ИЗ ФОНДОВ РОССИЙСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БИБЛИОТЕКИ

Сироткин Дмитрий Анатольевич

Механизм подвижности молекул жидкой воды по данным Раман-спектроскопии автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук

Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук

Специальность 02.00.04

Москва

Российская государственная библиотека

diss.rsl.ru

2006

Сироткин, Дмитрий Анатольевич

Механизм подвижности молекул жидкой воды по данным Раман-спектроскопии [Электронный ресурс]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: специальность 02.00.04 <Физ. химия> / Сироткин Дмитрий Анатольевич; [Ин-т общ. и неорган. химии им. Н. С. Курнакова РАН]. - М.: РГБ, 2005. - Из фондов Российской Государственной Библиотеки.

Текст воспроизводится по экземпляру, находящемуся в фонде РГБ:

Сироткин Дмитрий Анатольевич

Механизм подвижности молекул жидкой воды по данным Раман-спектроскопии автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук

Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук

Специальность 02.00.04

Москва - 2004

Российская государственная библиотека, 2006
(электронный текст)

На правах рукописи

Сироткин Дмитрий Анатольевич

МЕХАНИЗМ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ ЖИДКОЙ ВОДЫ ПО ДАННЫМ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2004

Работа выполнена **в** Институте общей **и неорганической химии им. Н.СКурнакова Российской Академии Наук**

Научные руководители; доктор химических наук
Родникова Маргарита Николаевна
доктор химических наук, профессор
Чумаевский Николай Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Лобышев Валентин Иванович
доктор химических наук, профессор
Зайцев Борис Ефимович

Ведущая организация; Институт физической химии Российской Академии Наук

Защита состоится 23 декабря 2004 года в 11.00 на заседании Диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.СКурнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский прспект, 31.

Автореферат разослан 22 ноября 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета кандидат
химических наук, доцент Очертянова Л.И.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Вода является уникальной и самой распространенной жидкостью на нашей Планете. В ней зародилась жизнь, и многие биологические процессы происходят именно в водной среде. Трудно переоценить значение этого вещества для природных и технологических процессов. Много работ посвящено исследованию этого вещества различными физическими и химическими методами. И все-таки остается целый ряд нерешенных вопросов, одним из которых является вопрос о механизме подвижности молекул в жидкой воде. Трудность его заключается, с одной стороны, в природе жидкого состояния - конденсированной и весьма подвижной фазы, с другой - в образовании пространственной сетки водородных связей молекулами воды в жидком состоянии и особенностями самой водородной связи. Исследование этого вопроса - одна из важнейших задач физической химии растворов.

Принятый ранее, так называемый, "дырочный" механизм подвижности молекул в жидкой воде не мог объяснить ряд экспериментальных фактов, как-то близость коэффициентов самодиффузии молекул воды и простых неассоциированных жидкостей, равенство энергий активаций процессов, характеризующих вращательное и поступательное движение, а также равенство этих энергий в температурном интервале 288—ЗОЗК энергии одной водородной связи (~ 20 кДж/моль). "Дефектный" механизм, предложенный в компьютерных экспериментах [1-2], и основанный на подвижности молекул воды по дефектам пространственной сетки Н-связей, нуждался в подтверждении его прямым экспериментальным методом, в уточнении и физическом обосновании.

В данной работе вопрос о механизме подвижности молекул в жидкой воде исследуется методом комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопии) на частотах валентных O-H(O-D) колебаний, которые

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА С.Петербург 09 100 Акт. 965

напрямую связаны с межмолекулярными колебаниями. Этот метод дает картину изменения Н-связей в пикосекундном интервале - интервале времен жизни молекул в положении равновесия и времен жизни водородных связей.

Цель работы — тщательное экспериментальное исследование легкой, тяжелой и полутяжелой воды, а также водных растворов 1:1 электролитов на частотах полосы валентных OH (O-D) колебаний с целью получения новых экспериментальных данных о водородных связях в жидкой воде, дающих основание для предложения механизма подвижности молекул воды на сетке Н-связей.

