Сборник избранных трудов V Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине»

ОБНАРУЖЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ ЛЬДОПОДОБНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ОН ПОЛОСЕ ВОДЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 99 °С

 $(H_{\text{COMPARTS OF MALE AND A STREED A$

<u>(Нелинейный мир, т.7,№2, 79-90, 2009)</u>

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

¹Научный центр волновых исследований института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Вавилова, 38, 119991 Москва, Россия, <u>pershin@orc.ru</u>

АННОТАЦИЯ

Предложен и разработан новый метод анализа спектров комбинационного рассеяния (КР), позволяющий сушественно повысить чувствительность к обнаружению малых составляющих. Метод применён к анализу ОН полосы валентных колебаний Н₂О в жидкой воде при КР импульса (10 нс) второй гармоники Nd-YAG лазера. Спектры суммировались по выборке 100 импульсов. Впервые обнаружены стабильные спектральные компоненты 3220 см⁻¹ и 3420 см⁻¹, частоты которых отнесены к молекулярным ансамблям гексамерных и тетрамерных кластеров [1]. При увеличении температуры воде от 10 до 99 °С амплитуды компонент изменялись с противоположным знаком приращения. В основе метода лежит представление спектра в виде суммы медленно и быстро диспергирующих компонент. Медленно диспергирующая компонента вычисляется с помощью обобщённого среднего [2]. Обобщённое среднее выявляется путём сглаживания огибающей ОН полосы, измеренной экспериментально. Быстро диспергирующая часть спектра является результатом вычитания сглаженной огибающей из экспериментальной кривой. В работе изучена температурная эволюция спектра КР полосы ОН с применением разработанного подхода. Установлено, что медленно диспергурующая часть спектра отражает температурный сдвиг гравитационного центра OH полосы. Значение коэффициента сдвига K≈1 см⁻¹/град хорошо совпадает с экспериментальной величиной, измеренной ранее методом «взвешивания» ОН полосы [3]. Спектр быстро диспергирующей части имеет глубокий провал шириной около ~100 см⁻¹ на частоте 3340 см⁻¹ и доминирующие компоненты с частотами 3220 см⁻¹ и 3420 см⁻¹. Эти частоты соответствуют гексамерным (льдоподобным) и тетрамерным кластерам молекул воды [1], а также частоте (~3220 см⁻¹) экстремума ОН полосы льда [3]. Отсюда следует, что в воде существуют устойчивые, долгоживущие динамические молекулярные комплексы, которые проявляются в КР спектрах, несмотря на быстрое переключение (~100 фемтосекунд) водородной связи. Считается, что при нагреве воды после расплава происходит перестройка водородных связей и разрушение большеразмерных кластеров. Мы установили, что при повышении температуры воды от 10 до 99 °C характерные частоты обнаруженных компонент оставались прежними. При этом амплитуда льдоподобных кластеров уменьшалась, но оставалась надёжно детектируемой. Амплитуда второй компоненты (тетрамеров) увеличилась, ее спектр обогатился частотами димеров (~3600 см⁻¹) и тримеров (~3530 см⁻¹) [1]. Таким образом, впервые, насколько нам известно, экспериментально обосновано, что льдоподобные комплексы существуют в воде после расплава вплоть до температуры кипения. Нами доказательно сформулирована гипотеза, что обнаруженные спектральные компоненты ~3220 и ~3420 см⁻¹ отражают эволюцию отношения пара/орто спин-изомеров H₂O в воде, соответственно, отношение амплитуд которых перед испарением стремится к величине 1:3 равновесного значения в газе молекул. При этом в области $0^{-0}C$ это отношение стремится к величине 1:1, а после кристаллизации инвертируется до значения ~ (3:1).

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния в воде, огибающая ОН полосы, льдоподобные гексамерные комплексы молекул H₂O, орто-пара изомеры H₂O.

