

## Эволюция спектральной компоненты льда в ОН-полосе воды при температуре 13–99 °С

С.М.Першин, А.Ф.Бункин, В.А.Лукьянченко

*Впервые методом комбинационного рассеяния импульсов излучения на частоте второй гармоники Nd:YAG-лазера установлено, что в воде при температурах 13–99 °С существуют молекулярные комплексы с частотами  $\sim 3600$ ,  $\sim 3450$  и  $\sim 3200$  см<sup>-1</sup>, характерными для димеров, тетрамеров и льдоподобных гексамеров, наблюдаемых в пучках молекул H<sub>2</sub>O. Обнаружено, что с повышением температуры воды частота гексамерной компоненты льда смещается незначительно, а ее вклад уменьшается, но остается значимым при одновременном увеличении вклада малоразмерных комплексов.*

**Ключевые слова:** спектроскопия комбинационного рассеяния в воде, огибающая ОН-полосы, льдоподобные гексамерные комплексы молекул H<sub>2</sub>O.

Известно, что в рамках смешанной, двухжидкостной модели воды предполагается существование льдоподобных водородосвязанных молекулярных комплексов [1–3]. Недавно [4, 5] было установлено, что при регистрации КР-спектра ОН-полосы воды уменьшение времени усреднения или интервала выборки вплоть до длительности одного импульса (10 нс) приводит к значительным флуктуациям огибающей этой полосы, проявляющимся в колебании ее центра на  $\pm 50$  см<sup>-1</sup>. Выборка спектров, центр которых смещен в низкочастотную область, дает огибающую ОН-полосы массивного льда [4]. Такое совпадение указывает на существование льдоподобных комплексов в воде при комнатной температуре. Недавно образование льда наноразмерной толщины на графитовой подложке удалось зарегистрировать при комнатной температуре [6]. Спектроскопия малоуглового рассеяния рентгеновских синхротронных пучков [7] в объеме воды позволила выявить компоненты, характерные для массивного льда.

Ранее [8] мы наблюдали спектральные компоненты, соответствующие льду и малоразмерным комплексам, которые также были обнаружены в пучках молекул H<sub>2</sub>O [9], в КР-спектрах воды с применением статистики дробных моментов [10] при усреднении спектров по 100 лазерным импульсам при комнатной температуре.

Однако оставалось не ясным, как будет изменяться соотношение амплитуд этих компонент при изменении температуры воды. Очевидно, что повышение температуры должно сопровождаться разрушением льдоподобных кластеров и увеличением числа малоразмерных кластеров. Тогда, если компонента с частотой  $\sim 3200$  см<sup>-1</sup> отражает существование льдоподобных комплексов, естественно ожидать уменьшения ее амплитуды одновре-

менно с увеличением амплитуды компоненты тетрамерных ( $\sim 3450$  см<sup>-1</sup>) и других малоразмерных кластеров. Установление такой закономерности являлось целью настоящей работы.

Эксперимент проводился на КР-спектрометре с использованием импульсов излучения на частоте второй гармоники (532 нм) Nd:YAG-лазера (длительность импульса 10 нс). Энергия импульса не превышала  $\sim 1$  мДж, что соответствовало интенсивности пучка в фокальной области линзы с фокусным расстоянием 7 см не более 500 МВт/см<sup>2</sup>. Рассеянное назад КР-излучение фокусировалось на щель полихроматора MS 260i. Спектр КР усиливался стробируемым электрооптическим усилителем яркости Andor iStar (ICCD-3161) и регистрировался охлаждаемой ПЗС-матрицей. Спектральное разрешение спектрографа при типичной ширине входной щели 25 мкм составляло 0.2 нм (5.7 см<sup>-1</sup>). Шкала спектрографа в области стока сдвига (600–670 нм) калибровалась по линиям неона в газовом разряде.

В качестве образца использовалась свежеприготовленная дистиллированная вода. Она была помещена в кварцевую цилиндрическую кювету, которая размещалась в нагревательной печи. Температура воды измерялась прецизионным термометром с разрешением 0.1 °С. Измерения проводились в одинаковых условиях как при нагревании, так и при охлаждении воды. Спектры записывались для каждого импульса лазера, работающего с частотой повторения импульсов 5 Гц, а затем суммировались по выборкам в 100, 1000 или 5000 импульсов. Отклонения температуры воды в момент измерения не превышали  $\pm 0.3$  °С в диапазоне температур вблизи комнатной и увеличивались до  $\pm 0.4$  °С при приближении к температуре кипения. После достижения температуры 99 °С напряжение на нагревателе уменьшалось дискретно, что позволяло проводить измерения спектра ОН-полосы при охлаждении воды. Для ускорения охлаждения кюветы с водой при температурах, близких к комнатной, дополнительно включался вентилятор.

