемой жидкости в интервале от комнатной и до 80 °С с точностью ≤ 0.1 °С. На выходе спектрометра был установлен фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), сигнал с которого, через усилитель, регистрировался с помощью ЭВМ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве модельного объекта использовался водный раствор KNO_3 . Выбор данного вещества обусловлен наличием в спектре раствора мощного пика 1050 см^{-1} , связанного с симметричными валентными колебаниями аниона NO_3^- и отсутствием полос в этой области у растворителя. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Растворы KNO_3 подготавливались путем взвешивания перекристаллизованной ХЧ соли и разбавлением её в воде таким образом, чтобы точки насыщения соответствовали температурам 10 °С и 40 °С. Подготовленные растворы вводились в кювету через шприцевой фильтр с диаметром пор 0.2 μm для фильтрации от возможных грубых загрязнений, при этом кювета и растворы предварительно нагревались до температуры ~ 80 °С чтобы избежать кристаллизации в процессе ввода. Измерения проводились при охлаждении растворов в интервале температур от 60 °С до 25 °С с шагом 10 °С по 5-ти различным значениям температуры в массиве. Таким образом, один из растворов всегда находился в недосыщенном состоянии, а второй проходил стадии от недосыщения до пересыщения с понижением температуры. В пересыщенном растворе, при температурах ниже точки насыщения, контролировалось и не допускалось спонтанное образование кристаллов в кювете. Настройки аппаратуры оставались неизменными в ходе всех измерений.

Было обнаружено смещение, изменение, а также проведен математический анализ формы пика 1050 см^{-1} аниона NO_3^- при изменении температуры и концентрации в модельной кристаллообразующей среде. За основу было взято предположение, что в растворе присутствуют свободные, гидратированные и объединенные в кластеры также гидратированные анионы NO_3^- (Rusli I.T. et al., 1989). Они имеют разную структуру, что должно приводить к определенной форме исследуемого пика отвечающего за их колебания. Хотя различия и незначительны, но удалось обнаружить выраженную асимметрию пика 1050 см^{-1} . Это означает, что он состоит из нескольких частей связанных с анионами. Согласно предположению, минимальное количество компонент должно равняться трем (Frost R.L. et al., 1982), где высокочастотная часть (с меньшей длиной волны) отвечает за колебания свободных анионов, среднечастотная – за колебания гидратированных анионов, а низкочастотная (с большей длиной волны) – за колебания анионов объединенных в кластеры. Разложение на три Гауссовы компоненты точнее всего аппроксимировало полученные пики, что позволяет утверждать о верности предположения (рис. 1). Также показано, что влияние изменения температуры на смещение и полуширину пика 1050 см^{-1} незначительны, имеют линейный тренд к уменьшению с ростом температуры и не оказывают влияния на форму пика связанную со структурными компонентами раствора.

Проанализировано соотношение трех Гауссовых компонент пика 1050 см^{-1} . Так высокочастотная компонента, которой соответствуют свободные анионы, всегда слабо выражена, что говорит об их отсутствии или очень малом количестве. Средне- и низкочастотные компоненты, отвечающие за гидратированные и объединенные в кластеры анионы соответственно, ярко выражены и по-разному соотносятся между собой. В растворе всегда находящемся в недосыщенном состоянии среднечастотная компонента больше низкочастотной, что говорит о преобладании гидратированных анионов, но при этом кластеры тоже присутствуют.

У раствора, проходящего стадии от пересыщения до недосыщения за счет повышения температуры, в пересыщенном состоянии преобладает низкочастотная компонента. Далее до точки насыщения их соотношение слабо меняется, а после начинает повышаться среднечастотная часть. Это свидетельствует о преобладании кластеров в пересыщенном растворе, постепенно разрушающихся с повышением температуры (рис. 2).