Известно, что в рамках смешанной, двухжидкостной модели воды предполагается существование в воде льдоподобных водородосвязанных молекулярных комплексов [1-3]. Недавно [4,5] было установлено, что уменьшение времени усреднения или интервала выборки вплоть до одного импульса (длительностью 10 нс) при регистрации КР спектра ОН полосы воды приводит к значительным флуктуациям огибающей полосы, проявляющимся в смещении ее центра на величину до ±50 см⁻¹. При этом, если сделать выборку спектров, центр которых смещён в низкочастотную область, то результирующая огибающая ОН полосы хорошо совпадала с контуром ОН полосы массивного льда [4]. Такое совпадение можно интерпретировать как существование льдоподобных комплексов в воде при комнатной температуре. Эти выводы получили недавно дополнительную поддержку в работе [6], авторам которой удалось зарегистрировать образование льда наноразмерной толщины на графитовой подложке при комнатной температуре.

Новый метод обобщенного среднего, разработанный ранее [7] и применённый к анализу КР спектров воды, показал его высокую чувствительность к выявлению спектральных особенностей в огибающей ОН полосы. Так, впервые было обнаружено [8], что огибающая ОН полосы содержит две устойчивые доминирующие компоненты ~3200 и ~3450 см⁻¹, частоты которых соответствуют гексамерным, льдоподобным, и тетрамерным молекулярным комплексам, измеренным в

молекулярных пучках [9]. Причем была выявлена высокая чувствительность этих компонент к процедуре приготовления воды перед анализом. Полученные данные подтверждали результаты других работ о существование в воде водородосвязанных молекулярных комплексов со структурой сетки подобной гексагональной структуре льда при комнатной температуре [4-6].

Однако оставалось неясным, как будет изменяться соотношение амплитуд этих компонент при изменении температуры воды. Очевидно, что повышение температуры должно сопровождаться разрушением крупноразмерных кластеров и увеличением числа малоразмерных кластеров. Тогда, если компонента ~3200 см⁻¹ отражает существование льдоподобных комплексов, то естественно ожидать уменьшение ее амплитуды одновременно с повышением амплитуды компоненты тетрамерных (~3450 см⁻¹) и других малоразмерных кластеров. Установление такой закономерности явилось целью данной работы.

Эксперимент проводился на установке, схема которой приведена на рис. 1.



Рис.1. Схема установки: (1) – лазер на Nd:YAG, (2) - алюминиевое зеркало с отверстием, (3) – фокусирующая линза. (4) – кювета с образцом, (5) – фокусирующая линза, (6) – нотч-фильтр, (7) – полихроматор MS 260i, (8) - усилитель Andor *i*Star (ICCD-3161),

- **(9)** ΠK

В качестве источника излучения в работе использовался лазер на Nd: YAG (1), работающий в импульсно-периодическом режиме с электрооптической модуляцией добротности резонатора. Модуляция добротности резонатора лазера осуществлялась затвором Поккельса и обеспечивала длительность импульса излучения $\tau = 10$ нс. Основное излучение преобразовывалось во вторую гармонику (532 нм) с помощью кристалла KDP. Энергия импульса второй гармоники лазера не превышала величину ~1 мДж, что соответствовало интенсивности пучка в фокальной области линзы порядка 1 ГВт/см⁻².

В эксперименте регистрировалось рассеянное назад излучение. Для регистрации КР спектров использовался полихроматор MS 260i компании Spectra Physics и стробируемый усилитель Andor iStar (ICCD-3161) с охлаждаемой ПЗС-матрицей. Спектральное разрешение спектрографа при типичной ширине входной щели 25 мкм составляло 0.2 нм (5.7 см⁻¹).

В качестве образца воды использовалась свежеприготовленная дистиллированная вода. Вода была помещена в кварцевую цилиндрическую кювету, которая размещалась в нагревательной печи. Температура воды измерялась прецизионным термометром с разрешением 0.1 °C. Измерения и запись КР спектров проводились в одинаковых условиях работы лазера и регистрирующей части. Спектры суммировались по 100 импульсам лазера, работающего с частотой повторения импульсов 2 Гц. Отклонения температуры воды в момент измерения не превышали ±0.2 °C в диапазоне вблизи комнатной температуры и увеличивались до ±0.4 °C при приближении к температуре кипения. После достижения температуры 99 °C напряжение на нагревателе уменьшалось дискретно, что позволило провести измерения спектра ОН полосы при охлаждении воды. Для ускорения охлаждения кюветы с водой при температурах, близких к комнатной и ниже, дополнительно включался вентилятор.

