

ИЗУЧЕНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ ЛЕД – ВОДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

О.Р. Арчегова*, А.Ф. Еремина**, Т.Т. Магкоев***, А.Д. Пашков****

Аннотация. В данной работе проведено изучение поведения системы лед – вода в области фазового перехода методом ИК-спектроскопии, который позволяет получить информацию в реальном времени в процессе плавления льда вплоть до комнатной температуры. Образцами служила вода, прошедшая через систему фильтров с мембранной очисткой на выходе и замороженная при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Анализ полученных результатов показывает, что в области фазового перехода лед – вода происходит процесс кластерообразования с возникновением областей с упорядоченно расположенными атомами, сохраняющими гексагональную структуру льда, и появлением кубической упаковки исходных тетраэдров как наиболее устойчивых элементарных мотивов.

Ключевые слова: вода, кластер, кластерная структура, колебания, инфракрасные спектры, температурная зависимость.

ВВЕДЕНИЕ

Журнал «Science» в статье «What don't we know?» Rennie и др. [1] проблему «Какова структура воды?» определил как одну из главных ста двадцати пяти задач, которую человечество должно решить в самое ближайшее время.

Действительно, изучению свойств воды с каждым годом уделяется все большее и большее внимание, и к настоящему времени обнаружено не только наличие экстремумов на температурных зависимостях теплоемкости, плотности, сжимаемости, скорости звука, электропроводности [2], но и выявлена роль водородной связи в происхождении указанных аномалий.

Так, еще в конце XIX века Вильгельм Конрад Рентген предложил двухструктурную модель строения воды, которую в своих работах развили Робинсон и др. [3–4], предложив присутствие в воде двух фракций кластерного типа с низкой (А-фракция) и высокой (В-фракция) плотностью, а наличие фазового перехода «жидкость – жидкость» в воде предложено Paole P.H. и др. [5].

Донорно-акцепторный характер водородной связи приводит к мысли о возможности существования в воде устойчивых структурных образований, создаваемых элементарными тетраэдрами, в которых каждая молекула H_2O связана с четырьмя другими молекулами [6], а при плавлении льда разрываются, согласно работе G.H. Naggies и др. [7], только около 9 % водородных связей.

В работе [8] экспериментально обнаружено существование гексомеров. Вероятность кубической упаковки исходных тетраэдров H_2O предположили Коваленко В.Ф. и др. [14], изучая форму кластеров ключевой воды методом светорассеяния в магнитном поле. Наличие тетраэдрических комплексов, как правило, постулируется в модельных представ-

лениях воды, но их происхождение, обусловленное электронным строением молекул воды, до сих пор является предметом обсуждения химиков, физиков, биологов и экологов [10–17].

Методом ИК-спектроскопии наиболее изучена область основных колебаний молекул [18]. Что касается структурно-динамической перестройки воды и образования надмолекулярных структур в ней, то до сих пор нет надежных экспериментальных данных отнесения частот колебаний связанных структур, а те, которые есть, носят противоречивый характер [19], что затрудняет использование ИК-спектроскопии как экспрессного физико-химического метода.

В данной работе впервые с целью изучения поведения системы лед – вода в области фазового перехода был использован метод ИК-спектроскопии, позволяющий получать информацию в реальном времени в процессе плавления льда, вплоть до комнатной температуры. Образцами служила вода, прошедшая через систему фильтров с мембранной очисткой на выходе и замороженная при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИЗМЕРЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ВОДЫ

Для регистрации ИК-спектров нами использовался классический Фурье-спектрометр ФСМ 1202, блок-схема которого представлена на рис. 1.

Управление прибором, его тестирование, хранение и обработка спектров автоматизированы и осуществляются с помощью персонального компьютера, подключаемого через порт USB. Все операции реализуются с помощью базового программного обеспечения FSpec, разработанного специалистами для среды WindowsXP/Vista/7. Программа имеет интуитивно понятный интерфейс на русском языке.

Вода, очищенная в аквафилт্রে, имеющем 7 ступеней очистки.

* Арчегова Ольга Рамазановна – к. ф.-м. н., доцент, Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова (vip. sagittarius@yandex.ru).

** Еремина Антонина Федоровна – к. ф.-м. н., доцент, СОГУ им. К.Л. Хетагурова (vip. sagittarius@yandex.ru).

*** Магкоев Тамерлан Таймуразович – д. ф.-м. н., профессор, СОГУ им. К.Л. Хетагурова (t_magkoev@mail.ru).

**** Пашков Артём Дмитриевич – аспирант физико-технического факультета СОГУ им. К.Л. Хетагурова (vip. sagittarius@yandex.ru).

