

О СТРУКТУРЕ ПОЛОСЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Н.Ф. Бункин, Ю.П. Свирко

Изучена полоса валентных колебаний жидкой воды, предложена интерпретация спектров поляризационного КАРС. Число линий полосы валентных колебаний жидкой воды объяснено на основе предположения о взаимодействии отдельной молекулы H_2O с ближайшим окружением.

Образование ассоциатов – групп молекул H_2O , связанных водородными связями, является основной причиной уширения и деформации полосы валентных колебаний при переходе от газообразного состояния к конденсированному. Отдельная молекула H_2O имеет частоты валентных колебаний 3760 (антисимметричная мода) и 3660 см^{-1} (симметричная мода) /1/. Эти частоты близки к полосе валентных колебаний льда ($3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) и жидкой воды ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). Отсюда можно предположить, что в полосе валентных колебаний льда и жидкой воды отсутствуют частоты, связанные с колебаниями большого числа ассоциированных молекул, а "красный сдвиг" при переходе от отдельной молекулы H_2O к жидкой воде и ко льду обусловлен взаимодействием отдельной молекулы H_2O с ближайшим окружением посредством водородной связи. Такое предположение принципиально важно для интерпретации спектра полосы валентных колебаний, так как не требует описания геометрии возникающих ассоциатов. Достаточно исследовать колебания одной молекулы H_2O при учете всех возможных водородных связей этой молекулы с ближайшими соседями. Такой подход близок по сути к методу среднего поля, нашедшему широкое применение в исследовании систем с дальним ориентационным порядком (наиболее близкий пример – жидкие кристаллы /2/).

Для молекулы H_2O существует девять возможных комбинаций (рис. 1), различающихся по числу образованных молекулой водородных связей. В жидкой воде из-за слабой связи групп ОН одной молекулы можно рассматривать только одно валентное колебание, частота которого для обеих групп ОН (при условии отсутствия взаимодействия с окружением) одинакова /1/.

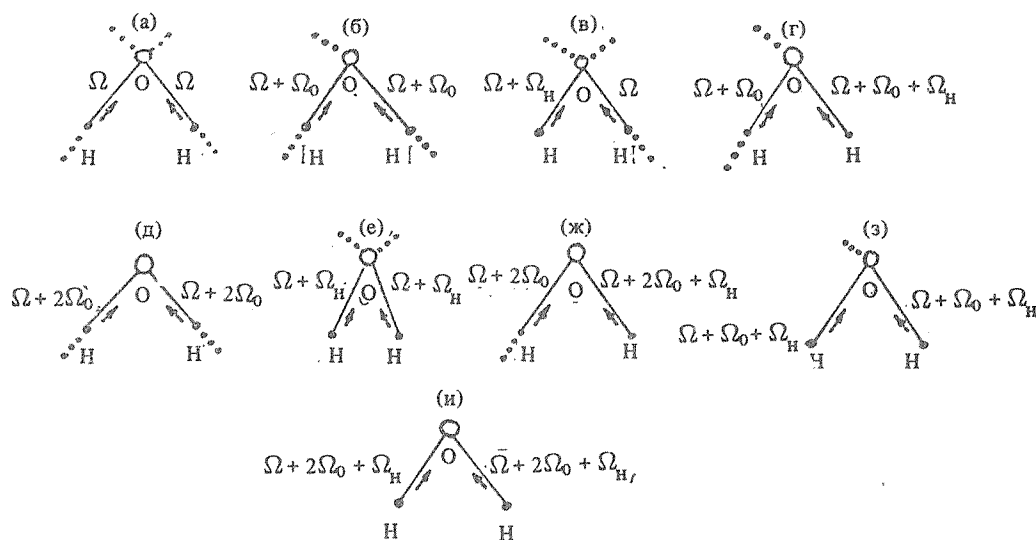


Рис. 1. Набор вариантов образования водородной связи молекулой H_2O с окружением.

