

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СПЕКТР ВОДЫ КАК ОТКЛИК ДИНАМИКИ ПРОТОНОВ

В. Г. Артёмов

*Проведен анализ широкополосных спектров обычной воды, тяжелой воды и льда в терминах динамической проводимости. Показано, что спектр ниже  $10^{15}$  Гц удовлетворяет правилу сумм для силы осцилляторов и связан с динамикой протонной/дейтронной подсистемы в квази-решетке малоподвижных атомов кислорода. Дебаевская релаксация и ОН полоса представляется результатом одного и того же механизма – движения протона в гармоническом потенциале, усредненного за различные времена наблюдения.*

**Ключевые слова:** вода, лед, диэлектрический спектр, протонная проводимость, правило сумм.

Диэлектрические спектры воды и льда доступны для обобщения в беспрецедентно широком диапазоне частот  $10^{-3} - 10^{22}$  Гц [1–3]. Природа инфракрасных (ИК) спектров воды, занимающих центральную часть частотного диапазона и включающих молекулярный резонансный отклик, многократно обсуждалась с точки зрения динамики цельных молекул  $H_2O$  с большим временем жизни ( $\sim 11$  пс), связанных водородной связью [4–6]. Подавляющее число попыток интерпретации ИК отклика базируется на переносе знаний о движениях молекул  $H_2O$  в газовой фазе на жидкость. Эти исследования продолжаются, в том числе с привлечением различных методов компьютерного моделирования [7, 8]. Общий вывод, однако, состоит в том, что на сегодняшний день не существует единого мнения в интерпретации ИК-спектра, а вопрос о динамической структуре воды и льда по-прежнему остается открытым [9].

В настоящей работе мы анализируем спектры воды, льда и тяжелой воды в диапазоне частот  $10^8 - 10^{15}$  Гц с использованием частичного правила сумм для силы осцилляторов. В расчет принимается предложенная ранее модель воды [10], подразумевающая высокую (около 1%) концентрацию несвязанных зарядов, предположительно в форме

ионных “дефектов”  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . На феноменологическом уровне в настоящей работе миграция квазинезависимых протонов рассматривается на фоне малоподвижной подсистемы из тяжелых атомов кислорода в противовес общепринятой модели цельных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с водородными связями.

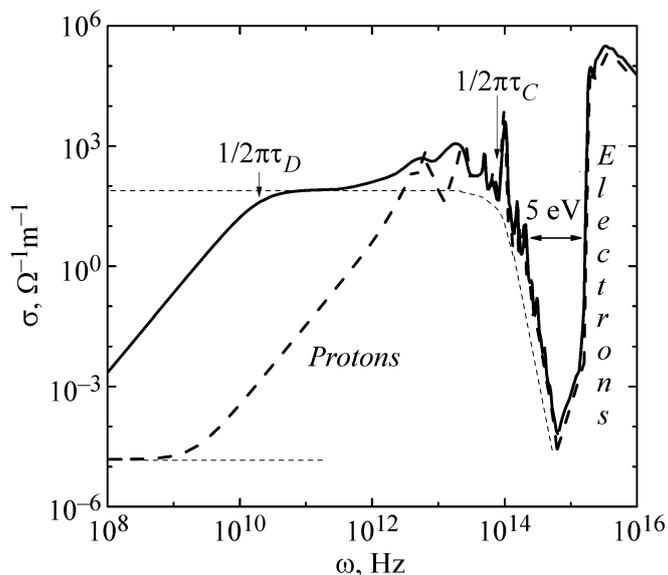


Рис. 1: Спектры динамической проводимости жидкой воды (сплошная линия) при 298 K и льда (пунктирная линия) при 266 K в диапазоне  $10^8 - 10^{16}$  Гц. Пересчет по данным из [3, 11–18]. Надоптический (по частоте) вклад сформирован электронной подсистемой, дооптический – протонной (см. текст).