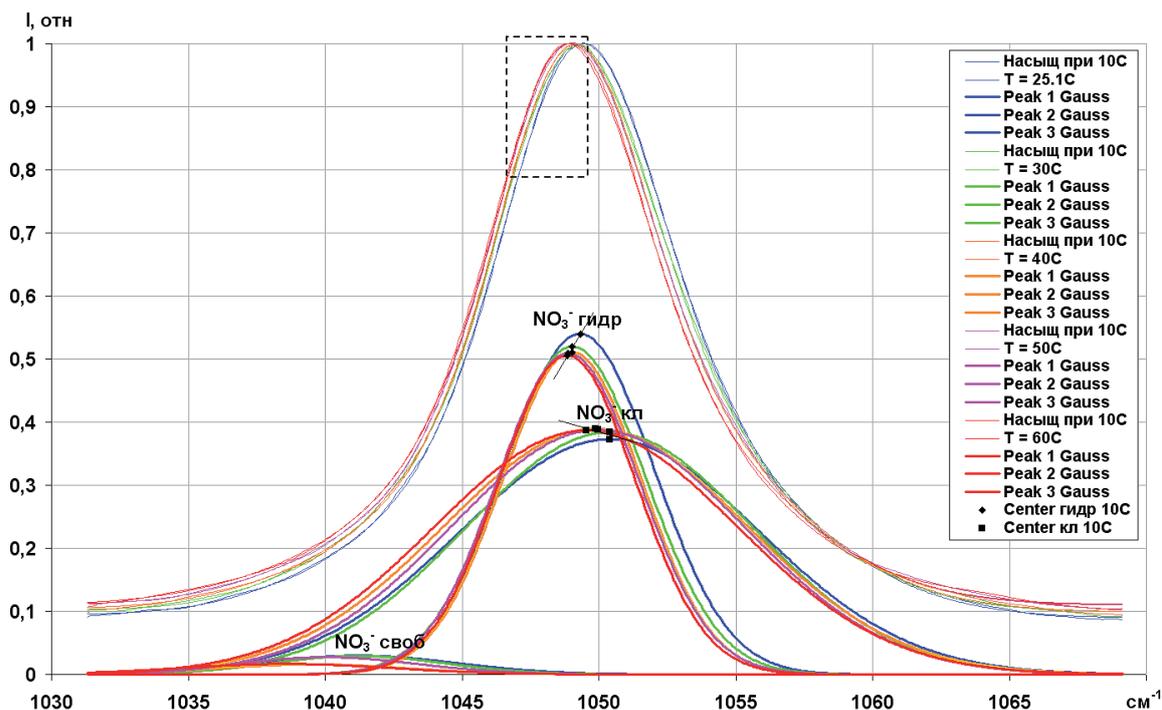


Рис. 1. Рамановский пик 1050 см^{-1} водного раствора KNO_3 при различных температурах и результаты его раскладки на три Гауссовы компоненты. Для раствора с точкой насыщения при $T = 10^\circ\text{C}$.

Fig. 1. 1050 cm^{-1} Raman peak of KNO_3 aqueous solution with different temperatures and its peak fitting results into the three Gaussian components. For solution with $T = 10^\circ\text{C}$ saturation point.