На рис.2 показана температурная эволюция ОН полосы воды на примере трёх спектров, которые были зарегистрированы в одинаковых условиях, но при разных температурах: 13, 45 и 99 $^{\circ}$ C. Из рисунка отчетливо видно, что повышение температуры воды от 13 °C (тонкая линия) до 99 °C (толстая линия) приводит к почти двукратному уменьшению амплитуды сигнала КР, которое сопровождается несимметричной деформацией контура полосы.

Анализ спектров проводился в рамках нового подхода, который обсуждался нами ранее [7, 8]. В соответствии с этим подходом представим экспериментальный спектр ($S_{3\kappa cn}$) в виде суммы двух слагаемых: S₁ и S_{ядро}

$$S_{\mathcal{HC}n} = (S_I + S_{\mathcal{H}opo}) \tag{1}$$



Рис.2. Температурная эволюция ОН полосы воды: тонкая линия – 13 ⁰С, точки – 45 ⁰С, утолщенная линия – 99 ⁰С.

Здесь пьедестал или ядро спектра, S_{ядро}, получается методом медианного сглаживания экспериментального спектра и отражает его часть с медленно меняющейся амплитудой. Тогда флуктуирующая часть спектра, S₁, вычисляется как разность

$$S_I = S_{\mathfrak{scn}} - S_{\mathfrak{sdpo}} \tag{2}.$$

При этом параметр сглаживания k (число точек на экспериментальном спектре) для вычисления огибающей пьедестала выбирается таким, чтобы разностный спектр удовлетворял условию

$$\operatorname{mean}(S_{I}) / \operatorname{std}(S_{I}) \le 10^{-3}, \tag{3}$$

где mean (S_l) – среднее значение спектра S_l , std (S_l) – стандартное отклонение от среднего значения спектра S_l .

Отсюда следует, что при оптимальном значении параметра сглаживания k достигается максимальное относительное отклонение экспериментальных точек в разностном спектре (2) от его среднего. Это условие позволяет выявить вклад характеристических компонент в модуляцию огибающей ОН полосы, который был менее заметен при больших значениях амплитуды.

Физический смысл такого представления и обоснование предложенного подхода к анализу экспериментальных данных можно изложить следующим образом. Сглаженный спектр ОН полосы воды фактически отражает функцию распределения ОН осцилляторов по частотам [1-3], время жизни которых определяется временем переключения водородной связи (~100 фемтосекунд) [1-3], что существенно меньше времени измерения спектра. Тогда за время длительности импульса лазера 10 нс, как в нашем случае, протон совершит $10^4 - 10^5$ перескоков между молекулами по линии водородной связи и обеспечит усреднение спектра по времени для неустойчивых комплексов. Эта часть спектра более всего удовлетворяет модели непрерывного распределения ОН осцилляторов по частотам [1-3] и удовлетворяет определению «обобщенного среднего» [7,8]. Принимая это во внимание, получим, что частота экстремума симметричной формы сглаженного спектра будет соответствовать значению гравитационного центра огибающей ОН полосы. Естественно ожидать, что смещение в высокочастотную область при повышении температуры, отражающее его средневзвешенное перераспределение частот ОН осцилляторов, будет происходить с коэффициентом ~ 1 см⁻¹град⁻¹, измеренного нами ранее [10]. Заметим также, что усреднение происходит не только по времени (длительность импульса и число импульсов при измерении спектра), но и по ансамблю молекул (~10⁻¹⁹), число молекул в котором определяется объемом перетяжки пучка в фокальной области линзы.

В данной работе мы использовали более общий подход [7], принципиальным отличием которого является отказ от каких-либо гипотез о характере изучаемого сигнала и случайного, флуктуационного процесса (гауссовский или негауссовский и пр.). Снятие этих предположений существенно расширяет класс задач и упрощает анализ экспериментальных результатов.