Спектры динамической проводимости воды и льда, приведенные на рис. 1, получены пересчетом экспериментальных данных различных авторов [3, 11–18] с использованием соотношений Крамерса–Кронига и известных связей между диэлектрическими параметрами:  $\varepsilon' = n^2 - \kappa^2$ ,  $\varepsilon'' = 2n\kappa$ ,  $\alpha = 2\kappa\omega/c$ ,  $\sigma = \alpha\varepsilon_0 n$ , где  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и  $n$ ,  $\kappa$  – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости и показателя преломления, соответственно,  $c$  – скорость света,  $\sigma = \varepsilon_0\varepsilon''\omega$  – динамическая проводимость,  $\alpha$  – поглощение. Особенностью спектров является наличие окна прозрачности в оптической области частот – минимума  $\sigma(\omega)$ . Надоптический (по частоте) вклад электронной подсистемы оказывается отделенным энергетической щелью порядка 5 эВ от дооптического спектра, ограниченного слева частотой дебаевской релаксации  $1/\tau_D$ , а справа частотой  $1/\tau_C$ , соответствующей фундаментальному краю поглощения.

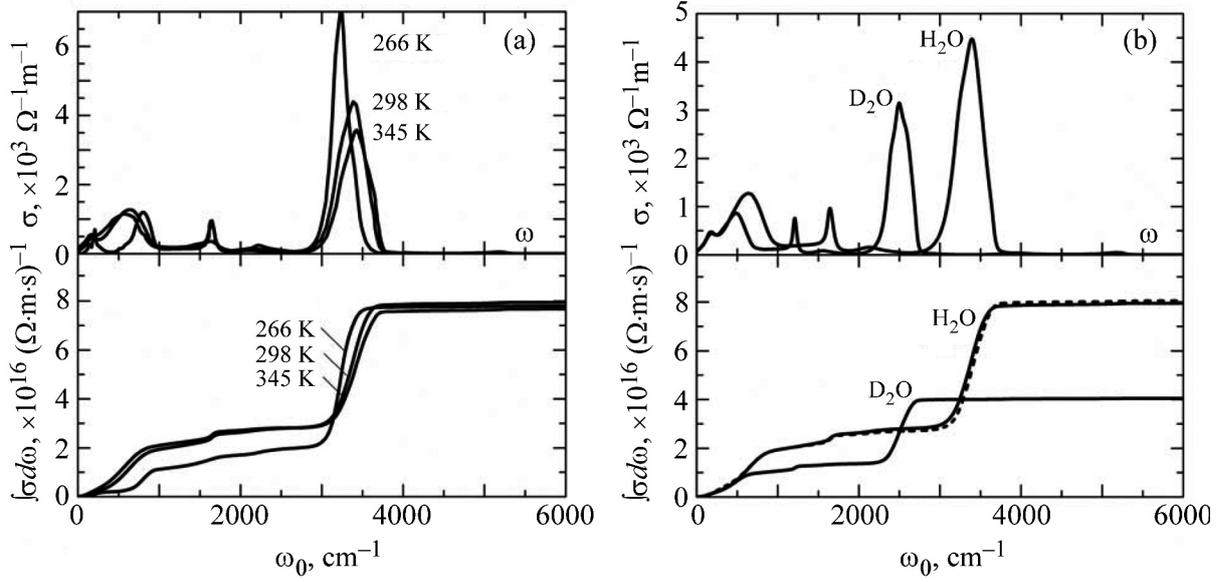


Рис. 2: Спектры динамической проводимости в ИК диапазоне, рассчитанные по данным [24–26] (верхние панели) и соответствующие им частичные интегралы (2) в зависимости от частоты обрезания  $\omega_0$  (нижние панели) для: (а) воды и льда при различных температурах; (б) обычной воды ( $H_2O$ ) и тяжелой воды ( $D_2O$ ) при комнатной температуре. Пунктир – перенормированный спектр  $D_2O$  (см. в тексте).

В нормальном масштабе дооптический спектр представлен в основном его ИК частью в виде нескольких хорошо разрешенных линий (рис. 2). Резонансные пики (см. рис. 1) находятся на “пьедестале”, сформированном низкочастотными релаксациями дебаевского типа, наблюдаемыми ниже 1 ТГц, однако их интегральный вклад в спектр составляет менее 1%. Характерно, что положение и интенсивность осцилляторных ИК линий практически не меняется при переходе вода–лед, в то время как релаксационная часть спектра и dc проводимость претерпевают существенные изменения [19].