Научная новизна — впервые были обнаружены две новые составляющие сложной полосы О-Н колебаний в жидкой воде, существование которых было подтверждено изотопным эффектом в тяжелой и полутяжелой воде, а также исследованием водных растворов 1:1 электролитов и солей клозоборатов. Исследование 5-ти составляющих сложной полосы валентных O-H(O-D) колебаний позволило сделать обоснованное отнесение частот и впервые зарегистрировать бифуркатные водородные связи в жидкой воде. Это исследование показало дискретность энергетических состояний молекулы в жидкой воде и дало возможность рассматривать ее связи как независимые осцилляторы.

На основании экспериментальных данных по Раман-спектрам исследованных водных систем была предложена модель вращательных переориентаций молекул в жидкой воде, показан и обоснован переход вращательного движения в поступательное. Была оценена энергия и времена жизни линейных, бифуркатных и трифуркатной Н-связи в жидкой воде. Таким образом, механизм подвижности молекул воды через дефекты сетки Н-связей, т.е. через образование бифуркатной Н-связи, был продемонстрирован и впервые решен на основании экспериментальных данных по Раман-спектрам воды и водных систем.

Практическая ценность работы. Предложенный механизм подвижности молекул жидкой воды на пространственной сетке Н-связей объяснил непонятные ранее факты, как-то равенство энергий активации вращательного и поступательного движений и равенство этих энергий активации энергии одной Н-связи. Этот механизм объяснил близость значений коэффициентов самодиффузии простых неассоциированных жидкостей и воды. Знание механизма подвижности крайне важно, прежде всего, для объяснения биологических процессов, которые происходят, в основном, в водной среде, а также для ряда технологических процессов, например, для выбора оптимальных условий экстракции из водных сред.

На защиту выносятся следующие положения;

1. Обнаружение двух новых составляющих полосы валентных O-H (O-D) колебаний в Раман-спектре легкой, тяжелой и полутяжелой воды, а также в водных растворах 1:1 электролитов,
2. Анионный эффект в дефектообразовании пространственной сетки Н-связей в водных растворах 1:1 электролитов,
3. Наличие бифуркатных водородных связей в жидкой воде,
4. Экспериментальное доказательство "дефектного" механизма подвижности молекул в жидкой воде,
5. Оценка энергии и времен жизни водородных связей в жидкой воде.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих Международных конференциях: VII (1998г), VIII (2001 г), XI (2004г) "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" Иваново; XIIIth Conference-Workshop "Horizons in Hydrogen Bond Research". 1999. Wroclaw-Swiradov Zdroj. Poland; First Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions. 2001 Gdansk Poland; "International Conference on Hydrogen Bonding." 2004. Moscow, Klyaz'ma; Итоговая конференция ИОНХ РАН 1998. Работа поддержана грантами РФФИ№№ (03-03-32832), (03-03-32836).

По материалам диссертации опубликовано 10 работ.

Объем и структура работы диссертационная работа состоит из введения обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 80 наименований. Работа изложена на 102 страницах печатного текста и содержит 30 рисунков в основной части и 11 - в приложении, 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность исследования и сформулированы цель и задачи работы.

Литературный обзор по исследуемой проблеме содержит шесть разделов, в которых приводится обзор имеющихся в литературе сведений по строению молекулы воды, природе водородной связи, особенностях бифуркатных водородных связей, основным характеристикам пространственной сетки Н-связей в жидкой воде, подходам к структуре жидкости, жидкой воды и механизма подвижности молекул воды на объемной сетке водородных связей.

К литературному обзору относится также раздел, посвященный описанию теории метода колебательной спектроскопии и имеющимся в литературе данным по спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопии) жидкой воды.

Экспериментальная часть. Исследовались Раман-спектры легкой, тяжелой и полутяжелой воды, а также водных растворов 1:1 электролитов и солей клозоборатов в широком интервале концентраций. Для приготовления образцов использовался бидистиллят и вода Milli-Q с сопротивлением 18 МОм. марки "Изотоп" использовалась без дополнительной очистки. Полутяжелую воду и растворы 1:1 электролитов марки "ХЧ", без дополнительной очистки, готовили гравиметрически. Цезиевая и рубидиевая соли больших анионов — клозоборатов, были синтезированы в лаборатории академика Н.Т. Кузнецова и предоставлены нам для приготовления растворов.