Физический смысл предложенного подхода к анализу экспериментальных данных заключается в следующем.

С.М.Першин, А.Ф.Бункин, В.А.Лукьянченко. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: pershin@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 14 июля 2010 г.

Сглаженная компонента спектра ОН-полосы воды отражает функцию распределения ОН-осцилляторов по частотам, время жизни которых определяется временем переключения водородной связи (~100 фс) [1–3], существенно меньшим времени измерения спектра. Тогда за время, равное длительности лазерного импульса (10 нс), протон совершит  $10^4 - 10^5$  перескоков между молекулами по линии водородной связи и обеспечит усреднение спектра по времени для неустойчивых комплексов. Эта компонента спектра более всего удовлетворяет модели непрерывного распределения ОН-осцилляторов по частотам [1–3] и определению «обобщенного среднего» [8, 10]. Заметим также, что усреднение происходит не только по времени (по длительности импульса и числу импульсов при измерении спектра), но и по ансамблю молекул, в котором их число (~ $10^{19}$ ) определяется объемом перетяжки пучка в фокальной области линзы.

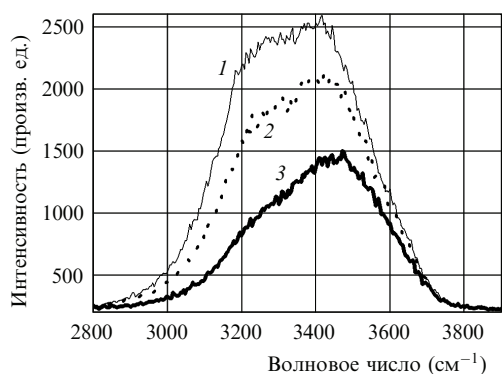
Другая, разностная компонента спектра ОН-полосы после вычитания сглаженной компоненты будет иметь огибающую, промодулированную флуктуациями амплитуды ОН-осцилляторов и шумами приемника. При этом, как показали наши предварительные результаты [8], флуктуации амплитуды ОН-осцилляторов не являются случайными. Принципиальным отличием рассматриваемого подхода к анализу экспериментальных данных является отказ от каких-либо статистических гипотез о характере изучаемого сигнала [10]. Снятие этих предположений существенно расширяет класс задач и упрощает анализ экспериментальных результатов.

На рис. 1, *a* показаны спектры ОН-полосы воды, усредненные по 100 импульсам, при температурах 13, 45 и 99 °С. Отчетливо видно, что увеличение температуры воды от 13 до 99 °С приводит к почти двукратному умень-

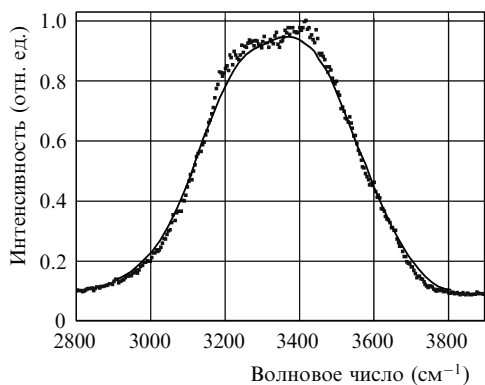
шению амплитуды КР-сигнала и к несимметричной деформации контура полосы. Для каждого усредненного спектра методом скользящего сглаживания [8] получали контур обобщенного среднего [10], который вычитали из экспериментальной огибающей ОН-полосы. В нашем случае число  $k$  точек медианного сглаживания было обосновано ранее [8] и равнялось 20–23.

На рис. 1, *b* приведены спектр ОН-полосы воды при температуре 13 °С и огибающая ОН-полосы после его медианного сглаживания с  $k = 20$ . Видно, что на крыльях огибающая сглаженного спектра расположена выше экспериментального спектра, который имеет малый радиус изгиба контура. Это отличие приводит к появлению в разностном спектре участков с отрицательными значениями амплитуды, которые являются следствием процедуры вычитания. Очевидно, что эти отрицательные значения амплитуды спектра не имеют физического смысла, но изменение формы провала указывает на изменение вклада ОН-осцилляторов (обогащение, подавление или истощение) на крыльях огибающей ОН-полосы.