Технические характеристики ФСМ 1202

Отношение сигнал/шум (СКО, 1 мин, 4 см ⁻¹)	> 20000
Тип приемника	LiTaO ₃
Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,5
Спектральный диапазон, см ⁻¹	400–7800
Размеры спектрометра, мм	520x370x250
Размеры кюветного отделения. Мм	150x190x250
Масса спектрометра, кг	28

пеней очистки, помещалась в кювету из CaF₂, которая предварительно тщательно обрабатывалась ректификационным спиртом и продувалась осушенным азотом. Измерительный бокс предварительно прогревался и также продувался осушенным азотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно обширным экспериментальным и теоретическим данным [20–22], ИК-спектры поглощения воды состоят из нескольких областей (рис. 2), соотношенных с соответствующими видами молекулярных колебаний:

1. Валентные колебания обеих связей ОН с первым обертоном деформационных мод угла между ковалентно-полярными связями атомов водорода.

2. Комбинация деформационных и либрационных колебаний молекул воды.

3. Деформационные колебания валентного угла НОН.

4. Либрационные колебания.

5. Трансляционные колебания.

В отличие от приведенного на рис. 2 спектра, вода, прошедшая мембранную очистку, дает четко полосатый ИК-спектр (рис. 3), на котором можно также определить в исследуемом интервале частот три области:

– широкую высокочастотную (более 3 000 см⁻¹) область валентных колебаний;

– достаточно узкую область деформационных колебаний, средней частоты

Таблица 1 (1 800–1 500 см⁻¹);

– широкую низкочастотную (менее 1 000 см⁻¹) область либрационных и трансляционных колебаний.

Между областями валентных и деформационных колебаний обнаруживается широкая область прозрачности, распадающаяся на два пика (рис. 4), которые были едва сформированы при съемке ИК-спектра замороженной воды (нижняя кривая 1, рис. 4). С ростом

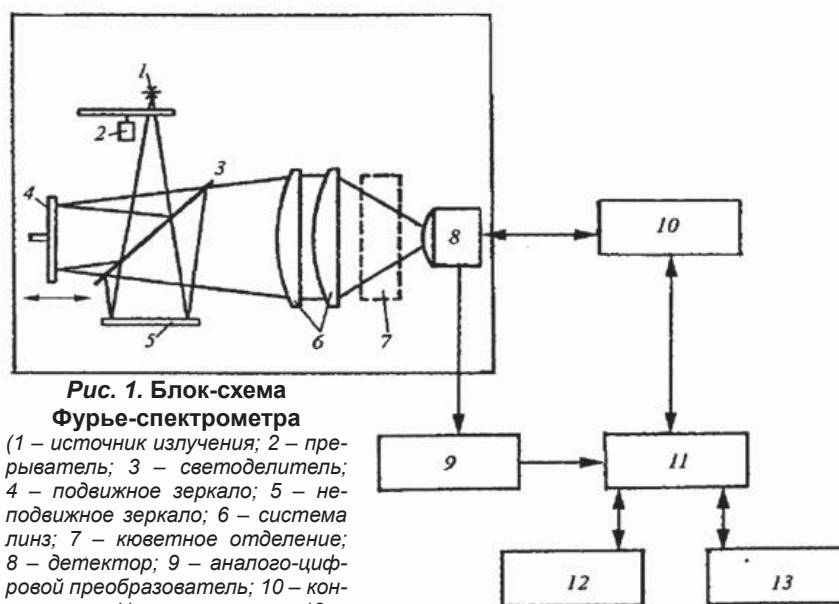


Рис. 1. Блок-схема Фурье-спектрометра

(1 – источник излучения; 2 – прерыватель; 3 – светоделитель; 4 – подвижное зеркало; 5 – неподвижное зеркало; 6 – система линз; 7 – кюветное отделение; 8 – детектор; 9 – аналого-цифровой преобразователь; 10 – контроллер; 11 – компьютер; 12 – цифровая печать; 13 – дисковая память)