Будем считать, что минимальная частота колебания группы ОН (обозначим ее Ω) соответствует случаю, когда все четыре водородные связи задействованы (рис. 1а). При разрыве одной из связей с атомом кислорода (рис. 1б), т.е. когда молекула является акцептором протона, неспаренный электрон переходит на орбиталь, расположенную ближе к ядру, что приводит к увеличению "жесткости" обеих связей ОН, т.е. к увеличению частоты колебаний обеих связей ОН на величину Ω_0 . Аналогично при разрыве водородной связи атома водорода (молекула является донором протона (рис. 1в)) электрон перемещается ближе к ядру атома водорода и частота колебаний соответствующей связи ОН из-за увеличения "жесткости" становится равной $\Omega + \Omega_H$.

Учитывая, что $\Omega_0, \Omega_H < \Omega$, предположим, что при разрыве нескольких связей частота увеличивается аддитивно (например, разрыв обеих акцепторных связей приводит к увеличению частоты колебаний групп ОН на $2\Omega_0$ (рис. 1д), разрыв акцепторной и донорной связи — на $\Omega_0 + \Omega_H$ (рис. 1г и з) и т.д. Таким образом, получаем шесть возможных частот в полосе валентных колебаний воды: $\Omega, \Omega_1 = \Omega + \Omega_0, \Omega_2 = \Omega + 2\Omega_0, \Omega_3 = \Omega + \Omega_H, \Omega_4 = \Omega + \Omega_0 + \Omega_H, \Omega_5 = \Omega + 2\Omega_0 + \Omega_H$ (частоты записаны в порядке возрастания, при этом учтено, что вследствие различия атомных масс кислорода и водорода $\Omega_H > \Omega_0$). Для частот $\Omega_1 - \Omega_5$ выполняются следующие соотношения:

$$\Omega_5 + \Omega_3 = 2\Omega_4, \quad (1)$$

$$\Omega_5 - \Omega_2 + \Omega_1 = \Omega_4, \quad (2)$$

$$\Omega_4 - \Omega_3 + \Omega_1 = \Omega_2. \quad (3)$$

Определение структуры полосы валентных колебаний H_2O в эксперименте требует решения обратной задачи спектроскопии — восстановления по форме регистрируемого спектра собственных частот и полуширин линий. Это было осуществлено в работе [3], где методом поляризационной КАРС и индуцированного КР оптического эффекта Керра (ОККР) [4] исследовалась полоса валентных колебаний жидкой воды. Было показано, что линию ОККР жидкой воды в диапазоне $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ можно интерпретировать как набор пяти гауссовских линий (это минимальное число линий, с помощью которых можно получить однозначную интерпретацию), параметры которых приведены в табл. 1 (взятой из [3]). Если приравнять $\Omega_1 - \Omega_5$ значениям частот из табл. 1, т.е. $\Omega_i = \Omega'_i$ ($i = 1 \div 5$), то получим, что (1) выполняется с точностью до 5 см^{-1} , (2) выполняется точно, (3) — с точностью до 10 см^{-1} . Отметим, что соотношения (1)–(3) выполнялись бы точно, если принять $\Omega'_3 = 3420 \text{ см}^{-1}$ (как следует из табл. 1, эта линия самая широкая в спектре).

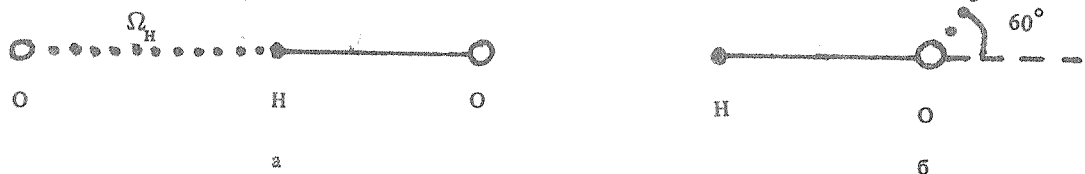
Таблица 1

Спектроскопические параметры спектров КАРС жидкой воды

Ω'_j — центральная частота линии, см^{-1}	$(\chi_{1111}^{-R}/\chi_{1111}^{(3)NR})_j$ — интенсивность линии	β_j — полуширина линии, см^{-1}
$\Omega'_1 = 3220$	2,25	70
$\Omega'_2 = 3290$	2,55	80
$\Omega'_3 = 3410$	1,8	100
$\Omega'_4 = 3490$	0,45	70
$\Omega'_5 = 3560$	0,255	30