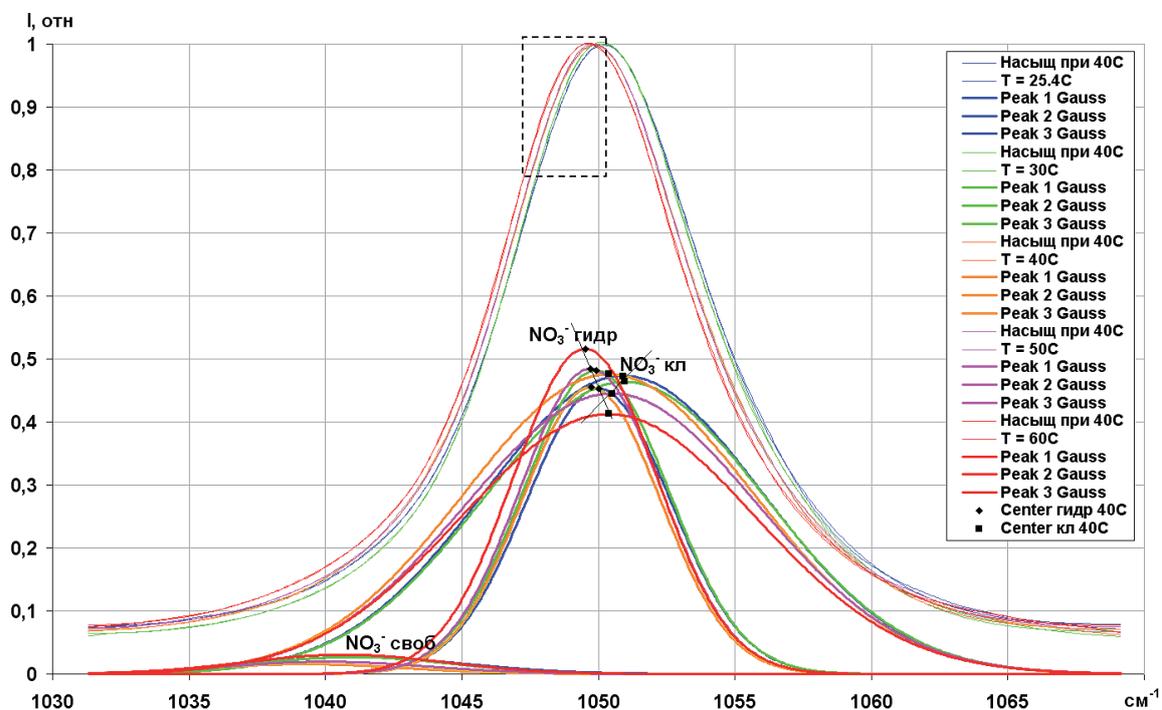


Рис. 2. Рамановский пик 1050 см^{-1} водного раствора KNO_3 при различных температурах и результаты его раскладки на три Гауссовы компоненты. Для раствора с точкой насыщения при $T = 40^\circ\text{C}$.

Fig. 2. 1050 cm^{-1} Raman peak of KNO_3 aqueous solution with different temperatures and its peak fitting results into the three Gaussian components. For solution with $T = 40^\circ\text{C}$ saturation point.

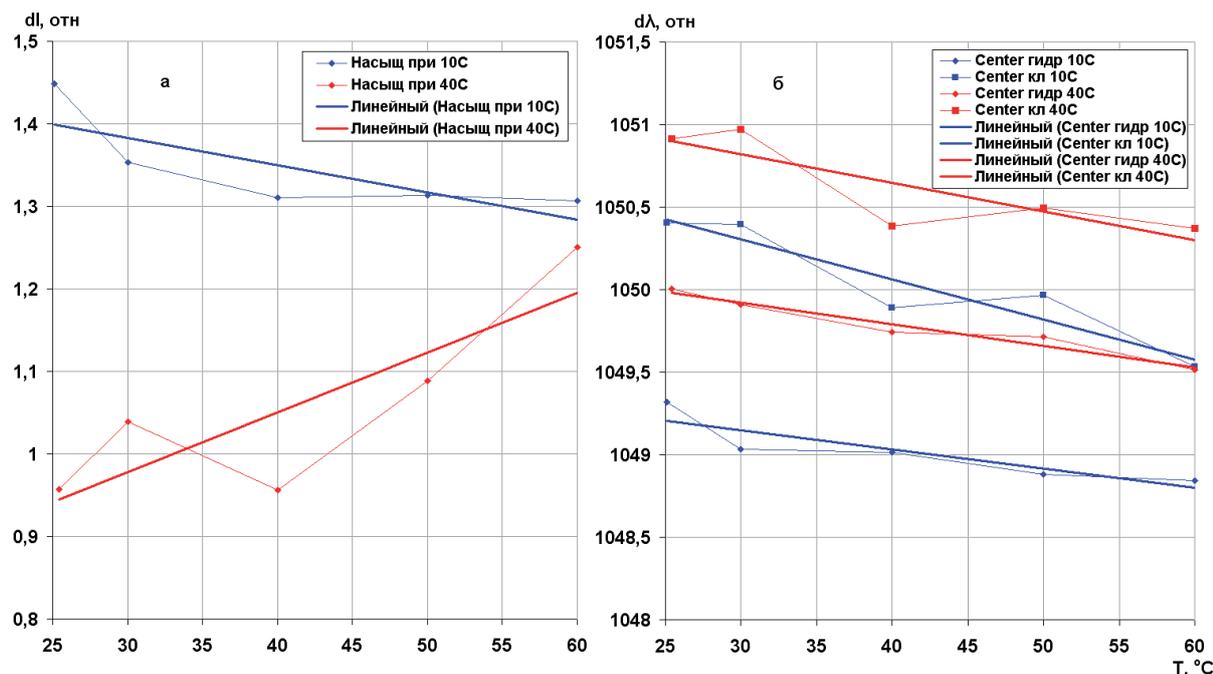


Рис. 3. Изменение отношения относительной интенсивности гидратированной к кластерной компонент пика 1050 см^{-1} (а) и их положения на шкале длин волн (б) для растворов с различной концентрацией при изменении T раствора от $\sim 25\text{ °C}$ до 60 °C .

