

УДК 535.375.55

РОЛЬ РЕЗОНАНСОВ ФЕРМИ И ДАРЛИНГА–ДЕННИСОНА В ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДЫ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. И. В. Пластинин^{1, *}, С. А. Буриков^{1, 2}, С. А. Доленко², Т. А. Доленко^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына федерального государственного
образовательного учреждения высшего образования “Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: plastinin_ivan@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

В результате экспериментального исследования спектров комбинационного рассеяния воды и водно-этанольных растворов установлен существенный вклад резонансов Ферми и Дарлинг–Деннисона в формирование этих спектров. На основании анализа спектров с помощью оптимизационных алгоритмов рассчитаны константы взаимодействия W и вклады резонанса Ферми в спектры воды и водно-этанольных растворов при температуре 25°C.

DOI: 10.1134/S0367676519030177

ВВЕДЕНИЕ

Спектр комбинационного рассеяния (КР) жидкой воды достаточно сложен. Он состоит из множества колебательных полос разнообразной формы и интенсивности, различающейся на порядки. До сих пор не выяснены механизмы формирования спектра КР воды [1]. Отсутствует модель, адекватно описывающая взаимодействия в системах связанных молекул, а представления о колебательных резонансах молекул воды, в первую очередь о резонансах по типу Ферми и Дарлинг–Деннисона, неоднозначны и противоречивы.

Резонанс по типу Ферми представляет собой расщепление полос внутримолекулярных колебаний и перераспределение интенсивностей между компонентами дублета в результате снятия случайного вырождения [2, 3]. Наиболее часто встречается резонанс Ферми первого типа – резонанс основного тона одного колебания и обертона другого [3]. Кроме того, возможны резонансы, в которых участвуют обертоны и комбинационные частоты, – резонансы Дарлинг–Деннисона [4, 5]. В данной работе исследовались резонанс Ферми (РФ) между симметричным валентным колебанием и обертоном деформационного колебания групп ОН и резонанс Дарлинг–Деннисона (РДД) между первыми обертонами симметричных и асимметричных валентных колебаний групп ОН.

Роль РФ в воде и водных растворах до сих пор не выяснена. Среди исследователей имеются сторонники и противники вклада РФ в формирование спектров КР воды и водных растворов. Авторы [5–10] утверждают, что в результате РФ между обертоном деформационных колебаний $2\nu_2 \approx 3240 \text{ см}^{-1}$ и симметричными валентными колебаниями ν_1 молекул воды происходит перекачка интенсивности КР от колебаний ν_1 к колебаниям $2\nu_2$. Именно этой перекачкой энергии объясняется наличие интенсивной низкочастотной области в районе 3300 см^{-1} валентной полосы КР воды. Если авторы [11] утверждают, что РФ следует учитывать при объяснении природы валентной полосы КР воды, но его роль не слишком велика, то по расчетам с учетом асимметрии молекул воды авторов [12] вклад РФ в валентную полосу КР воды “неожиданно велик”. В то же время в [13, 14] доказывается, что РФ совершенно не оказывает никакого влияния на формирование валентной полосы КР воды.

Теоретические расчеты РДД в воде свидетельствуют о его существенном вкладе в формирование полосы $5900\text{--}7450 \text{ см}^{-1}$ спектра КР жидкой воды [5, 8, 9]. Тем не менее экспериментально роль РДД в формировании полосы $5900\text{--}7450 \text{ см}^{-1}$ практически не исследована.

Цель данной работы – исследование роли РФ и РДД в формировании спектров КР воды и водно-этанольных растворов и зависимости вклада резонансов в спектры от силы водородных связей в растворах.

РЕЗОНАНС ФЕРМИ

На рис. 1. приведена схема РФ. Здесь ν_1 – основной тон одного колебания, ν_2 – основной тон другого колебания, $2\nu_1$ – обертона первого колебания, Δ_0 – частотная расстройка при отсутствии резонанса, Δ – частотная расстройка при наличии резонанса.

Для полного описания внутримолекулярных резонансов необходим квантовомеханический подход [3]. Решая задачу о взаимодействии двух симметричных внутримолекулярных колебаний молекулы воды с близкими частотами методом теории возмущений [3, 15, 16], получаем выражение для энергий $E_{1,2}$ двух новых колебательных состояний:

$$E_{1,2} = \frac{E_a + E_b \pm \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4W_{ab}^2}}{2}, \quad (1)$$

где E_a и E_b – собственные значения невозмущенных колебательных состояний a и b молекулы, W_{ab} – оператор взаимодействия колебаний, $(E_a - E_b) = \Delta_0$ – естественное расщепление, определяющееся положением энергетических уровней при отсутствии резонанса. Уравнение (1) можно записать в виде:

$$E_{1,2} = \frac{E_a + E_b}{2} \pm (\Delta/2), \quad (2)$$

где $\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 + 4W_{ab}^2}$.