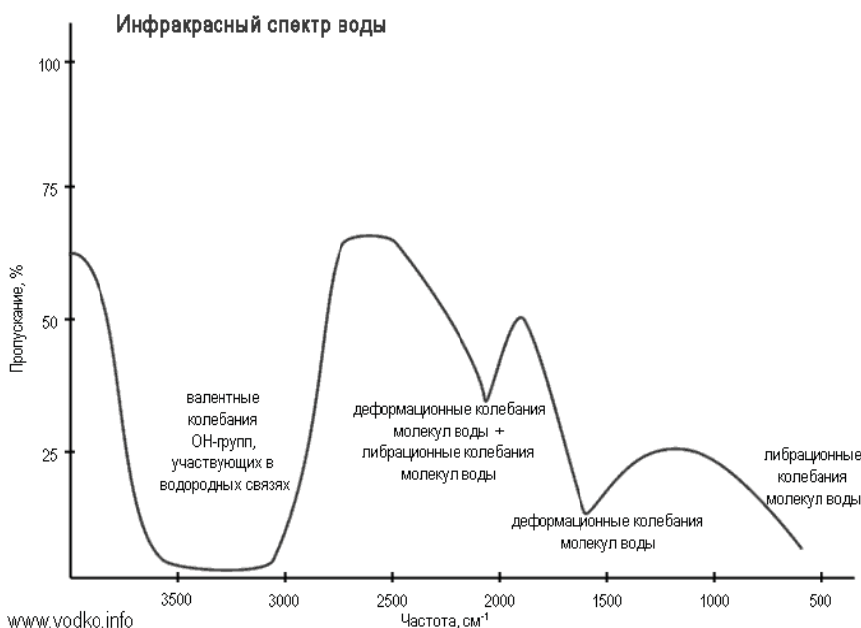


Рис. 2. ИК-спектр воды [20]

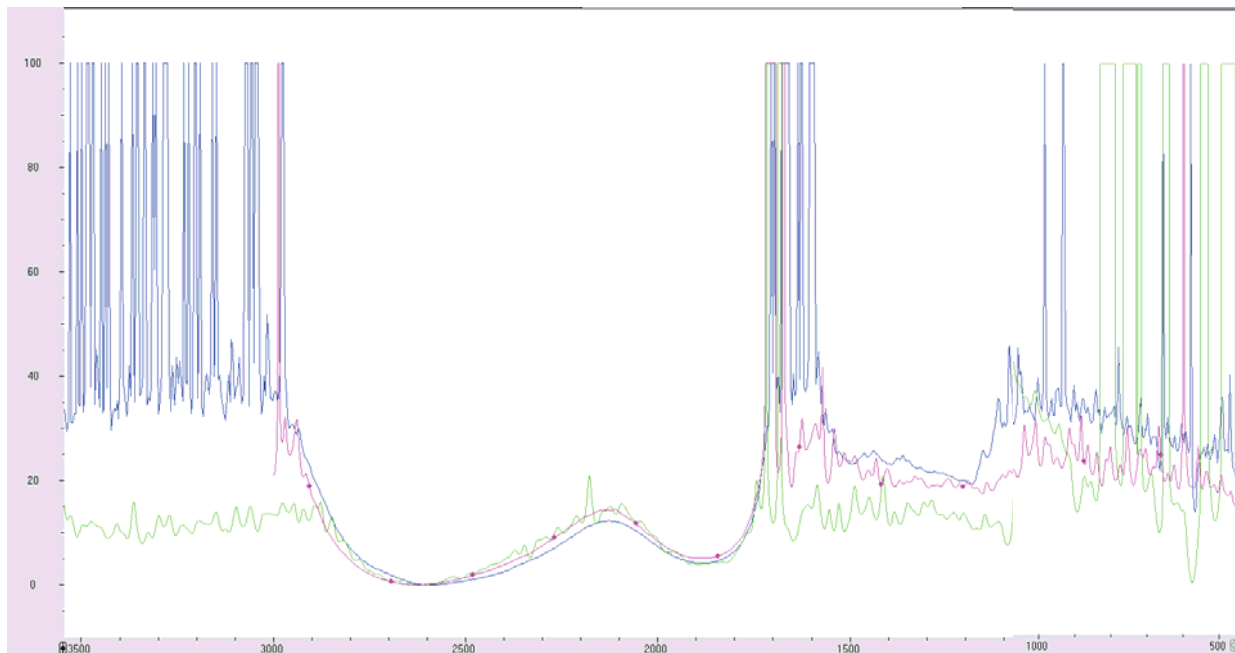


Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения H_2O после семиступенчатой очистки

температуры до комнатной пики пропускания растут (рис. 5), причем верхняя кривая совпадает с кривой 2 (рис. 4), полученной ранее при температуре 20°C . Проведенный расчет энергии связи по пикам пропускания дает энергии $\sim 0,2$ эВ и $0,27$ эВ – для меньшего и большего пика соответственно. Полученные значения энергии коррелируют со значениями энергии межмолекулярных водородных связей, полученных Новаковской Ю.В. [15] путем квантовохимического расчета для кластеров воды, состоящих из нескольких, порядка 12, тетраэдрических комплексов.

