

Перераспределение интенсивности деформационных и валентных полос КР в воде при ее дегазации и кристаллизации

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

Впервые установлено, что интенсивности деформационных и валентных полос комбинационного рассеяния (КР) в воде при ее дегазации и кристаллизации изменяются разнонаправленно. Дегазация воды приводит к сдвигу центра валентной ОН-полосы в сторону высоких частот примерно на 2 см^{-1} , что указывает на уменьшение вклада структурированных комплексов в спектр КР.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния в воде, отношение амплитуд деформационных/валентных колебаний H_2O при дегазации/кристаллизации.

Известно [1–5], что удаление из воды растворенных атмосферных газов (дегазация) сопровождается изменением ее физических свойств. В работе [2] было установлено уменьшение амплитуды упругого рассеяния на частоте зондирования (488 нм), что указывало на снижение гетерогенности воды и вклада структурных комплексов в молекулярное рассеяние. Удаление воздуха [3] сопровождалось повышением ($\sim 30\%$) электропроводности воды и ее растворяющей способности (изменение свободной энергии поверхности, или смачиваемости), что проявлялось в образовании мелкодисперсной эмульсии с маслами при встряхивании. Повышение порога оптического пробоя дегазированной воды [4] также объяснялось повышением оптической однородности из-за разрушения газогидратных комплексов. Недавно в [5] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей была подтверждена гипотеза о существовании структуры воды [1] в виде льдоподобных (гексамерных) и разупорядоченных комплексов.

Авторам работ [6, 7] удалось выявить особую роль кислорода в изменении физических свойств воды. Так, дегазация воды приводила к уменьшению ее восприимчивости к воздействию магнитного поля, которое проявлялось в уменьшении поверхностного натяжения (угла смачиваемости капли). Было установлено, что только насыщение воды кислородом (оксигенация) восстанавливает эту восприимчивость. Одновременно наблюдалась деформация валентной ОН-полосы ИК поглощения [6] и комбинационного рассеяния (КР) [7], которую обычно связывают с кластером упорядоченных и аморфных форм водородосвязанных комплексов [8].

При анализе ИК спектров воды из работы [6] (см. рис. 1) мы обратили внимание на уменьшение отношения

амплитуд полос деформационных и валентных колебаний молекулы H_2O после оксигенации дегазированной воды, которое в данной работе не обсуждалось. Ранее [9] при изучении светоокислородного эффекта в воде и водных суспензиях нами было обнаружено, что наличие кислорода сопровождается уменьшением показателя преломления жидкости. Это объяснялось увеличением доли водородосвязанных льдоподобных комплексов и позволило нам предположить, что уменьшение амплитуды деформационных колебаний относительно валентных [6] при оксигенации дегазированной воды может быть индикатором увеличения доли льдоподобных комплексов.

Экспериментальная проверка данного предположения методом КР в воде после дегазации, а также кристаллизации, когда степень структуризации доминирует, являлась целью настоящей работы. При этом количественная оценка эволюции огибающей валентной полосы КР (что не было сделано в работе [6]) проводилась по смещению центра полосы. Информативность такого подхода обоснована нами ранее [10, 11].

Эксперимент проводился на спектрометре КР по схеме обратного рассеяния [10] с использованием импульсов второй гармоники (532 нм) Nd:YAG-лазера с частотой следования 2 Гц. Применение импульсного лазера было обусловлено необходимостью снижения средней мощности его излучения и времени воздействия на воду, увеличение которого в случае непрерывных лазеров приводит к дополнительной деформации полос КР [12]. Излучение лазера фокусировалось в кварцевую кювету с водой ($50 \times 30 \times 20$ мм) или на прозрачный образец льда ($30 \times 25 \times 18$ мм) линзой с фокусным расстоянием 7 см. Эта же линза собирала излучение КР, которое поворотным зеркалом направлялось в полихроматор. Рассеянное назад излучение лазера подавлялось светофильтром ОС-13. Энергия в импульсе второй гармоники лазера составляла 300 мкДж. Спектр КР регистрировался охлаждаемой до -20°C диодной матрицей (Andor iStar) с усилителем яркости перед ней, стробируемым импульсами длительностью 30 нс. После усреднения по 300 импульсам спектры записывались и анализировались. Шкала частот полихроматора с решеткой 150 штр./мм в диапазоне 500–700 нм калибровалась по линиям неона в

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

С.Д.Захаров. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: stzakhar@sci.lebedev.ru

Поступило в редакцию 1 ноября 2010 г., после доработки – 18 ноября 2010 г.