Так из уравнения (2) видно, что другая, разностная часть (S_1) спектра ОН полосы, будет иметь огибающую, промодулированную флуктуациями амплитуды ОН осцилляторов и шумами приемника. При этом, как показали наши предварительные результаты, флуктуации амплитуды ОН осцилляторов не является чисто случайными, а отражают наличие устойчивых структурных комплексов в воде с характеристическими частотами компонент в спектре КР. Эта часть спектра соответствует, так

называемой, модели смешанной воды, которая предполагает существование набора устойчивых водородосвязанных комплексов молекул в воде. Предполагается [1-3], что структурные формы этих комплексов находятся в динамическом равновесии при фиксированной температуре, когда часть их водородных связей разрушается и образовывается вновь с сохранением характеристической частоты ОН колебаний за время измерения.

На рис. 3 показан спектр ОН полосы воды при температуре 13 0 С (точки) и огибающая ОН полосы после его медианного сглаживания с параметром k = 20 (линия).



Рис.3. Спектр (квадраты) ОНполосы, накопленный за 100 импульсов лазера, и сглаженный спектр (линия) при температуре 13 ^оС

Из рисунка видно, что огибающая сглаженного спектра превышает значения амплитуды экспериментального спектра на крыльях, который имеет малый радиус изгиба контура. Это отличие приведет к появлению в разностном спектре (уравнение (2)) участков с отрицательными значениями амплитуды, которые являются следствием процедуры вычитания и не имеют реального физического смысла.

На рис. 4 представлены три огибающих спектра «обобщенного среднего», полученные после сглаживания экспериментальных спектров при температуре 13 (полые ромбики), 45 (треугольники) и 88 ⁰С (полые квадраты). Для удобства сравнения все огибающие нормированы на максимальное значение амплитуды. Видно, что повышение температуры приводит к смещению ОН полосы в сторону высоких частот.



Рис.4. Температурная эволюция сглаженного спектра ОНполосы: 13⁰С (полые ромбы), 45⁰С (сплошные треуголники) и 88 ⁰С (полые квадраты). Виден сдвиг в высокочастотную область.

Зависимость сдвига частоты максимума амплитуды сглаженного контура показана на рис. 5 при нагреве (треугольники) и охлаждении воды (полые треугольники). Измеренная зависимость сдвига хорошо аппроксимируется прямой, построенной по принципу наименьших квадратов

отклонения от экспериментальных данных. Как видно из рисунка наклон прямых при нагреве воды (1.09 см⁻¹град⁻¹, линия) и охлаждении (1.04 см⁻¹град⁻¹, пунктир) практически совпадает и согласуется, как предполагалось выше, с измеренным нами ранее значением этой константы [10, 11].

Рис. 6 иллюстрирует температурную эволюцию разностных спектров, полученных после вычитания из экспериментальных спектров сглаженных огибающих (см. рис. 4), вычисленных по изложенной выше методике. Спектры разнесены по оси ординат. Для удобства анализа на рисунке показаны три спектра воды при температуре 13, 50 и 99 0 С и разностный спектр КР массивного льда при температуре -5 0 С (толстая линия), который вычислялся по той же методике с использованием наших данных, опубликованных ранее [10]. Из рисунка отчетливо видно, что во всех разностных спектрах доминируют две спектральные компоненты 3220 см⁻¹ и 3450 см⁻¹. Первая из них соответствует гексамерным, льдоподобным молекулярным комплексам, а вторая – тетрамерным, соответственно. При этом амплитуды этих компонент изменяются с повышением температуры воды с противоположным знаком приращения – льдоподобная компонента уменьшается, а тетрамерная – увеличивается.