Наличие двух характерных пиков пропускания разной интенсивности авторы работы [18] объясняют присутствием растворенных в воде газов, таких как O_2 , N_2 и H_2 . Нами предполагается, что широкая полоса пропускания с выраженными двумя пиками, интенсивность которых растет с повышением температуры, обусловлена такой динамической перестройкой водородных связей, которая приводит к образованию кластеров двух типов, способных к активной самоорганизации и не распадающихся с ростом температуры.

Основываясь на том факте, что спектральные линии льда *lh* обнаруживаются и в жидкой фазе [19], можно предположить, что гексагональная структура, упакованная кластерами из шести молекул воды, сохраняется при фазовом переходе лед – вода вплоть до комнатных температур. Другой возможной кластерной структурой может быть кубическая, менее распространенная и встречающаяся в аморфном льду [9].

Возможно также предположить, что коллективные деформационно-либрационные колебания водородных связей приводят к образованию более прозрачных жидкокристаллических структур в ре-

зультате резонанса собственных частот с частотой ИК-излучения. Сравнивая интенсивности пропускания указанных пиков, можно сделать вывод о разном количестве кластеров, присутствующих в гексагональной и кубической структурах.

Полученная картина ИК-спектра пропускания сохранялась довольно длительное время (~ 40 часов), что определенно указывает на значительные времена релаксации структурных фаз, возникающих в очищенной воде, подвергнутой заморозке.

Спектральная линия поглощения 810 см^{-1} дает энергию связи $\sim 0,1$ эВ и период ~ 40 фс, характерный для времени ожидания электрона перед скачком с одной молекулярной орбиты на другую, который также остается неизменным для воды, как в твердом, так и в жидком состоянии [10].

Область прозрачности $1\ 800\text{--}2\ 900\text{ см}^{-1}$, где должны проявляться сложные деформационные и либрационные колебания, имеют, как отмечалось выше, два характерных пика – при $1\ 900\text{ см}^{-1}$ и $2\ 600\text{ см}^{-1}$, которые плавно увеличивают свою интенсивность с повышением температуры, не претерпевая скачка при фазовом переходе лед – вода, сохраняя свое первоначальное различие по интенсивности. Полученные нами результаты коррелируют с результатами работы [17], где также обнаружено, что интенсивность пропускания в области $2\ 130\text{ см}^{-1}$ больше интенсивности пропускания в области $1\ 640\text{ см}^{-1}$. Различие интенсивностей авторами объясняется разной концентрацией растворенных в воде газов, таких как O_2 , N_2 и H_2 . Пики поглощения в этой области, как уже было упомянуто, связывают с резонансно-, деформационно-либрационными колебаниями. Максимумы пиков поглощения имеют соответственно частоты $\sim 1\ 650\text{ см}^{-1}$ и $2\ 150\text{ см}^{-1}$ и энергии $\sim 0,2$ эВ и $\sim 0,27$ эВ. Эти значения энергии

