

К ВОПРОСУ О ЗНАЧЕНИИ ШИРИНЫ ПОЛОСЫ ПРОПУСКАНИЯ ВОДЫ (1.8–11.2 ЭВ) И О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ

С. М. Першин, В. Н. Леднёв, А. Н. Фёдоров

Экспериментально обнаружено, что гравитационный центр ОН полосы комбинационного рассеяния (КР) пикосекундных импульсов в воде смещается на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 0.005 \text{ эВ}$) в сторону высокочастотного крыла из-за сокращения времени наблюдения перестройки структуры водородных связей по сравнению с КР наносекундных импульсов. Показано, что декларативное отрицание водородных связей и введение полуширины окна прозрачности воды (5 эВ) или (11.2 эВ как видно из рис. 1 работы Артёмова В. Г. [Краткие сообщения по физике ФИАН 42(6), 49 – 56 (2015)]) следует признать ошибочным. Эти величины кратно превышают общеизвестную полуширину в области 650–360 нм ($\sim 1.8 \text{ эВ}$ [R. C. Smith et al., Appl. Opt. 20(2), 177 – 184 (1981)]), которая определяется областью фундаментального поглощения и обертонов полосы валентных ОН колебаний со стороны УФ- и ИК-диапазонов, соответственно.

Ключевые слова: ОН полоса комбинационного рассеяния пикосекундных импульсов в воде, окно прозрачности воды, динамическая проводимость воды.

Известно [1], что край окна прозрачности воды с максимумом пропускания в сине-зеленой (455 нм) области спектра определяется снижением силы осцилляторов колебательно-вращательных переходов высоколежащих обертонов валентных колебаний ОН полосы ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$) и, соответственно, коэффициента поглощения воды в красной области видимого диапазона. С другой стороны окна прозрачности (УФ-диапазон, 350 нм) коэффициент поглощения начинает увеличиваться при приближении к краю

фундаментального поглощения. При этом полуширина окна прозрачности воды составляет величину ~ 1.8 эВ и варьируется незначительно в зависимости от наличия примесей [1].

Температурное смещение гравитационного центра ОН полосы с константой ~ 1 см⁻¹град⁻¹ при нагревании/охлаждении однозначно установлено экспериментально [2, 3]. Такая стабильная зависимость указывает на фундаментальный процесс разрушения или восстановления водородных связей тепловым флуктуационным движением молекул и используется как термометр для дистанционного измерения температуры [4].

Учитывая, что время переключения водородной связи (перескок протона) менее 1 пс [5], естественно ожидать, что укорочение импульса зондирования будет проявляться в уменьшении вклада льдоподобных [6], крупноразмерных комплексов (3220 см⁻¹) и смещении центра полосы ОН в сторону высокочастотного крыла, как при нагревании воды. Однако экспериментального обоснования этого предположения, насколько нам известно, пока не было. Несомненно, этот факт будет ещё одним экспериментальным доказательством существования водородных связей в воде и опровержением декларативных утверждений автора работы [7].

Цель данной работы – экспериментальное обнаружение смещения центра ОН полосы в высокочастотную область при сокращении импульса зондирования и подтверждение конечного времени формирования в воде и релаксации водородосвязанных комплексов, а также обсуждение некоторых результатов работ других авторов.

Эксперимент проводился по схеме обратного комбинационного рассеяния в воде нано- и пикосекундных импульсов (длительностью 20 нс и ~ 50 пс, энергией 10 и 0.1 мДж, соответственно) второй гармоники Nd:YAG лазера [8]. Детали схемы изложены в работах [2, 3]. Спектр комбинационного рассеяния регистрировался охлаждаемой диодной матрицей со стробируемым усилителем яркости перед ней. Спектральное разрешение спектрометра составляло 10 см⁻¹ на пиксель, что позволяло проводить анализ эволюции огибающей ОН полосы с относительно большой полушириной ~ 400 см⁻¹. Дистиллированная вода находилась в стеклянной кювете для спектрального анализа длиной 50 мм и объёмом 50 см³. Измерения проводились при комнатной температуре 20 ± 0.3 °С. Шкала длин волн спектрометра в области стоксовой компоненты КР (~ 650 нм) калибровалась по атомным линиям Ne свечения неоновой лампы.