Анализ всех колебательных мод в веществе возможен с использованием правила сумм для силы осцилляторов (*f sum rule*)  $\sum f_i = N$ , где  $N$  – полное количество частиц в единице объема вещества [20]. Применительно к спектру проводимости правило сумм включает все диссипативные процессы на всех частотах от 0 до  $\infty$  и имеет вид:

$$\int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi N q^2}{2 m^*} = \frac{\omega_p^2}{8}, \quad (1)$$

где  $\sigma(\omega) = \varepsilon''(\omega)\varepsilon_0\omega$  [Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>] – динамическая проводимость,  $N$  [м<sup>-3</sup>] – полная концентрация носителей (электронов и атомов), с эффективными массой  $m^*$  [кг] и зарядом  $q$

[Кл]. Величина  $\omega_p^2 = 4\pi Nq^2/m$  – квадрат плазменной частоты. Уравнение (1) означает, что интеграл частотной зависимости динамической проводимости – величина постоянная, от температуры не зависит и пропорционален только концентрации зарядов в единице объема вещества, а величина  $\sigma(\omega)$  всегда стремится к нулю при  $\omega \rightarrow \infty$ .

Благодаря упомянутой выше щели проводимости в оптическом диапазоне, в предположении аддитивности вкладов от электронной и атомной подсистем, правило (1) может быть применено в ограниченном интервале частот. Учитывая существенную разницу в массах атомов водорода  $m_p$  и кислорода  $m_O$ , эффективная масса  $m^* = m_p m_O / (m_p + m_O)$  близка к массе протона  $m^* \approx m_p$ . Это означает, что тяжелые малоподвижные атомы кислорода могут не учитываться в спектре проводимости, и формула (1) для концентрации всех протонов в системе принимает вид:

$$N_p = \frac{2 m_p}{\pi q_p^2} \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega) d\omega, \quad (2)$$

где  $q_p$  – эффективный заряд протона.

На рис. 2 ИК-спектры динамической проводимости  $\sigma(\omega)$  воды приведены наряду с частичными интегралами  $S = \int \sigma d\omega$  в зависимости от верхней частоты интегрирования  $\omega_0$ . Благодаря трем основным линиям в исходном спектре, кривые интегралов имеют соответствующее число изломов и плато. Два нижних плато для воды совпадают, а для льда имеют значения в 1.6 раз ниже. Верхнее плато как для воды, так и для льда (см. рис. 2(а)), не зависит от температуры и из (2) дает значение  $N_p$ , близкое к полному числу протонов в единице объема  $N_p^{\text{total}} = 2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} N_A / M_{\text{H}_2\text{O}} \approx 6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ , где  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  – плотность и молекулярная масса воды, соответственно. Двукратное несовпадение  $N_p$  и  $N_p^{\text{total}}$  связано с эффективным зарядом протона  $q_p$ , который для соблюдения равенства должен быть равен 0.71, что приблизительно совпадает с величиной 0.73, найденной из *ab initio* расчетов [21]. Таким образом, частичное правило сумм (2) выполняется для воды и льда.

На рис. 2(б) спектры динамической проводимости  $\sigma(\omega)$  и интегралы  $S$  сравниваются для обычной  $\text{H}_2\text{O}$  и тяжелой  $\text{D}_2\text{O}$  воды. Спектр  $S(\omega)$  для  $\text{D}_2\text{O}$  смещен по частоте в  $k_1 = \omega_{\text{H}_2\text{O}} / \omega_{\text{D}_2\text{O}} = 1.36$  и интенсивнее в  $k_2 = m_d / m_p = 2$  раза по сравнению со спектром  $\text{H}_2\text{O}$ . Учет скейлинговых констант  $k_1$  и  $k_2$  по обеим осям переводит спектр  $\text{D}_2\text{O}$  в спектр  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2(б), пунктирная линия). Таким образом, ИК-спектры обычной и тяжелой воды связаны с динамикой протонов/дейтронов и масштабируются с поправкой на массу. Таким образом, частичное правило сумм (2) в дооптическом диапазоне