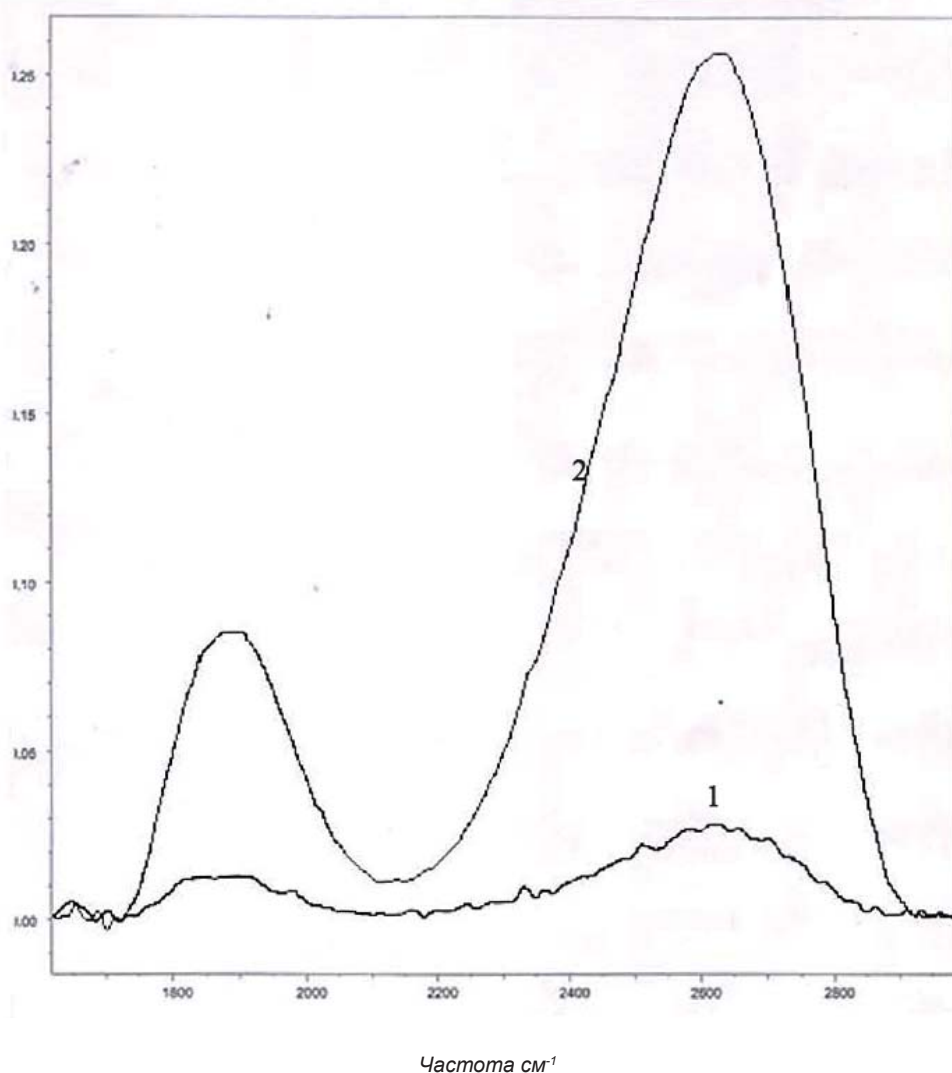


Рис. 4. ИК-спектр пропускания H_2O в области деформационных колебаний
 1. ИК-спектр льда ($-5\text{ }^\circ\text{C}$); 2. ИК-спектр воды при $20\text{ }^\circ\text{C}$

коррелируют со значениями энергии межмолекулярных водородных связей, полученных Ю.В. Новаковской путем квантовохимического расчета для кластеров воды, состоящих из нескольких (~12) тетраэдрических комплексов [15].

Широкая полоса пропускания, характерная для жидкой фазы H_2O , между областями деформационных и валентных колебаний указывает на то, что в воде присутствуют комплексы – кластеры, прозрачность которых растет с повышением температуры (см. рис. 5). Можно предположить, что рост пиков с $\nu_1 = 1882\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 2627\text{ см}^{-1}$ обусловлен такой динамической перестройкой водородных связей, которая приводит к увеличению числа кластеров двух типов, способных к активной самоорганизации с ростом температуры от $0\text{ }^\circ\text{C}$ до $20\text{ }^\circ\text{C}$. Кооперативный характер водородных связей, как считает Ю.В. Новаковская [15], обусловлен сопряженной электрон-

ной связью кластерных структур, состоящих, на наш взгляд, из двух типов молекулярных ансамблей – гексагональных, характерных для льда, сохраняющихся при фазовом переходе и, возможно, кубических, менее распространенных и встречающихся в аморфном льду [25].

Таким образом, в воде в области фазового перехода вплоть до комнатных температур сохраняется гексагональная упаковка элементарных тетраэдров, которая с ростом температуры формирует устойчивую иерархическую структуру, сохраняющуюся довольно длительное время, что характерно для жидкокристаллических сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышеизложенного, вода представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из