На рис. 1 представлены нормированные спектры ОН полосы комбинационного рассеяния (КР) на валентных колебаниях в воде наносекундных (линия) и пикосекундных (точки) импульсов. Из рисунка видно, что обе огибающие ОН полосы имеют характер-

ное плечо на низкочастотном крыле (компонента $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ льдоподобных комплексов [2–4, 6]). При этом огибающая спектра рассеяния пикосекундных импульсов смещена в сторону высокочастотного крыла ОН полосы.

Для количественного анализа и сравнения спектров проведём “взвешивание” [2–4] каждого спектра при их аппроксимации гауссовой кривой. Результаты аппроксимации (тонкая линия) показаны на рис. 2(а) и рис. 2(б) для спектра рассеяния пико- и наносекундных импульсов, соответственно. Из вставок на рис. 2(а) и 2(б) видно, что гра-

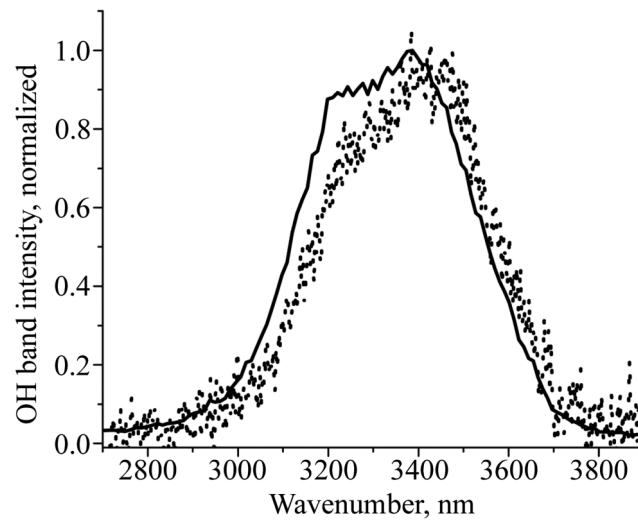


Рис. 1: Нормированные спектры ОН полосы комбинационного рассеяния на валентных колебаниях в воде наносекундных (линия) и пикосекундных (точки) импульсов.

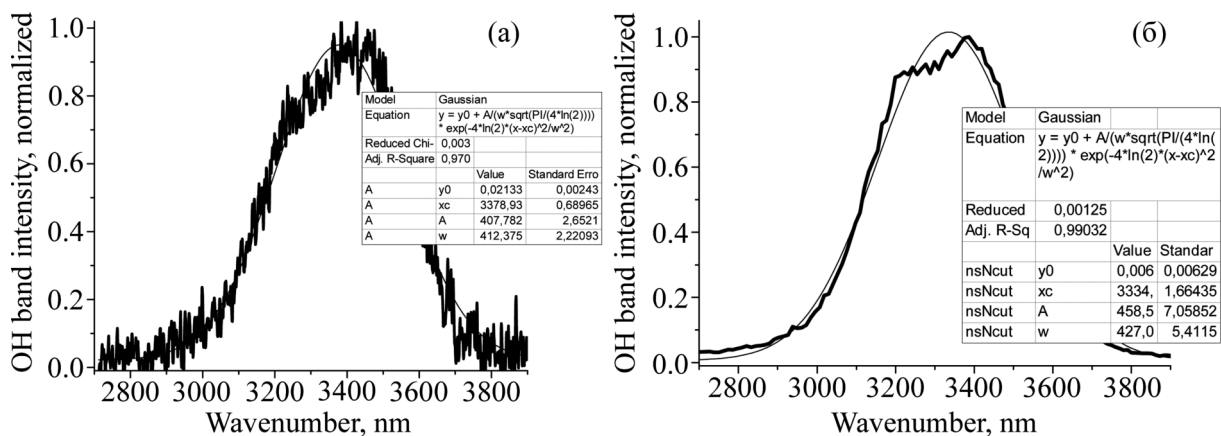


Рис. 2: Аппроксимация (тонкая линия) ОН полосы воды КР (толстая линия) пикосекундных (а) и наносекундных (б) импульсов.