Здесь Δ – полное расщепление в результате резонанса, которое зависит как от матричного элемента взаимодействия двух состояний $W_{ab} = W$ (этот параметр называют константой взаимодействия), так и от значения Δ_0 . Таким образом, резонансный эффект полностью определяется величиной W , равной:

$$W = \frac{\sqrt{\Delta^2 - \Delta_0^2}}{2}. \quad (3)$$

Отношение интенсивностей компонентов ферми-дублета R равно [16]:

$$I_{\text{осн.т.}}/I_{\text{оберт.}} = I_1/I_2 = (\Delta + \Delta_0)/(\Delta - \Delta_0) = R, \quad (4)$$

где $I_{\text{осн.т.}}$ – интенсивность компонента, соответствующего основному тону колебания, $I_{\text{оберт.}}$ – интенсивность компонента, соответствующего обертоному.

Для жидкой воды в настоящее время не существует точных методов вычисления частот дефор-

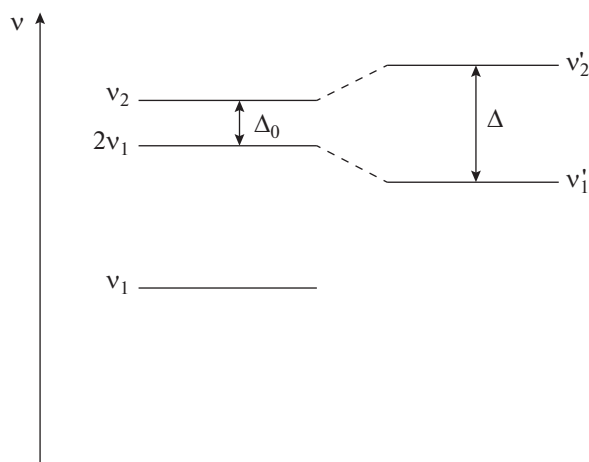


Рис. 1. Схема резонанса Ферми.

мационных и валентных колебаний при наличии и отсутствии резонансного взаимодействия.

РЕЗОНАНС ДАРЛИНГА–ДЕННИСОНА

РДД в воде обусловлен возможным взаимодействием обертонов симметричного ($2 \cdot 3330 \text{ см}^{-1}$) и асимметричного ($2 \cdot 3430 \text{ см}^{-1}$) валентных колебаний групп ОН. В полосу обертонов ($5900\text{--}7450 \text{ см}^{-1}$) могут давать вклад третий обертона деформационного колебания ($4 \cdot 1650 \text{ см}^{-1}$), а также комбинация обертона деформационного колебания и симметричного валентного колебания ($2 \cdot 1650 + 3330 \text{ см}^{-1}$) – в дальнейшем комбинационное колебание. Все они могут быть одной симметрии, поэтому могут “возмущать” друг друга.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объектов исследования были выбраны вода и водно-этанольные растворы с содержанием этанола 20 и 70 об. %. Исследования многих авторов [17, 18] показали, что водородные связи в растворе с содержанием 20 об. % этанола гораздо сильнее, чем в воде и, тем более, чем в растворе с 70 об. % этанола.

Для приготовления образцов использована деионизованная бидистиллированная вода (электрическая проводимость $0.1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$), 99.9% D₂O (DeuteroGmbH) и 95% этиловый спирт (ОАО “Медхимпром”).

Возбуждение сигнала КР осуществлялось излучением аргонового лазера (длина волны 488 нм; мощность в линии 350 мВт) для регистрации в области $200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ и диодного лазера (401 нм, 250 мВт) для регистрации в области $5500\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$. Система регистрации включала в себя монохроматор (Acton, решетка $900 \text{ штр} \cdot \text{мм}^{-1}$, фокусное расстояние 500 мм) и CCD-камеру (JobinYvon,