частот ( $\omega_0 < 180$  ТГц) выполняется также и для тяжелой воды. Результаты применения правила (2) к спектрам воды, льда и тяжелой воды сведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения (2) для воды, льда и тяжелой воды

|  | H <sub>2</sub> O |      |      | D <sub>2</sub> O |
|--|------------------|------|------|------------------|
| $T, \text{ К}$   | 266              | 298  | 345  | 298              |
| $m_p, m_d, \times 10^{-27} \text{ кг}$                             | 1.67             |      |      | 3.34             |
| $\omega_0, \text{ ТГц}$  | 180              |      |      |                  |
| $q^*, \times 10^{-19} \text{ Кл}$                                  | 1.1              |      |      |                  |
| $S, \times 10^{16} (\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{с})^{-1}$ | 7.82             | 8.01 | 7.68 | 4.05             |
| $N_{p/d}, \times 10^{-27} \text{ м}^{-3}$                          | 3.25             | 3.33 | 3.19 | 3.36             |

Для феноменологического описания спектров рассмотрим ансамбль из протонов в квазирешетке неподвижных атомов кислорода. В контексте данного рассмотрения вода и лёд представляют собой типичный суперионный проводник, уравнение движения протонов в котором в одночастичном случае имеет вид (см., напр., [22, 23]):

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 \int_0^t \dot{x}(t')M(t-t')dt' = -qE_0 \exp(-i\omega t), \quad (3)$$

где  $\omega_0$  – характеристическая частота колебательной моды,  $\gamma = 1/\tau$  – константа затухания,  $M$  – функция памяти,  $E_0$  – амплитуда внешнего поля.

В нашей модели, опираясь на данные работы [10], мы полагаем, что протоны имеют две базовые степени свободы (рис. 3): 1) осцилляции в гармоническом потенциале с периодом  $r_{O-O} \sim 2 \text{ \AA}$  (колебания вдоль линии, соединяющей два атома кислорода); 2) вязкая релаксация протонов в составе ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , окруженных гидратной оболочкой, в кулоновском потенциале друг друга с периодом  $r_{i-i} \sim 15 \text{ \AA}$  [10] (релаксация в поле центральной силы). Третья степень свободы, связанная со случайными блужданиями поверх потенциала, и приводящая к низкочастотной dc проводимости здесь не рассматривается, как не дающая существенного вклада в интегральный спектр проводимости.

В описанных процессах протон участвует с различной эффективной массой  $m^*$ . В первом случае протон “голый” с  $m_1^* = m_p$ , во втором выступает в виде иона ( $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^-$ ) и трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из первой гидратной оболочки с  $m_2^* \approx 4 \cdot 18 \cdot m_p$ . В зависимости от частоты зондирования, время нахождения в квазисвободном состоянии

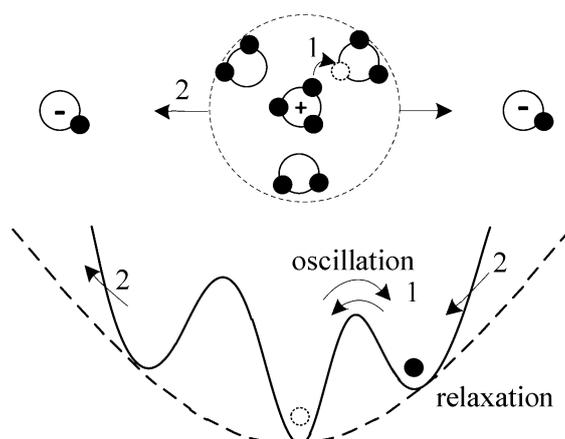


Рис. 3: Схематическое изображение способов миграции протона в воде: 1 – осцилляции; 2 – релаксация в потенциале окружения. Сплошная линия – гармонический потенциал, созданный ближайшим окружением, пунктирная парабола – эффективный потенциал, созданный ионной атмосферой. Плюсом и минусом обозначены ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , соответственно. Пунктирная окружность – гидратная оболочка иона. Черные сплошные круги – протоны.

$\tau_0 = r \cdot m^{*1/2}/(kT)^{1/2}$ , где  $r$  – пространственный период потенциала ( $r_{i-i}$  или  $r_{O-O}$ ),  $m^*$  – эффективная масса протона ( $m_1^*$  или  $m_2^*$ ), имеет два характерных значения  $\tau_C \sim 10^{-14}$  с и  $\tau_D \sim 10^{-11}$  с. Первое совпадает с частотой ОН полосы в ИК-спектре, второе с частотой дебаевской релаксации (см. рис. 1). В случае, если частота зондирующего поля больше  $1/(2\pi\tau_0)$ , протоны будут вести себя как гармонический осциллятор и решением уравнения (3) для  $\sigma = N_p q_p \dot{x}/E_0$  будет:

$$\sigma(\omega) = \frac{N_p q^2}{m^*} \frac{1}{\gamma - i\omega + \omega_0^2 \bar{M}(\omega)}, \quad (4)$$