газовом разряде. Спектральное разрешение составляло 0.7 нм (примерно 8 см^{-1}). После регистрации спектра КР записывался шум матрицы с таким же накоплением при закрытом пучке лазера, затем шумовой спектр вычитался из спектра КР воды и льда.

В качестве исходного образца использовалась дистиллированная вода, которая дегазировалась путем кипячения в течение 15 мин в стакане из стекла Pyrex. Затем вода переливалась в стеклянную емкость, плотно закрывалась и по мере остывания воды проводилась многократная откачка остатков воздуха до давления насыщенных паров. Все измерения осуществлялись при температуре 22°C . Образцы льда приготавливались из дегазированной воды при ее медленном замораживании в емкости ($30 \times 25 \times 18 \text{ мм}$) из полиэтилена при температуре основания холодильной камеры -10°C . Из нескольких образцов льда выбирался образец с прозрачной областью вдоль длинной стороны. Учитывая, что скорость диффузии атмосферных газов в дегазированную воду при нормальных условиях [3] составляет $\sim 14 \text{ мм/ч}$, мы наполняли кювету непосредственно перед началом измерения. Лазерный пучок распространялся на глубине 25 мм от поверхности воды, что позволяло нам записывать спектры КР в этой части кюветы в течение 1–2 ч без увеличения концентрации растворенных газов. Степень дегазации воды кипячением измерялась по концентрации кислорода с помощью электрода Кларка (Эксперт-001, Эконикс, Россия). После кипячения исходная концентрация кислорода (280 мкМ ($1.7 \times 10^{17} \text{ мл}^{-1}$)) уменьшалась до 50 мкМ .

На рис. 1 приведены три спектра КР в полосе частотного сдвига $900\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в дистиллированной и дегазированной воде, а также спектр льда. Поскольку спектры воды измерялись в одинаковых условиях, для удобства сравнения была проведена их нормировка (после вычитания шума) на амплитуду валентных колебаний (3450 см^{-1}). На вставке рис. 1 эти спектры представлены в увеличенном масштабе в окрестности частот деформационных (1630 см^{-1}) и составных ($\sim 2130 \text{ см}^{-1}$) колебаний. Для сопоставления их амплитуд в этой области спектр льда умножался на такой коэффициент, чтобы его амплитуда

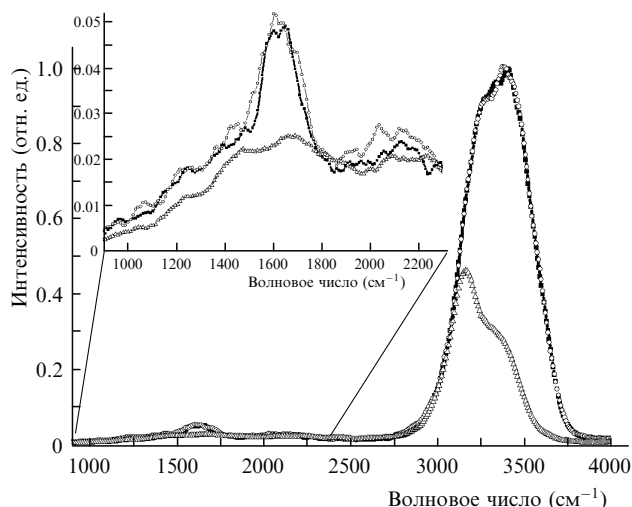


Рис. 1. Спектры КР дистиллированной (■) и дегазированной воды (●), а также льда (△) [6]. На вставке: увеличенный фрагмент спектра КР в окрестности полосы деформационных колебаний. По результатам пяти измерений ошибка эксперимента составила $\sim 4\%$ в окрестности 1600 см^{-1} .

совпадала с минимальной амплитудой спектров воды на частотах 900 , 1800 и 2300 см^{-1} , попадающих на крылья полос 1630 и 2130 см^{-1} .

Из рис. 1 видно, что кристаллизация воды приводит к существенному уменьшению амплитуды деформационных колебаний. Данный факт согласуется с уменьшением амплитуды этих колебаний при оксигенации дегазированной воды, наблюдаемым в работе [6]. По-видимому, это обусловлено ограничением амплитуды деформации молекулы H_2O , встроенной в кристаллическую решетку гексагонального льда 1h. Напротив, дегазация воды сопровождается увеличением амплитуды деформационных и составных колебаний относительно валентных колебаний.