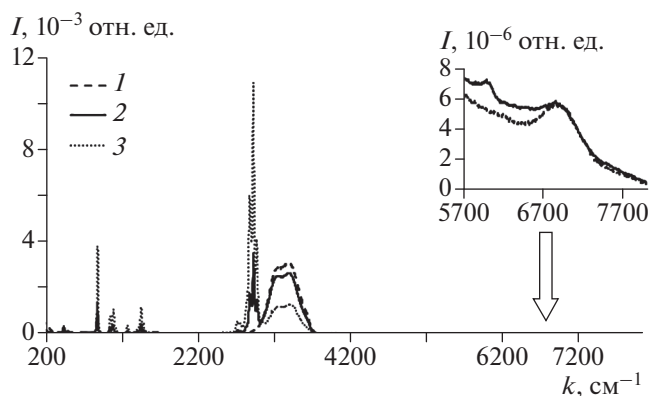


Рис. 2. Поляризованные спектры КР воды (1) и водно-этанольных растворов с содержанием этанола 20 (2) и 70 (3) об. % при температуре 25°C; k – волновое число.

модель Synapse BIUV). Практическое спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} в области $2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ и 25 см^{-1} в области $5500\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$. Температура образцов контролировалась системой термостабилизации с погрешностью не более 0.2°C .

Так как в РФ и РДД участвуют колебания только одной и той же симметрии, в эксперименте регистрировались поляризованные (I_{pol}) и деполяризованные (I_{dep}) спектры КР воды и растворов. Затем рассчитывались изотропные и анизотропные спектры, в которых симметричные и асимметричные колебания разделены:

$$I_{iso} = I_{pol} - 4/3 I_{dep}, \quad I_{aniso} = 4/3 I_{dep}. \quad (5)$$

На рис. 2 представлены экспериментальные поляризованные спектры КР воды и водно-этанольных растворов при температуре 25°C. В области $500\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ находятся колебательные полосы этанола, полоса с максимумом в районе 1630 см^{-1} является деформационной полосой воды, полосы в диапазоне $2600\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями групп СН этанола, в диапазоне $2900\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$ – валентными колебаниями ОН-групп. В области $5900\text{--}7450 \text{ см}^{-1}$ находится полоса обертонов, обусловленная, в том числе, предположительно РДД.

ВКЛАД РФ В ФОРМИРОВАНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ПОЛОС ГРУПП ОН

Для определения константы взаимодействия РФ, характеризующей его эффективность, необходимо найти значения частотных расстройок Δ_0 и Δ (формула (3)) между невозмущенными и возмущенными колебательными уровнями.

Частоты невозмущенных колебаний определяли методом, предложенным авторами ранее [16]. Моделировалась среда, в которой создавались

“изолированные” группы ОН – растворы H_2O в D_2O с малой концентрацией H_2O ($\approx 7\%$). Изотропная и анизотропная валентные полосы ОН-групп такого раствора совпадают из-за исчезновения различий между симметричными и асимметричными валентными О–Н-колебаниями, а их частота соответствует частоте невозмущенных колебаний ОН-групп и оказалась равной $3433 \pm 3 \text{ см}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с полученным ранее (3434 см^{-1}) [16].

Частота деформационных колебаний НОН равна $1650 \pm 3 \text{ см}^{-1}$. Однако частота обертона для ОН-групп не равна точно удвоенной частоте основного тона ввиду ангармоничности колебаний. С учетом поправки на ангармонизм колебаний ОН-осцилляторов для частоты деформационных колебаний (17.04 см^{-1} [19]) невозмущенная частота обертона деформационного колебания равна $3283 \pm 6 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, расстройка Δ_0 между невозмущенными колебательными уровнями равна $\Delta_0 = 3433 - 3283 = 150 \text{ см}^{-1}$.

Частоты возмущенных колебаний при наличии РФ определяли из экспериментально полученных валентных полос ОН-групп воды и водно-этанольных растворов (рис. 2). Проводилось разложение изотропных валентных полос на компоненты с помощью эволюционного поиска решения и метода обобщенного понижающего градиента, реализованных в надстройке “Поиск решения” Microsoft Excel [20]. Применение таких мощных оптимизационных методов не требует наличия априорной модели колебательных процессов, чем обеспечивает уменьшение неоднозначности решения этой некорректно поставленной обратной задачи [21]. Было получено, что валентные полосы ОН-групп всех исследуемых образцов с хорошей точностью описываются четырьмя компонентами гауссовой формы (рис. 3а, табл. 1). Исходя из существующих модельных представлений о структуре воды [1, 6, 7, 15, 16], можно предположить, что изотропная валентная полоса состоит из обертона деформационных колебаний с симметрией C_{2v} (компонента 3), симметричных валентных колебаний с симметрией C_{2v} (компонента 4) и симметричных валентных колебаний молекул с другой симметрией C_s , не участвующих в РФ (компонента 1). Кроме того, в спектре присутствуют колебания слабосвязанных молекул с симметрией C_{2v} (компонента 2), проявляющиеся в районе 3645 см^{-1} . Они не участвуют в резонансе, так как их частоты слишком далеки от частоты обертона деформационных колебаний.