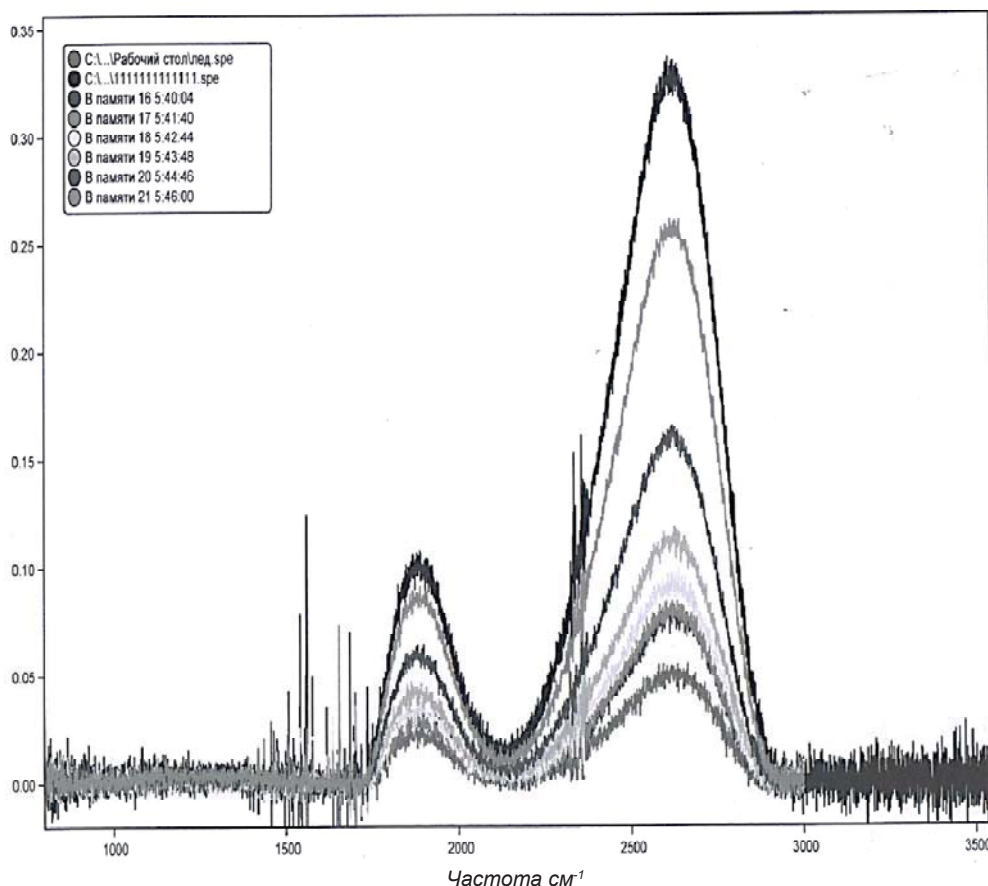


Рис. 5. Изменение пропускания с ростом температуры от -5 до +20

кластеров гексагональной и кубической симметрии, способных существовать довольно длительное время. Наличие в воде ковалентных и водородных связей, причем последние могут менять как длину, так и угол, приводит к тому, что возможно образование устойчивых структур (за счет ковалентных связей) и довольно протяженных, слабосвязанных водородными связями областей, способных скачком изменить, подобно жидким кристаллам, т. е. согласованно, свою структурную ориентацию, образуя в ИК-спектре наблюдаемое окно прозрачности в интервале 1 600–3 000 см^{-1} .

В работе предложены два критерия очищенной

воды с использованием метода ИК-спектроскопии:

- очищенная вода дает полосатый ИК-спектр поглощения;

- в области указанных частот наблюдается окно прозрачности, и с повышением температуры прозрачность растет.

Обнаруженные особенности ИК-спектра очищенной воды в области фазового перехода могут быть использованы для экспресс-контроля процессов водоподготовки питьевой воды, воды, пригодной в фармацевтической, электронной и атомной промышленности, а также для определения экологического состояния природных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kennedy D., Norman C. What don't we know? // *Since* 2005. V.309 № 5731 p. 75.
2. Malenkov G.G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 2009. V. 283. P. 101.
3. Yao H., Lee I., Robinson G.W. Water structure affected by a weak base // *J. Am. Soc.*, 1990, V. 112. P. 5698–5700.
4. Ugricli J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of temperature and pressure effects on the radial distribution function of water // *Phy. Rev. Se H.*, 1999/ V. 83. P. 2348–2350.
5. Paole P.H., Sciortino F., Essman U., Stanley H.E. Phase – behavior of metastable water // *Nature*, 1992. V.300. P. 324–328.
6. Соловей А.Б., Лобышев В.И. Промежуточный максимум на кривой радиального распределения воды и его связь с положением сетки водородных связей в жидкой воде // *Ж. физ. Хим.*, 2006. Т 80. С. 1778–1783.
7. Haggis, G.H., Hasted, J.B., Buchanan, T.J. The dielectric properties of water in solutions / G.H. Haggis, J.B. Hasted, T.J. Buchanan // *J.Chem. Phys.*, 1952. V.20.P. 1452.
8. Michaelicles A., Knorgenstern K. Ice nanostructures at hydrophobic metal surface // *Nature mater*, 2007. V. 6. P. 597–601.
9. Гец К.В., Субботин О.С. Амплитудные свойства колебаний аморфных льдов // *Физика твердого тела, полупроводников // Наноструктур*, 2012. С. 102–108.
10. Помапов А.А. Электронное строение воды. – М.: Научное обозрение.
11. Белега Е.Д., Татаренко К.А., Трубников Д.Н., Черемухин Е.А. Динамика процесса изомеризации гексамера воды // *Химическая физика*, 2009. Том 28, № 5. С. 79–84.
12. Хахалин А.В., Королёва А.В., Шалабаева В.Т., Ширшов Я.Н. Исследование эволюции структуры сетки водородных связей водных кластеров при температуре 1 и 300 К // *ВМУ*,