Исследование Раман-спектров было выполнено на лазерном спектрометре ДФС-24 (ЛОМО, Россия) с двойным монохроматором. В качестве возбуждающей линии использовалась зеленая линия аргонового лазера ILA-120 ("Carl Zeiss") с длиной волны 514.5 нм. Мощность излучения на образце была близка к 200 мВт. Линейная ширина щели составляла 0,07^0,090 мм. Использовался интерференционный светофильтр. Применялась методика съемки образцов в запаянных капиллярах диаметром ~ 1 мм в схеме 90°. Раман-спектры снимались в $I_{\parallel}$ - и $I_{\perp}$ -поляризациях с использованием поляризационной призмы и пластины $\lambda/2$. $I_{\parallel}$ - интенсивность рассеянного света с электрическим вектором, параллельным электрическому вектору падающего света, $I_{\perp}$ интенсивность рассеянного света с электрическим вектором, перпендикулярным электрическому вектору падающего света.

Исследуя Раман-спектры в $I_{\parallel}$ - и $I_{\perp}$ - поляризациях, мы имели полную картину экспериментальных данных, поскольку в $I_{\parallel}$ входят как изотропная (I_{α}), так и анизотропная (I_{β}) составляющие, иными словами, $I_{\parallel} = I_{\alpha} + I_{\beta}$, а $I_{\beta} = 4/3I_{\perp}$ и $I_{\alpha} = I_{\parallel} - 4/3I_{\perp}$. Это позволило нам получить уникальные результаты.

Раман-спектры снимались при комнатной температуре (296K) без термостатирования.

Спектры записывались в линейной шкале длин волн, т.к. именно в линейной шкале длин волн наиболее четко проявляются особенности спектров. Полученные результаты затем переводились в линейную шкалу волновых чисел, в которой в ряде случаев проводилось разложение на гауссовы составляющие. Были созданы специальные программы перевода шкалы линейных длин волн в линейную шкалу волновых чисел. Наш Раман-спектрометр может регистрировать Раман-спектры как в записи на самописце (заводская разработка), так и в записи на жесткий диск компьютера с последующим просмотром на мониторе (наша разработка).

Большинство исследователей работают в линейной шкале волновых чисел и именно поэтому ими не были замечены те особенности Раман-спектров воды, которые были получены в работе.

Результаты и их обсуждение

Раман-спектры легкой воды в области валентных OH колебаний были получены с использованием указанных выше методики и спектрометра. Результаты представлены на рис. 1.

Кроме трех описанных в литературе составляющих полосы валентных O-H колебаний с частотами ~3200 $см^{-1}$ ~3400 $см^{-1}$ и ~3600 $см^{-1}$ нами были обнаружены две новые составляющие этой полосы с частотами 3441 $см^{-1}$ и 3473 $см^{-1}$. Съемка в двух поляризациях дает возможность судить о симметрии исследованных образцов. В $I_{\perp}$ гасятся составляющие, отвечающие наиболее симметричным образцам. Из рис. 1 видно, что наименее симметричным образцам отвечают новые, выявленные нами, составляющие O-H колебаний жидкой воды. Следует указать, что в литературе, в основном, приводятся данные Раман-спектров, снятых в поляризации.

Для подтверждения наличия новых, обнаруженных нами составляющих полосы валентных O-H колебаний в жидкой воде, были исследованы Раман-спектры тяжелой воды в области O-D колебаний (рис.2) и полутяжелой воды (рис. 3).

Из рис.2 видно, что полоса валентных O-D колебаний в тяжелой воде имеет также 5 составляющих, коррелирующих с аналогичными составляющими полосы валентных O-H колебаний легкой воды с коэффициентом пересчета ~ 1,36 т.е. - V2 . Новые составляющие полосы валентных колебаний в жидкой воде 3441 $см^{-1}$ (H_2O)- 2527 $см^{-1}$ (D_2O) и 3473 $см^{-1}$ (H_2O) - 2553 $см^{-1}$ (D_2O).

Сравнивая рис. 3 с рис. 1 и 2 отметим близость частот O-H (O-D) колебаний соответственно молекул H_2O и H-OD с одной стороны и D_2O и

D-OH - с другой. Это дает нам основание говорить о связях молекулы жидкой воды, как о независимых осцилляторах.