Таким образом, из физических соображений две составляющие изотропной валентной полосы ОН-групп – компоненты 3 и 4 – можно интер-

претировать как ферми-дублет. Тогда можно найти расстройку Δ между возмущенными колебательными уровнями. Так, для воды она равна: $\Delta = 3422 - 3214 = 208 \text{ см}^{-1}$.

С учетом полученных расстроек Δ_0 и Δ по формулам (3) и (4) рассчитываются константа взаимодействия РФ и отношение интенсивностей ферми-дублета, затем – вклад РФ в интенсивность валентной полосы в %. Результаты расчетов для всех образцов приведены в табл. 1.

На основании полученных результатов можно утверждать.

1) Вклад РФ в спектр КР воды и водно-этанольных растворов достаточно велик, и его следует учитывать при объяснении механизмов формирования спектров КР.

2) РФ зависит от силы водородных связей в образце. Эффективность РФ увеличивается в ряду: раствор с 70 об. % этанола < вода < раствор с 20 об. % этанола. Это объясняется силой водородных связей в образцах. Более прочные водородные связи “смещают” частоты симметричных валентных колебаний в низкочастотную область и “сближают” их с обертоном деформационных колебаний: вклад РФ в формирование полосы увеличивается (20% раствор). В 70% растворе со слабыми водородными связями частота симметричных валентных колебаний смещается в высокочастотную область и “отдаляется” от положения обертона деформационных колебаний. W и вклад РФ в формирование спектра уменьшаются по сравнению с чистой водой и с 20% раствором.

ВКЛАД РДД В ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРА КР ОН-ГРУПП

Полученные изотропные полосы КР воды и водно-этанольного раствора с содержанием этанола 20 об. % в области $5900\text{--}7450 \text{ см}^{-1}$ были разложены на четыре составляющие гауссовой формы (рис. 3б). К сожалению, качество полосы $5900\text{--}7450 \text{ см}^{-1}$ раствора с 70 об. % этанола не позволило извлечь из нее полезную информацию. Положения полученных компонент 1, 2, 3, 4 соответствуют третьему обертому деформационного колебания $4\nu_{\text{деф}}$, комбинации обертона деформационного колебания и симметричного валентного колебания ($2\nu_{\text{деф}} + \nu_{\text{сим}}$), обертому сим-