Fig. 3. Relative intensity change of the hydrated to clustered 1050 cm^{-1} peak components and their wavelength positions for solutions with different concentration and temperature change from $\sim 25\text{ °C}$ to 60 °C .

Замечено, что в растворе с точкой насыщения при $T = 10\text{ °C}$ с увеличением температуры NO_3^- гидратированная компонента снижает свой вклад до температуры $\sim 40\text{ °C}$, в отличие от другого раствора. После этого отношение остается неизменным, а также происходит небольшой сдвиг в сторону высоких частот. Такое поведение можно объяснить уменьшением влияния первой и разрушением второй, слабосвязанной гидратной оболочки вокруг анионов, которая присутствует в данном растворе из-за избытка молекул воды. В концентрированном растворе частоты компонент также меняются и повышается доля гидратированных анионов из-за разрушения кластеров после прохождения точки насыщения при увеличении температуры. Необходимо отметить, что интенсивность компонент, в данном случае, не является количественной величиной, а лишь качественно указывает на преобладание друг над другом предполагаемых структурных единиц раствора. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 3.

Таблица 1. Положение и отношение относительных интенсивностей Гауссовых компонент пика 1050 см^{-1} аниона NO_3^- .

Table 1. Wavelength positions and relative intensities ratio of 1050 cm^{-1} NO_3^- anion Gaussian peak components.

$T_1, \text{ °C}$	$I_{\text{гидр}}/I_{\text{кл}},$ насыщение при 10 °C	Пикгидр ₁ , см^{-1}	Пиккласт ₁ , см^{-1}	$T_2, \text{ °C}$	$I_{\text{гидр}}/I_{\text{кл}},$ насыщение при 40 °C	Пикгидр ₂ , см^{-1}	Пиккласт ₂ , см^{-1}
25.1	1.45	1049.32	1050.40	25.4	0.96	1050.00	1050.91
30	1.35	1049.03	1050.39	30	1.04	1049.91	1050.97
40	1.31	1049.02	1049.89	40	0.96	1049.74	1050.39
50	1.31	1048.88	1049.96	50	1.09	1049.71	1050.49
60	1.31	1048.84	1049.53	60	1.25	1049.51	1050.37

Выводы

Таким образом, моделируя кристаллообразующий процесс и благодаря высокому разрешению, удалось засечь асимметрию пика 1050 см^{-1} и проанализировать его компоненты, что дает право утверждать о наличии предкристаллизационных кластеров в растворе. Обнаружено, что в данных исследуемых растворах всегда имеются кластерные ассоциации, даже если раствор недосыщен. Показано изменение отношения между гидратированными и объединенными в кластеры анионами при изменении температуры и концентрации раствора. В недосыщенном растворе всегда преобладает гидратированная компонента, которая увеличивает свой вклад с понижением температуры, что может быть связано с образованием второго гидратного слоя. С повышением температуры отношение компонент практически не меняется, что говорит о стабильном состоянии структурных единиц раствора. В растворе проходящем стадии от пересыщения до недосыщения, за счет повышения температуры, гидратированная компонента возрастает только после точки насыщения, когда начинается разрушение кластерных ассоциаций, а при понижении температуры отношение становится примерно одинаковым. Все это говорит о нарастании и последующей стабилизации предкристаллизационных кластеров, вплоть до достижения критической температуры и спонтанному образованию кристаллов. В дальнейшем планируется исследовать и сравнить пики колебания аниона NO_3^- и ОН-групп у соединений с различными ионными радиусами катионов.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП «Геонаука» и финансовой поддержке гранта РФФИ 19-05-00460.

Литература

1. Асхабов А.М., Рязанов М.А. Кластеры «скрытой» фазы – кватароны и зародышеобразование // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630–633.
2. Frost R.L., James D.W. Ion-ion interactions in solution // Chem. Soc., Faraday Trans., 1982. 78: 3223-3279.
3. Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system – solute clustering in supersaturated solutions // Journal of Crystal Growth. 1989. V. 97. P. 345–351.