витационный центр ($x_c = 3378 \text{ см}^{-1}$) ОН полосы рассеяния пикосекундных импульсов смещён в высокочастотную область относительно центра ($x_c = 3334 \text{ см}^{-1}$) этой полосы при рассеянии наносекундных импульсов, что согласуется с нашими предположениями. Смещение центра ОН полосы КР пикосекундных импульсов на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ относительно центра ОН полосы КР наносекундных импульсов при одинаковой температуре воды указывает на уменьшение числа водородных связей и увеличение вклада малоразмерных молекулярных комплексов, как при нагревании воды [2–4]. Более того, несимметричное сужение ОН полосы отражает уменьшение доли компоненты 3220 см^{-1} , а именно вклада льдоподобных крупноразмерных комплексов [6] в огибающей полосы. Этот факт также является следствием укорочения импульса зондирования ($\sim 50 \text{ пс}$), длительности которого недостаточно для формирования больших и устойчивых водородосвязанных структур. Напротив, вклад этих структур увеличивается при зондировании наносекундными импульсами (рис. 1, линия), что является экспериментальным обоснованием проявления формирования и релаксации водородосвязанных комплексов с конечным временем жизни.

Однако в некоторых работах (см., напр., [7]) предлагается другая модель воды, без водородных связей, в которой окно прозрачности представляется как щель между “зонами протонной (ИК крыло) и электронной (крыло вакуумного УФ) подсистемы”. При этом “край фундаментального поглощения” ($1/2\pi\tau_c$, стр. 50, рис. 1 в работе [7]) оказывается в ИК ($\sim 3 \text{ 000 нм}$) области (в “зоне протонной подсистемы”) на отметке 10^{14} Гц ($\sim 0.4 \text{ эВ}$), перед началом снижения поглощения в окне прозрачности воды. Однако край фундаментального поглощения не может находиться ниже по частоте, чем окно прозрачности – тогда окна прозрачности просто не будет! Следовательно, данная модель противоречит физическому смыслу понятия края фундаментального поглощения.

В работе [7] автор проводит анализ спектров динамической проводимости воды в диапазоне от 10^{-3} до 10^{16} Гц (41.7 эВ), которые формирует из опубликованных другими авторами спектров поглощения после их умножения на частоту. При этом в работе [7] не указывается процедура “сшивки” спектров разных авторов и методы их измерения в диапазоне от субгерцовой частоты (напр., вращение Земли) до мягкого рентгеновского диапазона (41.7 эВ). Предваряя анализ, автор напоминает ([7], с. 49), что в используемой им модели [9] воды “без водородных связей” концентрация свободных зарядов на 7 порядков выше общепринятой и составляет около 1%. Такие утверждения также противоречат современным представлениям [10, 11]. Экспериментально показано [6], что вариации огибающей ОН полосы валентных колебаний отражают эволюцию числа водо-

родных связей и структурных каркасов. Так повышение температуры сопровождается разрушением льдоподобных комплексов с уменьшением вклада компоненты 3220 см^{-1} [12] и увеличением доли малоразмерных структур, что проявляется в деформации огибающей ОН полосы с доминантой компоненты 3400 см^{-1} и смещении гравитационного центра полосы [2–4].

Далее на рис. 1 работы [7] указано, что полуширина окна прозрачности воды равна 5 эВ, причём такое же значение обсуждается автором в тексте ([7], с. 50) без какого-либо обоснования. Это неверно, поскольку 5 эВ заметно больше определённого по спектрам поглощения значения 1.8 эВ в области прозрачности воды от ~ 660 до $\sim 360 \text{ нм}$ [1].

Более того, оценка ширины окна прозрачности воды на полувысоте по спектру на рис. 1 [7] даёт величину, двукратно превышающую 5 эВ. Как видно из рис. 1, полуширина окна занимает отрезок на оси частот от $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ (1.24 эВ) до $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$ (12.4 эВ, 100 нм) и составляет $\sim 11.2 \text{ эВ}$. Автору следовало бы дать здесь пояснения: в какой работе и каким методом измеряли окно прозрачности воды в области “электронной подсистемы” (см. рис. 1 в [7]) в диапазоне от вакуумного УФ ($\sim 180 \text{ нм}$, 6.8 эВ) до мягкого рентгеновского (41.7 эВ).

Не менее значимой ошибкой является утверждение автора, которое основано на уравнении (1), о том, что *“интеграл частотной зависимости динамической проводимости – величина постоянная, от температуры не зависит и пропорционален только концентрации носителей зарядов в единице объёма, ..”* ([7], с. 52). Поскольку ранее (с. 49) автор объявил концентрацию носителей зарядов в воде высокой и постоянной ($\sim 1\%$), то его утверждение о независимости проводимости воды от температуры отменяет Н-теорему Больцмана и молекулярно-кинетическую теорию.