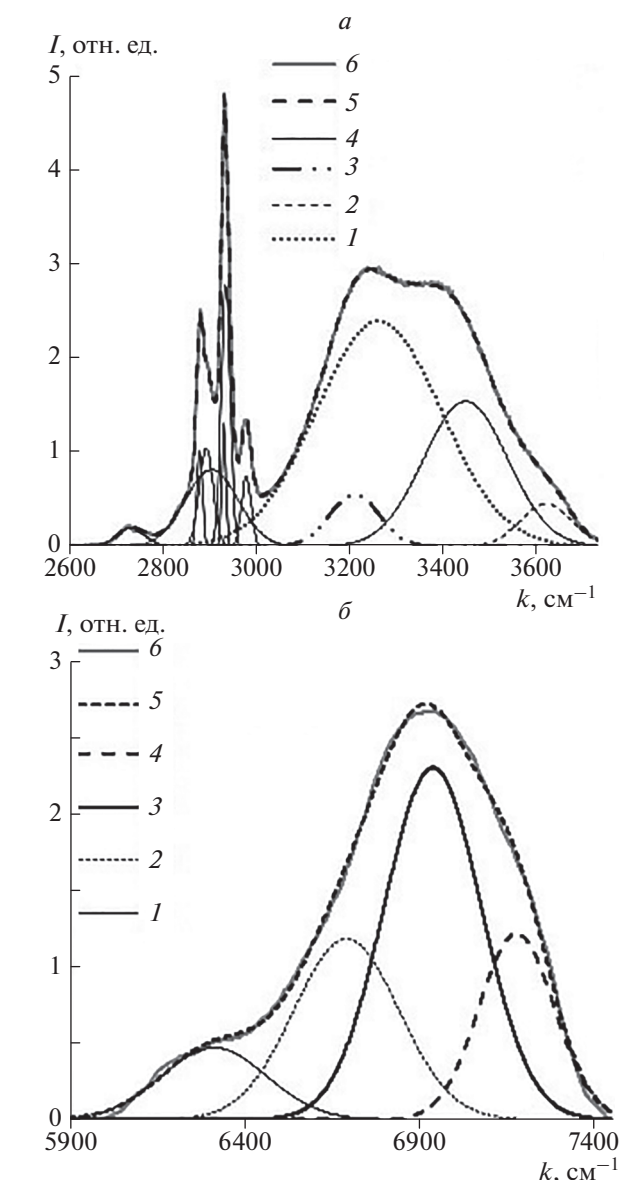


Рис. 3. Разложение валентной полосы (а) и полосы обертонов (б) колебаний ОН-групп водно-этанольного раствора (20 об. % этанола) на контуры гауссовой формы. 1, 2, 3, 4 – компоненты, 5 – сумма компонент, 6 – исходный спектр.

метричного валентного колебания ($2\nu_{\text{сим}}$) и обертому асимметричного валентного колебания ($2\nu_{\text{асим}}$), соответственно.

Таблица 1. Параметры РФ в воде и водно-этанольных растворах

Образец	Положение компонент разложения, см^{-1}				$\Delta_0, \text{см}^{-1}$	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$W, \text{см}^{-1}$	Вклад, %
	1	2	3	4				
Вода	3217 ± 3	3618 ± 3	3210 ± 3	3410 ± 3	150 ± 4	200 ± 6	66 ± 4	14 ± 1
20% этанола	3263 ± 3	3621 ± 3	3211 ± 3	3449 ± 3	150 ± 4	238 ± 6	92 ± 5	23 ± 2
70% этанола	3021 ± 3	3634 ± 3	3230 ± 3	3423 ± 3	150 ± 4	193 ± 6	61 ± 4	12 ± 1

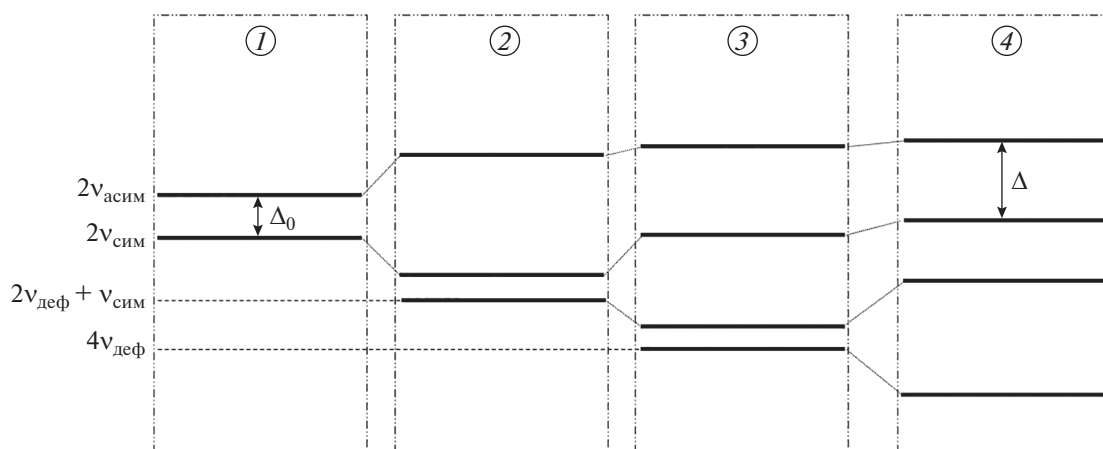


Рис. 4. Схема взаимодействия обертонов колебаний ОН-групп.

Можно предложить следующую модель РДД в результате взаимодействия полученных 4 компонент (рис. 4). Взаимодействуя между собой, уровни первых обертонов валентных ОН-колебаний смещаются в противоположные стороны, частотная расстройка между ними увеличивается. В результате двух резонансов по типу Ферми: между комбинационным колебанием и каждым из обертонов валентных, — уровни обертонов валентных колебаний смещаются вверх (чем выше уровень, тем на меньшую величину он смещается), а комбинационного — вниз. В результате трех резонансов по типу Ферми между каждым из верхних трех колебательных состояний и нижним (рис. 4) верхние три уровня смещаются наверх, а четвертый — вниз. Таким образом, в рамках данной модели можно сделать вывод, что только наличие РДД приводит к увеличению частотной расстройки между обертонами валентных колебаний, тогда как рассмотренные резонансы по типу Ферми приводят к ее уменьшению (рис. 4).