Таким образом, нами были получены и изотопно подтверждены две новые составляющие полос валентных OH и O-D колебаний в Раман-спектрах изотопных молекул воды.

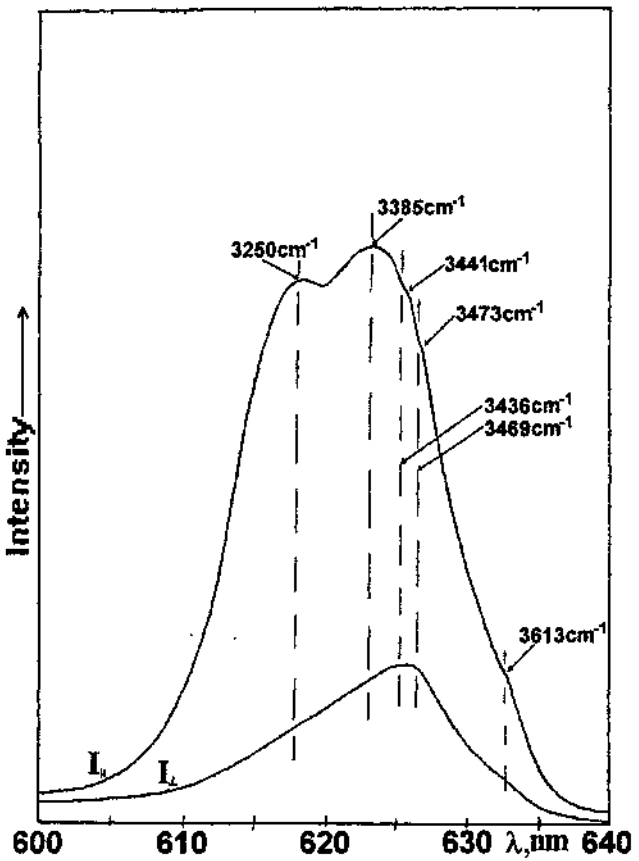

Рис. 1. Раман-спектр жидкой воды в области валентных O-H колебаний; съемка в $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ поляризациях

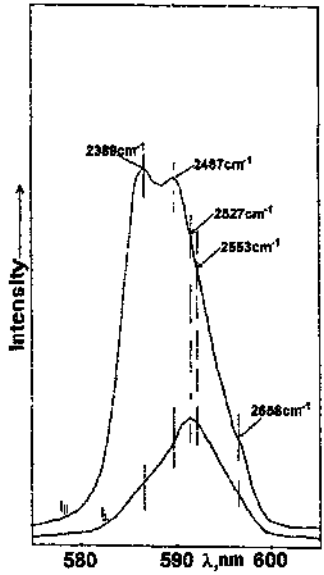

Рис. 2. Раман-спектр тяжелой воды в области валентных O-D колебаний.

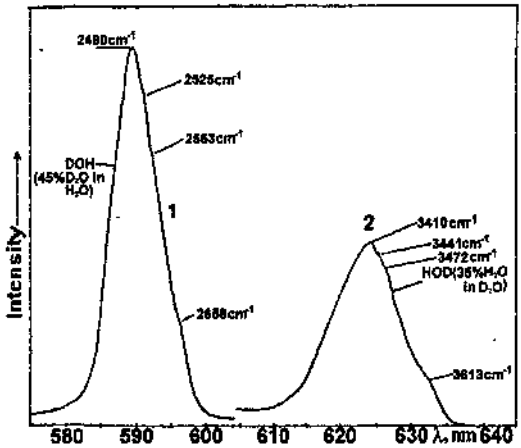

Рис. 3. Раман-спектры полутяжелой воды: 1 HO-D (45% D_2O в H_2O), 2 H-OD (45% H_2O в D_2O) в $I_{\parallel}$ поляризации.