На рис. 2, *a* показаны разностные спектры ОН-полосы при температурах 13 и 99 °С. Разностный спектр 3 получен по той же методике при анализе КР-спектра массивного льда (группа симметрии 1h) [11] и приведен для сравнения. Для удобства спектры воды смещены по ординате на постоянную величину. Как следует из рис. 2, *a* доминирующей компонентой спектра массивного льда является компонента с частотой  $3200 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется со спектром гексамерных льдоподобных кластеров в молекулярных пучках  $\text{H}_2\text{O}$  [9]. Из рис. 2, *a*, видно также, что амплитуда и площадь этой компоненты уменьшаются с повышением температуры, но ее вклад остается значимым даже при температуре 99 °С. Напротив, амплитуды

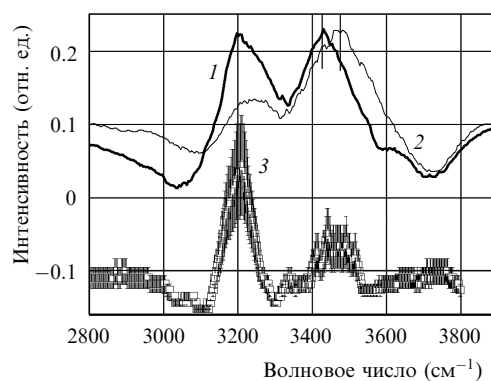


*a*

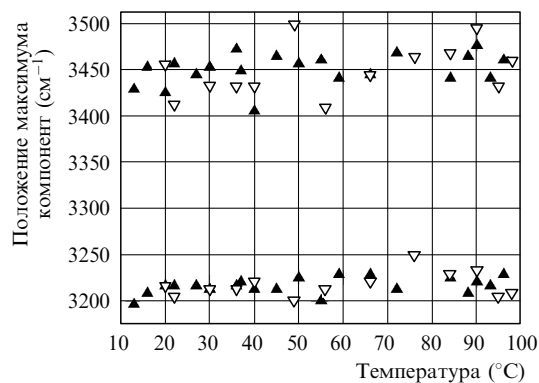


*b*

Рис. 1. Эволюция спектра ОН-полосы воды при температурах 13 (1), 45 (2) и 99 °С (3) (*a*), а также спектр ОН-полосы (точки) и ее сглаженный спектр (сплошная кривая) при температуре 13 °С (*b*). Данные накоплены за 100 лазерных импульсов.



*a*



*b*

Рис. 2. Разностные спектры ОН-полосы воды при температурах 13 (1) и 99 °С (2) и массивного льда (3) (*a*), а также положения центров льдоподобной (внизу) и тетрамерной (вверху) компонент в зависимости от температуры при нагреве ( $\blacktriangle$ ) и охлаждении ( $\blacktriangledown$ ) (*b*).

компонент малоразмерных (тримерных и димерных) комплексов возрастают. При этом высокочастотное крыло ОН-полосы обогащается новыми компонентами, а его экстремум смещается в высокочастотную область (вертикальные метки на рис.2,а). Кроме того, форма и положение минимума провала в низкочастотной области спектра ( $3050-3100\text{ см}^{-1}$ ) изменяются при повышении температуры и переходе от льда к воде, что указывает на уменьшение вклада низкочастотных ОН-осцилляторов в огибающую полосы.

Температурную зависимость положений максимумов спектральных компонент льда ( $3200\text{ см}^{-1}$ ) и тетрамерных комплексов ( $3450\text{ см}^{-1}$ ) при нагреве и охлаждении воды иллюстрирует рис.2,б. Отметим, что нагрев и охлаждение воды дают похожие результаты. При этом разброс положений компоненты с частотой  $3450\text{ см}^{-1}$  заметно больше, чем компоненты льда с частотой  $3200\text{ см}^{-1}$ . Это, по-видимому, вызвано меньшей стабильностью тетрамерных комплексов и образованием тримерных комплексов с характерной частотой  $3533\text{ см}^{-1}$  [9], вклад которых «замывает» локальный минимум (рис.2,б) огибающей на частоте  $\sim 3570\text{ см}^{-1}$  при повышении температуры. Видно также, что частота компоненты малоразмерных комплексов ( $3450\text{ см}^{-1}$ ) смещается в высокочастотную область спектра с большей скоростью, чем частота компоненты льда. Это хорошо согласуется с подобным различием, наблюдаемым в экспериментах по спектроскопии малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [7]. Отсюда следует, что при разрушении гексамерных льдоподобных комплексов образование малоразмерных комплексов (тримеров и димеров) происходит с большей вероятностью, чем тетрамерных.

Для проверки предположения, не являются ли наблюдаемые особенности следствием неоднородной чувствительности приемника (диодной матрицы), короткой выборки (малое число импульсов усреднения), а также высокой интенсивности оптического поля в фокусе линзы [5], мы сместили спектр на новое место матрицы небольшим поворотом дифракционной решетки, увеличили размер выборки в 10–50 раз и снизили интенсивность накачки в 10 раз (до  $2-5\text{ МВт/см}^2$ ) [5]. При этом сигнал КР уменьшился до сопоставимого с уровнем шума (около 200 фотоотчетов на столбик матрицы), что обеспечивало регистрацию спектров с отношением сигнал/шум  $S/N \approx 1$ .