Частотная расстройка Δ_0 при наличии РДД определялась как разность положений центров масс обертонов невозмущенных симметричных и асимметричных валентных полос — удвоенных положений центров масс изотропной и анизотропной валентных полос. Для расчетов использовали положение центров масс, так как все симметричные валентные колебания ОН-групп дают вклад только в изотропную полосу, а асимметричные — только в анизотропную. С использованием полученных при разложении полосы $5900\text{--}7450\text{ см}^{-1}$ составляющих была рассчитана частотная расстройка Δ между обертонами возмущенных симметричных и асимметричных валентных колебаний.

Оказалось, что $\Delta - \Delta_0$ при температуре 25°C для воды 45 см^{-1} , а для 20%-го раствора этанола — 80 см^{-1} , т.е. полоса уширилась. Таким образом,

РДД вносит определенный вклад в интенсивность спектральной полосы $5900\text{--}7450\text{ см}^{-1}$ воды и водно-этанольных растворов. Причем, чем сильнее водородные связи в растворе (раствор с 20 об. % этанола), тем больше вклад РДД в указанную полосу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование роли РФ и РДД в формировании валентных полос и полосы $5900\text{--}7450\text{ см}^{-1}$ ОН-групп спектров КР воды и водно-этанольных растворов с содержанием этанола 20 и 70 об. % при температуре 25°C .

На основании анализа валентных полос ОН-групп с помощью оптимизационных алгоритмов получены количественные оценки вклада РФ в эти полосы: 14% для воды, 23% для водно-этанольных растворов с содержанием этанола 20 об. %, 12% для водно-этанольных растворов с содержанием этанола 70 об. %. Таким образом, установлено, что вклад РФ в спектр КР воды и водно-этанольных растворов достаточно велик и его следует учитывать при объяснении механизмов формирования спектров КР. РФ зависит от силы водородных связей в образце: чем сильнее водородные связи в растворе, тем больше РФ.

Анализ спектральной полосы $5900\text{--}7450\text{ см}^{-1}$ воды и водно-этанольных растворов с содержанием 20 об. % этанола показал, что РДД вносит определенный вклад в интенсивность этой полосы. Чем сильнее водородные связи в растворе, тем больше вклад РДД в указанную полосу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-11-00579).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaplin M.* Water Structure and Science http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html, 2016.
2. *Fermi E.* // *Z. Phys.* 1931. V. 71. № 2. P. 250.
3. *Луцица М.П., Яремко А.М.* Резонанс Ферми. Киев: Наукова Думка, 1984. 261 с.
4. *Darling B.T., Dennison D.M.* // *Phys. Rev.* 1940. V. 57. P. 128.
5. *Громова О.В.* Спектроскопия высокого разрешения серосодержащих молекул типа XY₂. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Томский гос. ун-т, Томск, 2010.
6. *Sokolowska A., Kecki Z.* // *J. Raman Spectrosc.* 1986. V. 17. P. 29.
7. *Sokolowska A.* // *J. of Raman Spectros.* 1987. V. 18. P. 513.
8. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 3691.
9. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 234114.
10. *Буков А.Д., Калинин К.В.* // *Opt. and Spectros.* 2011. V. 111. № 3. P. 367.
11. *Smith D.F., Overend J.* // *Spectrochim. Acta.* 1992. 28A. P. 471.
12. *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // *Spectrochim. Acta. Part A.* 2002. V. 58. P. 519.
13. *Griguere P.A.* // *J. Raman Spectros.* 1984. V. 15. № 5. P. 354.
14. *Belch A., Rice S.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. № 8. P. 4817.
15. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. 647 с.
16. *Буриков С.А., Доленко Т.А., Карнов Д.М.* // *Опт. и спектрос.* 2010. Т. 109. № 2. С. 306.
17. *Onori G., Santucci A.* // *J. Mol. Liq.* 1996. V. 69. P. 161.
18. *Dolenko T.A., Burikov S.A., Dolenko S.A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. № 44. P. 10806.
19. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
20. Excel Solver, Optimization Software, Monte Carlo Simulation, Data Mining – Frontline Systems. <http://www.solver.com/>.
21. *Burikov S., Dolenko S., Dolenko T. et al.* // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. № 6. P. 739.