Далее нами были исследованы водные растворы галогенидов щелочных металлов в широком интервале концентраций, вплоть до насыщения. Исследования показали, что изменение катиона при одном и том же анионе не влияет на Раман-спектры водных растворов в области полосы валентных O-H колебаний воды. Природа же аниона, в первую очередь размер одновалентного иона галогена, играет определяющую роль в изменении формы полосы валентного O-H колебания молекулы воды в Раман-спектрах растворов 1:1 электролитов. Рис. 4 демонстрирует это на примере Раман-спектров насыщенных растворов хлорида лития и насыщенного раствора иодида калия. Интересно, что в Раман-спектрах всех хлоридов в области валентных O-H колебаний выделяется первая открытая нами составляющая 3441 см$^{-1}$, а все иодиды "выделяют" вторую новую составляющую 3473 см$^{-1}$.

На Рис. 5 представлены Раман-спектры насыщенных растворов этих же солей в полутяжелой воде на частотах O-D и O-H колебаний.

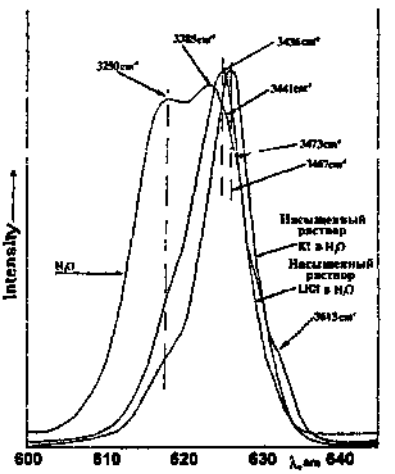

Рис. 4. Раман-спектры и насыщенных растворов LiCl и KI в H_2O поляризации в интервале частот валентных O-H колебаний.

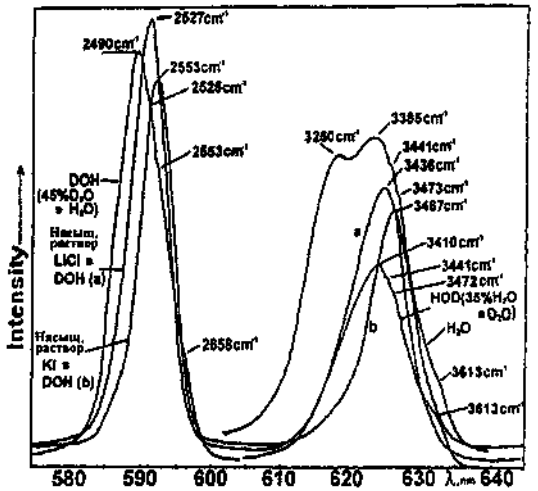

Рис. 5 Раман-спектры HOD, H_2O и насыщенных растворов LiCl (a), и KI (b) в HOD.

Были исследованы Раман-спектры водных растворов всех галогенидов щелочных металлов во всем диапазоне растворимости при 296K. В независимости от катиона все хлориды и бромиды "выделяли" новую открытую нами составляющую полосы валентных O-H (O-D) колебаний с частотой 3441 $см^{-1}$ (2527 $см^{-1}$), а все иодиды - вторую с частотой 3473 см (2553 см). Только ион фтора, обладающий меньшим, чем вода, кристаллографическим радиусом "сдвигает" полосу валентных O-H (O-D) колебаний в сторону более низких волновых чисел. Это продемонстрировано на рис. 6.

Анионный эффект, регистрируемый Раман-спектроскопией легко понять, если учесть, что мы исследуем полосу валентных O-H (O-D) колебаний, очень чувствительную к окружению. И именно анионы, образующие слабые H-связи с водой, будут выявлять высокочастотные составляющие этой полосы. Только фтор, обладающий большей электроотрицательностью, чем кислород, образует более сильные H-связи.

Поэтому в случае фторидов полоса сдвигается в сторону низкочастотной компоненты. Обращает на себя внимание и тот факт, что полученная нами картина Раман-спектров водных растворов 1:1 электролитов напрямую связана с размерами анионов.