Из соотношений (1) и (3) можно получить, что $\Omega_0 = 70 \text{ см}^{-1}$, $\Omega_H = 270 \text{ см}^{-1}$, $\Omega = 3150 \text{ см}^{-1}$ (с точностью до 5 см^{-1}). Отношение $\Omega_H/\Omega_0 \sim 4$ находится в хорошем согласии с результатами расчета частот симметричных валентных мод конфигураций*, изображенных на рис. 2 и моделирующих донорную и акцепторную связи.

Рис. 2. Конфигурации, моделирующие донорную и акцепторную связи.



Эти конфигурации аналогичны изображенным на рис. 1 б и в с той разницей, что в случае рис. 2 присоединение атомов О и Н приводит к уменьшению частоты исходной группы ОН. Зная частоту ω колебаний ненагруженной группы ОН и следуя общепринятой методике расчета частот симметричной валентной моды /5/ (константы упругости берутся из /1/), можно получить численные значения этих частот в случае рис. 2а и б (обозначим их ω_a и ω_b). Отметим, что в случае рис. 2б присоединенный атом Н уменьшает частоты колебаний обеих групп ОН молекул, тогда как в случае рис. 2а уменьшается частота только одной группы ОН. Вычислив разности $\omega - \omega_a$ и $\omega - \omega_b$, получим $(\omega - \omega_a)/(\omega - \omega_b) \sim 4 \sim \Omega_H/\Omega_0$, что согласуется с оценкой, полученной из результатов эксперимента.

Как следует из табл. 1, колебание с частотой $\Omega = 3150 \text{ см}^{-1}$ отсутствует в решении обратной спектроскопической задачи в /3/, поскольку целью работы /3/ было определение минимального набора линий, обеспечивающего интерпретацию экспериментальных спектров. Увеличение их числа не может привести к существенному изменению частот, приведенных в табл. 1. Это подтвердил расчет, выполненный недавно авторами /3/ при учете колебания с частотой $\Omega = 3150 \text{ см}^{-1}$.

Важно подчеркнуть, что полученное значение частоты валентного колебания молекулы H_2O , образующей четыре водородные связи с ближайшими соседями $\Omega = 3150 \text{ см}^{-1}$, совпадает с центром полосы валентных колебаний льда I ($3100\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$) /1/. Как известно, во льду I у отдельной молекулы H_2O задействовано именно 4 водородные связи. Это обстоятельство, наряду с хорошим соответствием между частотами $\Omega_1 - \Omega_5$ и экспериментальными результатами, позволяет говорить о плодотворности использованного приближения среднего поля для описания структуры валентной полосы жидкой воды. Развитие указанного подхода — установление связи величин Ω_0 и Ω_H с молекулярными и статистическими параметрами вместе с изучением низкочастотных (межмолекулярных) колебаний /6/ представляется перспективным с точки зрения создания молекулярной статистической теории ближнего порядка воды и водных растворов.

Авторы благодарны Г.А. Ляхову за плодотворные обсуждения настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды, изд. МГУ, М., 1974.
2. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М., Мир, 1982.
3. Бункин А. Ф. и др. Оптика и спектроскопия, 62, 1249 (1987).
4. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., Наука, 1981.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Наука, 1958.
6. Swanton D. J., Vackskaý G. V., Hush N. J. Chem. Phys., 82, 303 (1983).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 1 июля 1988 г.

* Рассмотрение симметричной валентной моды обусловлено тем, что именно этот тип колебаний наиболее близок моде, которая реализуется в жидкой воде (рис. 1).