Серия 3. Физика. Астрономия, 2012. № 4. С. 43–50.

13. Карговский А.В. Ангармонические колебательные резонансы в малых водных ассоциатах // Компьютерные исследования и моделирование. Т. 1, № 3, 2009. С. 321–336.

14. Коваленко В.Ф., Бордюк А.Ю., Шутов С.В. Определение формы кластеров воды // Оптика атмосферы и океана, 2011. Т. 24, № 7. С. 601–605.

15. Новаковская Ю.В. Природа водородной связи и сопряжение в Н – связанных системах // Журнал физ. Химии, 2012. Т. 86, № 9. С. 1493–1508.

16. Эллиот А. Инфракрасные спектры полимеров // Успехи физических наук, 1961. Т. LXXIV, вып. 4. С. 627–674.

17. Коваленко В.Ф., Левченко Г.Г., Шутов С.В. Кластерная природа светорассеяния воды // Химия и технология воды, 2005. Т. 27 № 2. С. 111–137.

18. Хахалин А.В., Шалабаева В.Т., Ширшов Я.Н. Исследование инфракрасных спектров размороженной воды при комнатной температуре // ВМУ, Серия 3. Физика. Астрономия, 2012. № 2. С. 44–47.

19. Игнатов И., Мосин О.В., Великов Б. Математические модели, описывающие структуру воды // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ», 2013. № 3. С. 1–25.

20. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.

21. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.

22. Еремина В.В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды I. Моделирование систем // Кибернетическая физика, 2007. № 1(13). С. 12–2.

23. Еремина В.В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды // Кибернетическая физика, 2007. № 2(14). С. 78–88.

24. <http://vodko.info/experiments-that-confirm-the-effects-from-spirit-structurisation.shtml>

25. Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф. Неэмпирическая оценка условий ионизации воды и аморфного льда // Журнал физической химии, 2007. Том 81. № 6. С. 1076–1084.

THE STUDY OF THE CLUSTER STRUCTURE IN THE ICE-WATER SYSTEM BY THE IR SPECTROSCOPY METHOD

O.P. Archegova¹, A.F. Eremina², T.T. Magkoev³, A.D. Pashkov⁴

¹PhD., North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz (vip. sagittarius@yandex.ru).

²PhD., North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz (vip. sagittarius@yandex.ru).

³Dr., professor, North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz. (t_magkoev@mail.ru).

⁴ Graduate student, North Ossetian State University named after K.L. Khetagurova. Russia, Vladikavkaz (vip. sagittarius@yandex.ru).

Abstract. In this paper a study of the ice-water system behavior in the field of phase transition using the IR-spectroscopy method has been carried out, which provides real-time information in the melting process up to the room temperature.

The sample is filtered membrane purification water that was frozen at a temperature of - 50° C. The analysis of the results shows that in the field of the ice-water phase transition, there occurs a cluster formation process with the emergence of an ordered arrangement atoms areas that preserve the hexagonal ice structure and the appearance of cubic packing of the original tetrahedra as the most stable elementary motifs.

Keywords: water, cluster, cluster structure, oscillations, infrared spectra, temperature dependence.