Действительно, в разностном спектре льда (толстая линия) компонента 3220 см⁻¹ является основной. Наличие этой компоненты в спектрах воды при температуре вплоть до кипения указывает на то, что в воде существуют в течение времени измерения гексамерные комплексы, структура сетки водородных связей которых подобна льду. Примечательно, что амплитуда компоненты льдоподобных комплексов уменьшается с повышением температуры, что указывает на ожидаемое разрушение большеразмерных кластеров воды. Напротив, амплитуда компоненты 3450 см⁻¹ увеличивается. Заметно также, что обе компоненты незначительно уширяются, причем несимметрично за счет высокочастотного крыла тетрамерной полосы. Этот факт, скорее всего, отражает увеличение числа малоразмерных кластеров, флуктуация числа которых (несимметричное уширение) увеличивается с повышением температуры.



Рис.5. Температурный сдвиг центра ОН-полосы с константой ~1.06 см⁻¹град⁻¹.



Рис.6. Температурная эволюция разностного спектра ОН полосы.

На рис. 7 представлена зависимость положения центров льдоподобной и тетрамерной полосы при изменении температуры. Видно, что разброс положения льдоподобной компоненты (3220 см^{-1}) существенно меньше, чем разброс центра компонненты 3450 см^{-1} . Этот факт можно интерпретировать как проявление стабильности льдоподобных структур в широком диапазоне изменения температуры, с одной стороны, а также как отражение увеличения флуктуации числа малоразмерных комплексов с более высокочастотными колебаниями ОН осцилляторов, типа димеров (~ 3601 см^{-1}) и тримеров (~ 3530 см^{-1}). На рис. 6 вклад димеров заметен в виде локального экстремума на спектрах при температуре воды 13 и 50 °C. Отметим, что колебания «перегрев-переохлаждение» гравитационного центра всей ОН полосы, наблюдавшиеся ранее при уменьшении длительности выборки (числа импульсов усреднения до 1-5) при постоянной температуре (19 °C) воды, фактически отражают динамику формирования устойчивого бимодального распределения ОН осцилляторов по частотам, наблюдаемого в данной работе при увеличении длительности выборки до 100 импульсов усреднения. При этом [4, 5] большой, ~35 секунд, по сравнению со временем переключения водородной связи (~ 10⁻¹² секунды), интервал колебаний мог быть обусловлен инерционными процессами, например, локальными флуктуациями плотности [1-3, 9].



Рис.7. Положение центров льдоподобной (внизу) и тетрамерной компоненты (вверху) в зависимости от температуры при нагреве (сплошные треугольники) и охлаждении (полые).

Таким образом, совокупность данных, установленная при анализе температурной эволюции экспериментальных спектров комбинационного рассеяния в воде, дает основание сделать заключение о существовании льдоподобных молекулярных комплексов в воде вплоть до кипения.

Этот вывод согласуется с результатами работы [12] по изучению воды методом неупругого рассеяния Х-пучков, в которой было обнаружено, что звук в воде может распространяться с двумя скоростями, нормальной, (~1500 м/с) и более чем удвоенной, (~3200 м/с). Существенно, что скорость 3200 м/с так называемого «быстрого звука» [12] совпадает с величиной скорости звука во льду Ih. Обнаруженный факт авторы интерпретировали как проявление флуктуации локальной плотности воды обусловленной перестройкой структуры сетки водородных связей.

Впервые, насколько нам известно, нам удалось установить, что коллективная микроскопическая динамика (образование и разрыв водородных связей) водородо-связанных льдоподобных структур в жидкой воде проявляется в виде устойчивой спектральной компоненты 3220 см⁻¹ валентной полосы ОН колебаний.