При этом центр полосы валентных колебаний, измеренный по центру гауссовой огибающей ОН-контура, аппроксимирующей экспериментальный контур методом наименьших квадратов согласно использованной в [10, 11] процедуре, сместился на 2 см^{-1} в сторону высокочастотного крыла дегазированной воды по сравнению с дистиллированной. Обычно такое смещение обусловлено деформацией ОН-полосы при нагревании [10, 13]. Анализ ОН-полосы аппроксимацией несколькими гауссовыми контурами [12, 14, 15] или по отношению амплитуд низкочастотного и высокочастотного крыльев ОН-полосы [16] также позволяет судить о ее деформации. Очевидно, что увеличение количества n аппроксимирующих контуров (и их параметров, $3n$) повышает зависимость этих параметров друг от друга и от начальных условий нелинейной регрессии, а также от участия исследователя в процессе аппроксимации. Напротив, одноконтурная аппроксимация существенно упрощает установление факта деформации ОН-полосы и обеспечивает количественный критерий сдвига ее центра [10, 11]. Физический смысл сдвига центра ОН-полосы обсуждался нами ранее [17, 18].

Таким образом, совокупность экспериментальных результатов показывает, что дегазация и кристаллизация воды проявляется в изменении амплитуды деформационных (1630 см^{-1}) колебаний молекулы H_2O разнонаправленно. Уменьшение амплитуды деформационных колебаний при растворении в воде атмосферных газов может быть обусловлено увеличением доли газогидратных структурных комплексов, которые разрушаются при дегазации. Сравнение с результатами работы [6] показывает, что основной вклад в такие процессы, по-видимому, вносит кислород. Есть основание полагать, что более глубокая дегазация воды, а также ее насыщение кислородом позволят увеличить контраст наблюдаемого эффекта при использовании полосы деформационных колебаний как индикатора степени структурирования воды и оксигенации.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 09-02-01173, 08-02-00008, 10-02-90301-Вьет_a).

1. Eisenberg D., Kausman W. (Eds). *The Structure and Properties of Water* (Oxford: Oxford Univ., 1969); F. Franks (Ed.). *Water Science Reviews* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985).
2. Vallee P., Lafait J., Legrand L., Mentre P., Monod M.-O., Thomas Y., *Langmuir*, **21**, 2293 (2005).
3. Pashley R.M., Rzechowicz M., Pashley L.R., Francis M.J. *J. Phys. Chem. B*, **109** (3), 1231 (2005).
4. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **123**, 828 (2003).
5. Huang H.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., Ojamäe L., Lyubartsev A.P., Shin S., Pettersson L.G.M., Nilsson A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106** (36), 15214 (2009);
www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0904743106.
6. Ozeki S., Otsuka I. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20067 (2006).
 7. Otsuka I., Ozeki S. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1509 (2006).
 8. Wei X., Miranda P., Shen Y.R. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (8), 1554 (2001).
 9. Захаров С.Д., Иванов А.В., Вольф Е.Б., Данилов В.П., Мурина Т.М., Нгуен К.Т., Новиков Е.Г., Панасенко Н.А., Перов С.Н., Скопинов С.А., Тимофеев Ю.П. *Квантовая электроника*, **33** (2), 149 (2003).
 10. Першин С.М., Бункин А.Ф. *Оптика и спектроскопия*, **85** (2), 209 (1998).
 11. Бункин А.Ф., Першин С.М. Патент РФ № 98 103249 (1998).
 12. Крайский А.В., Мельник Н.Н. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 12, 26 (2005).
 13. Першин С.М., Бункин А.Ф., Лукьянченко В.А. *Квантовая электроника*, **40**, 1146 (2010).
 14. Leonard D.A., Caputo V., Hoge F. *Appl. Opt.*, **18** (11), 1732 (1979).
 15. Kawamoto T., Ochiai S., Kagi H. *J. Chem. Phys.*, **120** (13), 5867 (2004).
 16. Глушков С.М., Панчишин И.М., Фадеев В.В. *Квантовая электроника*, **16** (4), 843 (1989).
 17. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Suyazov N.V., Pershin S.M. *J. Raman Spectr.*, **31**, 857 (2000).
 18. Bunkin A.F., Pershin S.M. *Phys. Vibr.*, **10** (1), 51 (2002).