Измерения выполнялись при комнатной температуре воды. Анализ спектров КР проводился по той же методике вычитания обобщенного среднего. На рис.3 показаны разностные спектры при длинах выборки в 100, 1000 и 5000 импульсов, следующих с частотой 5 Гц. Видно, что обнаруженные ранее спектральные компоненты присутствуют при всех длинах выборок. Кроме того, отчетливо видно, что при уменьшении отношения  $S/N$  до единицы в спектрах появились шумовые выбросы (пик на частоте  $3020\text{ см}^{-1}$ ) при усреднении по 100 импульсам, которых не было при  $S/N = 10$  (см. рис.1). Увеличение числа импульсов усреднения до 1000 и 5000 приводит, как и следовало ожидать, к сглаживанию шумовых выбросов, например пика на частоте  $3020\text{ см}^{-1}$  (см. рис.3, спектр 3), который наблюдался при усреднении по 100 импульсам. Существенно, что положение и соотношение амплитуд спектральных компонент при этом не изменились.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет заключить, что впервые методом КР в воде

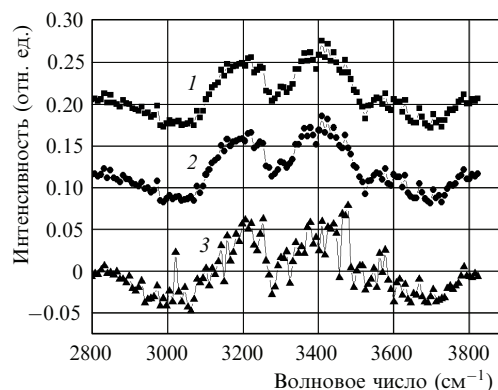


Рис.3. Разностные спектры ОН-полосы при числе импульсов усреднения 5000 (1), 1000 (2) и 100 (3).

были обнаружены спектральные компоненты ОН-полосы на частотах  $\sim 3600$ ,  $\sim 3450$  и  $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ , которые являются характерными для димеров, тетрамеров и льдоподобных гексамеров в пучках молекул  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Установлено, что повышение температуры воды до  $99^\circ\text{C}$  сопровождается перераспределением амплитуд компонент: уменьшением амплитуды компоненты льда с частотой  $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ , которая остается значимой, с одновременным увеличением амплитуд компонент малоразмерных комплексов и обогащением их спектра. Существенно, что указанные особенности согласуются с данными спектроскопии малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в воде [7]. Наблюдаемые компоненты устойчивых структурных форм обнаруженных водородосвязанных комплексов находятся в динамическом равновесии при фиксированной температуре, когда часть их водородных связей разрушается и образуется вновь во время измерений с сохранением характерной частоты ОН-колебаний.

Впервые, насколько нам известно, нам удалось установить, что коллективная микроскопическая динамика (образование и разрыв водородных связей) водородосвязанных льдоподобных структур в жидкой воде проявляется в КР-спектрах в виде устойчивой спектральной компоненты с частотой  $3200\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентной полосе ОН-колебаний.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 07-02-12209, 08-02-00008 и 10-02-90301-Вьет.а.

1. Franks F. (Ed.) *Water – A Comprehensive Treatise* (New York: Plenum Press, 1972); Eisenberg D., Kausman W. (Eds) *The Structure and Properties of Water* (Oxford: University Press, 1969); Franks F. (Ed.) *Water Science Reviews* (Cambridge: Cambridge University Press, 1985); Frank H.S., Evans M.W. *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
2. Самойлов О.Я. *Структура водных растворов электролитов* (М.: изд-во АН СССР, 1957).
3. Зацепина Г.Н. *Физические свойства и структура воды* (М.: изд-во Московского ун-та, 1998).
4. Pershin S. *Phys. Wave Phenomena*, **13** (4), 192 (2005).
5. Pershin S.M. *Laser Phys.*, **16** (7), 1 (2006).
6. Linesh K.B., Frenken J.W.M. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 036101 (2008).
7. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T.M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M.P., Takahashi O., Lenz A., Ojamae L., Lyubartsev A.P., Shin S., et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106** (36), 15214 (2009).
8. Pershin S.M., Bunkin A.F., Luk'yanchenko V.A., Nigmatullin R.R. *Laser Phys. Lett.*, **4** (11), 808 (2007).
9. Buck U., Huisken F. *Chem. Rev.*, **100**, 3863 (2000).
10. Nigmatullin R.R. *J. Signal Process*, **86**, 2529 (2006).
11. Першин С.М., Бункин А.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **85** (2), 209 (1998).