Принимая во внимание, что в воде существуют орто- и пара- спин-изомеры H₂O [13], естественно предположить, что пара-изомеры будут вовлечены в формирование льдоподобных структур, поскольку некоторая доля этих молекул не вращается в основном состоянии в отличие от орто-изомеров, которые вращаются всегда [14]. В соответствии с распределением Больцмана повышение температуры воды будет приводить к уменьшению населенности основного состояния (числа не вращающихся пара-изомеров) и, следовательно, к уменьшению амплитуды компоненты 3220 см⁻¹, что наблюдалось нами (см. рис.6). При этом визуальная оценка отношения амплитуд компонент 3220 см⁻¹ и 3450 см⁻¹ на рис.6 эволюционирует от \sim (3:1), для льда, к \sim (1:1), для воды после плавления (см. рис. 6), и к величине \sim (1:3), для воды перед ее фазовым переходом в пар. Последнее значение этого отношения коррелирует с известным пара/орто отношением изомеров H₂O в воздухе при комнатной температуре [14]. Отсюда следует, что отношение ~(1:1), которое достигалось бы в газе при температуре ~20 К [15], является неравновесным при температуре 286 К (13 °C) (рис.6). Корректность такого соотнесения концентрации орто- и пара- спинизомеров по КР спектрам воды ранее не обсуждалась и, несомненно, требует дополнительного изучения как факта существования устойчивых, но неравновесных по спиновым населенностям состояний. В поддержку такого изучения следует упомянуть, что нарушение равновесности по спиновым состояниям наблюдалась недавно в парах воды над ее поверхностью в виде квазипериодических колебаний поглощения на линиях орто- H_2O (3799 см⁻¹) и пара- H_2O (3801 см⁻¹) спин-изомеров [16]. Следует отметить, что подобный подход оказался плодотворным для изучения рельефа поверхности радарами в микроволновом диапазоне в условиях сильного шума [17].

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов РФФИ 07-02-12209, 08-02-00008, Программы РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и гранта Президента РФ поддержки ведущих научных школ РФ (№. NSh-8108.2006.2).

Литература

- For a review, Water A Comprehensive Treatise, Ed. F.Franks, Plenum, New York, 1972; The structure and Properties of Water, Ed. D.Eisenberg and W.Kausman, Oxford Univ., Oxford, 1969; Water Science Reviews, Ed. F.Franks, Cambridge University Press, 1985.
- 2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, 182 с.
- 3. Зацепина Г.Н., Физические свойства и структура воды, Изд. Московского Государственного Университета, Москва, 1998, 184 с.
- 4. Pershin S., Two Liquid Water, Physics of Wave Phenomena, 13(4), 192-208 (2005).
- 5. M.Pershin S., Harmonic oscillations of the concentration of H-bond in liquid water, Laser Physics, **16**(7), 1-7 (2006).
- 6. Linesh K.B., and Frenken J.W.M., Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature, Appl.Phys.Lett., **101** 036101 (2008).
- 7. Nigmatullin R.R., The statistics of the fractional moments: Is there any chance to read "quantitatively" any randomness? J. Signal Process. 86, 2529–2547 (2006).
- 8. Pershin S.M., Bunkin A.F., Lukyanchenko V.A., Nigmatullin R.R., Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments, Laser Phys. Lett., 4(11), 808-813 (2007).
- 9. Buck U. and Huisken F. Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters, Chem. Rev. 100, 3863-3890 (2000).
- Першин С.М., Бункин А.Ф. «Скачок» центра и ширины спектральной полосы КР валентных колебаний О-Н при фазовых переходах первого и второго рода в воде, Оптика и Спектр. 85(2) 209 (1998).
- 11. Бункин А.Ф., Першин С.М. Патент России, № 98 103249 (1998).
- 12. Ruocco G. and Sette F. The high-frequency dynamics of liquid water, J. Phys.: Condens. Matter 11, R259-R293 (1999).
- 13. Bunkin A.F., Nurmatov A.A., and Pershin S.M., Laser Phys. Lett., 16, 468 (2006).
- 14. Tikhonov V.I. and Volkov A.A., Science, 296, 2250 (2002).
- 15. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л., ЖЭТФ, **129**, 86-95 (2006).
- Morre D.J., Orczyk J., Hignite H., Kim C., Regular oscillatory behavior of aqueous solutions of salts related of effects on equilibrium dynamics of ortho/para hydrogen spin isomers of water, J. of Inorganic Biochemestry, 102(2), 260-267 (2008).
- 17. Першин С.М., Адикс Т.Г., Лукьянченко В.А., Нигматуллин Р.Р., Потапов А.А., Наблюдение спектральной компоненты льдоподобных комплексов в ОН полосе воды при температуре от 13 до 99 ⁰С, Нелинейный мир, т.7(2), 79-90, (2009).