где  $\bar{M}(\omega)$  – фурье-образ функции  $M(\omega)$ ; в противном случае, отклик будет релаксационным:

$$\sigma(\omega) = \frac{N_p q^2}{m^*} \frac{1}{\gamma - i\omega}. \quad (5)$$

Таким образом, из анализа широкополосного спектра проводимости воды можно сделать следующие выводы. Дооптический спектр проводимости обычной воды, тяжелой воды и льда удовлетворяет правилу сумм для силы осцилляторов: полная концентрация протонов, определяющих спектр проводимости, стремится к полному числу протонов в единице объема вещества  $N_p$ . Эффективный заряд протонов, дающих вклад

в проводимость, равен  $q_p^* = 0.71$  е. Дебаевская релаксация и ИК осцилляции, на феноменологическом уровне, являются следствием одного и того же процесса – движения протона в комплексном потенциале, усредненном за различные времена наблюдения.

Автор выражает глубокую благодарность А. А. Волкову за плодотворные дискуссии в предметной области статьи.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. von Hippel, Transactions on Electrical Insulation **23**(5), 801 (1988).
- [2] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (2nd edition) ( New York, John Wiley & Sons, Inc., 1975).
- [3] W. J. Ellison, J. Phys. Chem. Ref. Data, **36**, 1 (2007).
- [4] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, et al., J. Chem. Phys. **122**, 184509 (2005).
- [5] S. Gopalakrishnan, D. Liu, H. C. Allen, et al., Chem. Rev. **106**, 1155 (2006).
- [6] J. Schiffer and D. F. Hornig, J. Chem. Phys. **49**, 4150 (1968).
- [7] J. Martí, J. A. Padro, E. Guàrdia, J. Chem. Phys. **105**, 639 (1996).
- [8] S. Imoto, S. S. Xantheas, S. Saito, J. Chem. Phys. **138**, 054506 (2013).
- [9] D. Kennedy and C. Norman, Science **309**, 75 (2005).
- [10] A. A. Volkov, V. G. Artemov, A. V. Pronin, Eur. Phys. Lett. **106**, 46004 (2014).
- [11] G. P. Johari, A. Hallbrucker, and E. Mayer, J. Chem. Phys. **94**, 1212 (1990).
- [12] J. K. Vij, D. R. J. Simpson and O. E. Panarina, J. Mol. Liq. **112**, 125 (2004).
- [13] H. Yada, M. Nagain, K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **464**, 166 (2008).
- [14] M. R. Querry, D. M. Wieliczka, D. J. Segelstein, *Refractive index of Water (H<sub>2</sub>O)*. In: *Handbook of optical constants of solids*. Ed. by E. D. Palik (New York, Academic Press, 1991).
- [15] S. G. Warren, Appl. Opt. **23**, 1026 (1984).
- [16] S. G. Warren and R. E. Brandt, J. Geoph. Res. **113**, D14220 (2008).
- [17] U. Møller, D. G. Cooke, K. Tanaka, and P. U. Jepsen, J. Opt. Soc. Am. B **26**(9), 9 (2009).
- [18] D. J. Segelstein, “The complex refractive index of water” PhD. thesis, University of Missouri-Kansas City (1981).
- [19] V. G. Artemov, A. A. Volkov, Ferroelectrics **466**, 158 (2014).
- [20] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*. Часть 1. – Издание 5-е (М., Физматлит, 2002).

- [21] S. H. Lee, J. C. Rasaiah, J. Chem. Phys. **139**, 124507 (2013).
- [22] P. Bruesch, S. Strassler, H. R. Zeller, Phys. Stat. Sol. (a) **31**, 217 (1976).
- [23] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical physics II. Nonequilibrium statistical mechanics* (Heidelberg, Springer, 1985).
- [24] Y. Marechal, J. Chem. Phys. **95**, 5565 (1991).
- [25] Y. Marechal, J. Mol. Struc. **1004**, 146 (2011).
- [26] J.-J. Max and C. Chapados, J. Chem. Phys. **131**, 184505 (2009).

Поступила в редакцию 6 апреля 2015 г.