Заметим, что тривиальная операция умножения спектра поглощения на частоту, которую автор работы [7] применяет в “беспрецедентно широком диапазоне частот” до 10^{16} Гц , не даёт нам новых знаний. Напротив, имеющиеся спектральные особенности, например, температурная эволюция в огибающей ОН полосы валентных колебаний [2–6, 12], искажаются после умножения. Так, ОН полоса воды и льда (линия и пиктир, соответственно, на рис. 1 в [7]) неотличимы. Более того, предложенная операция приводит к ложным выводам: полуширина окна прозрачности воды (от 5 до 11.2 эВ) кратно превышает общеизвестную величину 1.8 эВ [1, 5]. При этом автор декларативно и ошибочно вводит *“край фундаментального поглощения $1/2\pi\tau_c$ (стр. 50, рис. 1)”* в ИК-области ($\sim 3 \text{ 000 нм}$) на отметке 10^{14} Гц перед окном прозрачности воды.

Таким образом, нам удалось впервые обнаружить смещение в сторону высоких частот центра ОН полосы КР в воде при уменьшении длительности зондирующих импульсов от 20 нс до ~ 50 пс. Несомненно, выявленный факт снижения вклада компоненты 3200 см^{-1} льдоподобных кластеров [2–4, 6, 12, 13] в огибающую ОН полосы при возбуждении колебаний ОН осцилляторов пикосекундными импульсами является доказательством конечного (увеличенного) времени формирования в воде крупноразмерных комплексов посредством водородных связей между молекулами H_2O [5]. Этот факт согласуется с экспериментальным наблюдением низкочастотных полос ($\sim 100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) комбинационного рассеяния света в воде [14, 15], обусловленных межмолекулярными колебаниями, и также указывает на несостоятельность отрицания водородной связи и температурной зависимости параметров воды автором работы [7].

Более того, экспериментально измеренная [2–4, 12] температурная эволюция огибающей неоднородно уширенной (с полушириной $\sim 400 \text{ см}^{-1}$) полосы валентных колебаний ОН отражает присутствие в воде рыхлых, льдоподобных и плотноупакованных водородосвязанных структур (низкой и высокой плотности, 0.94 г/см^3 и 1.15 г/см^3 , соответственно) [10, 11, 13], относительное содержание которых осциллирует [13].

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ-Бел_а № 18-52-00038.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. C. Smith et al., *Appl. Opt.* **20**(2), 177 (1981).
- [2] V. N. Lednev, M. Ya. Grishin, S. M. Pershin and A. F. Bunkin, *Opt. Lett.* **41**(20), 4625 (2016).
- [3] С. М. Першин, А. Ф. Бункин, В. А. Лукьянченко, *Квант. электроника* **40**(12), 1146 (2010).
- [4] А. Ф. Бункин, С. М. Першин, Патент России: pat. 98103249 RUS. Российская Федерация (1998).
- [5] M. Chaplin, “Water Structure and Science,” www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html
- [6] Ch. C. Pradzinski, R. M. Forck, T. Zeuch, et al., *Science* **337**(6101), 1529 (2012).
- [7] В. Г. Артёмов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **42**(6), 49 (2015).
- [8] С. М. Першин, В. Н. Леднев, М. А. Давыдов и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **40**(6), 42 (2013).

- [9] A. A. Volkov, V. G. Artemov, A. V. Pronin, EPL (Europhysics Letters) **106**(2), 46004 (2014).
- [10] A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, Chemical Phys. **389**, 1 (2011).
- [11] Francesco Sciortino, Which way to low-density liquid water?, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Early Edition, 1-3 (2017), www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1710601114
- [12] J. G. Davis, K. P. Gierszal, P. Wang & D. Ben-Amotz, Nature **491**, 582 (2012).
- [13] S. M. Pershin, Laser Phys. **16**(7), 1 (2006).
- [14] А. В. Крайский, Н. Н. Мельник, Краткие сообщения по физике ФИАН № 12, 26 (2005).
- [15] А. В. Крайский, Н. Н. Мельник, Биофизика **57**(6), 965 (2012).

Поступила в редакцию 31 января 2017 г.