REFERENCES

- Kennedy D., Norman C. What don't we know? // *Since* 2005. V. 309 № 5731 p. 75.
- Malenkov G.G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // *J. Rhys.: Condens. Matter* 2, 2009. V. 283. R. 101.
- Yao H., Lee I., Robinson G.W. Water structure affected by a weak base // *J. Am. Soc.*, 1990, V. 112. R. 5698–5700.
- Urguicli J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of temperature and pressure effects on the radial distribution function of water // *Phy. Rev. Se H.*, 1999/ V. 83. R. 2348–2350.
- Paole P.H., Sciortino F., Essmarn U., Stanley H.E. Phase – behavior of metastable water // *Nature*, 1992. V.300. P. 324–328.
- Solovey A.B., Lobyshev V.I. Промежуточный максимум на кривой радиального распределения воды и его связь с положением сетки водородных связей в жидкой воде // *Zh. fiz. Khim.*, 2006. Т. 80. С. 1778–1783.
- Haggis, G.H., Hasted, J.B., Buchanan, T.J. The dielectric properties of water in solutions / G.H. Haggis, J.B. Hasted, T.J. Buchanan // *J. Chem. Phys.*, 1952. V. 20. R. 1452.
- Michaelides A., Knorrenstern K. Ice nanostructures at hydrophobic metal surface // *Nature mater*, 2007. V. 6. R. 597–601.
- Gets K. V., Subbotin O.S. Амплитудные свойства колебаний аморфных льдов // *Физика твердого тела, полупроводников // Nanostruktur*, 2012. С. 102–108.
- Potapov A.A. Elektronnoe stroenie vody. – М.: Nauchnoe obozrenie.
- Belega E.D., Tatarenko K.A., Trubnikov D.N., Cheremukhin E.A. Dinamika protsessa izomerizatsii geksamera vody // *Khimicheskaya fizika*, 2009. Tom 28, № 5. С. 79–84.
- Khakhalin A.V., Koroleva A.V., Shalabaeva V.T., Shirshov Ya.N. Issledovanie evolyutsii i struktury setki vodorodnykh svyazey vodnykh klasterov pri temperature 1 i 300 K // *VMU, Seriya 3. Fizika. Astronomiya*, 2012. № 4. С. 43–50.
- Kargovskiy A.V. Angormanicheskie kolebatel'nye rezonansy v malykh vodnykh assotsiatakh // *Komp'yuternye issledovaniya i modelirovanie*. Т. 1, № 3, 2009. С. 321–336.
- Kovalenko V.F., Bordyuka Yu., Shutov S.V. Opredelenie formy klasterov vody // *Optika atmosfery i okeana*, 2011. Т. 24, № 7. С. 601–605.
- Novakovskaya Yu.V. Priroda vodorodnoy svyazi i sopryazhenie v N – svyazannykh sistemakh // *Zhurnal fiz. Khimii*, 2012. Т. 86, № 9. С. 1493–1508.
- Elliot A. Infkrasnye spektry polimerov // *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1961. Т. LXXIV, вып. 4. С. 627–674.
- Kovalenko V.F., Levchenko G.G., Shutov S.V. Klaster'naya priroda svetorasseyaniya vody // *Khimiya i tekhnologiya vody*, 2005. Т. 27 № 2. С. 111–137.
- Khakhalin A.V., Shalabaeva V.T., Shirshov Ya.N. Issledovanie infra-krasnykh spektrov razmorozhennoy vody pri komnatnoy temperature // *VMU, Seriya 3. Fizika. Astronomiya*, 2012. № 2. С. 44–47.
- Ignatov I., Mosin O.V., Velikov B. Matematicheskie modeli, opisuyayushchie strukturu vody // *Internet-zhurnal «NAUKOVEDENIE»*, 2013. № 3. С. 1–25.
- Eyzenberg D., Kautzman V. Struktura i svoystva vody. – Л.: Gidrometeoizdat., 1975.
- Yukhnevich G.V. Infkrasnaya spektroskopiya vody. – М.: Nauka, 1973.
- Eremina V.V. Sistematizatsiya matematicheskikh modeley uprugikh vidov polarizatsii vody I. Modelirovanie sistem // *Kiberneticheskaya fizika*, 2007. № 1(13). С. 12–2.
- Eremina V.V. Sistematizatsiya matematicheskikh modeley uprugikh vidov polarizatsii vody II // *Kiberneticheskaya fizika*, 2007. № 2(14). С. 78–88.
- <http://vodko.info/experiments-that-confirm-the-effects-from-spirit-structurisation.shtml>
- Novakovskaya Yu.V., Stepanov N.F. Neempiricheskaya otsenka usloviy ionizatsii vody i amorfnoy l'da // *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2007. Том 81. № 6. С. 1076–1084.