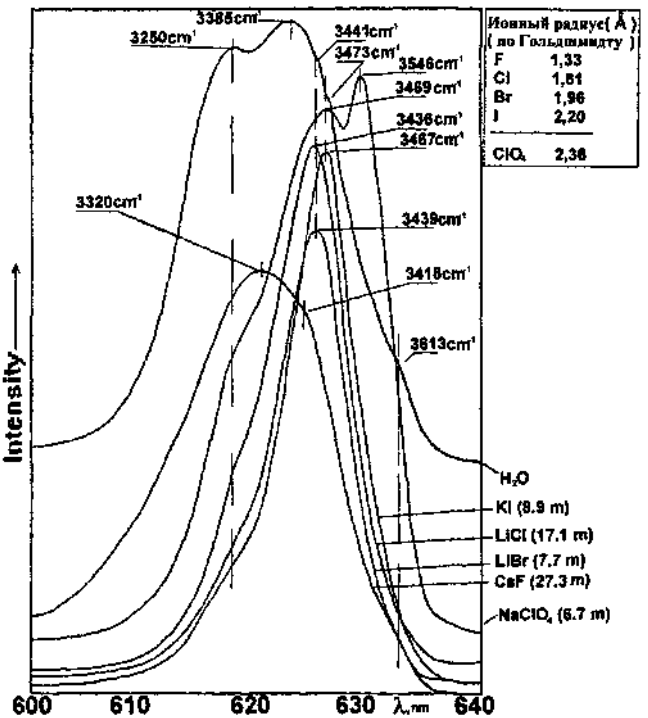

Рис. 6. Результаты по исследованию Раман-спектров водных растворов 1:1 электролитов предельных концентраций

Следовательно, чтобы выявить последнюю самую слабую составляющую полосы валентных O-H (O-D) колебаний, необходимо было исследовать водный раствор соли с большим по размеру, чем иод, анионом. Однозарядные анионы типа тетрафенилбората отвечают слабым

кислотам и в водном растворе соли щелочных металлов этих анионов подвергаются гидролизу, что смазывает картину спектров. Поэтому мы обратились к очень большим, но двухзарядным анионам - клозоборатам: $Cs_2(B_{12}H_{12})$ и $Rb_2(B_{10}Cl_{10})$. На рис. 7 показано как меняется Раман-спектр H_2O в случае водных растворов клозоборатов. Более четко проявляется слабая компонента полосы O-H колебаний около 3613 см$^{-1}$ (H_2O) и 2658 см (D_2O).

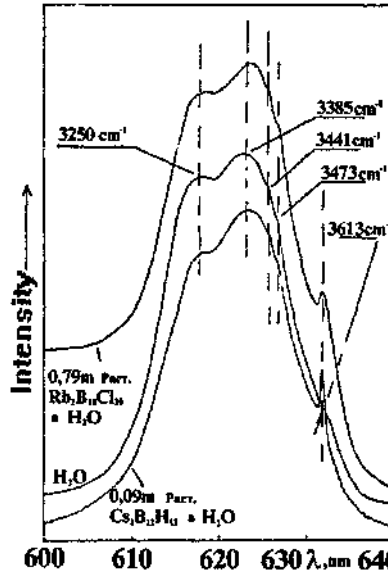

Рис. 7. Раман-спектры растворов $Cs_2(B_{12}H_{12})$ и $Rb_2(B_{10}Cl_{10})$ в легкой воде.

Из экспериментальных данных по Раман-спектрам легкой, тяжелой и полутяжелой воды, а также водных растворов 1:1 электролитов и солей клозоборатов можно сделать следующие выводы: 1. полоса валентных O-H (O-D) колебаний состоит из 5-и компонент, 2. на соотношение интенсивностей компонент сложной полосы валентных колебаний в случае

растворов ряда солей больше всего влияет размер аниона, способного создать дефекты в пространственной сетке Н-связей воды. Набор дефектов дискретен, 3. связи молекулы воды можно рассматривать как независимые осцилляторы, 4. молекулы воды находятся в дискретных энергетических состояниях.

Механизм подвижности молекул в жидкой воде.

На основании полученных экспериментальных данных по Раман-спектрам водных систем нами была предложена модель вращательных переориентации молекул в жидкой воде. Мы рассмотрели вращение центральной молекулы в пентамолекулярной полностью водородносвязанной структурной единице, которую можно рассматривать как единицу пространственной сетки Н-связей воды.

На рис. 8 показана такая пентамолекулярная структурная единица, на рис. 9 - предлагаемая нами модель вращательных переориентации. Раман-спектры сняты в области валентных О-Н колебаний. В центральной молекуле О-Н связей две. Отнесение частот к 1-ой и 2-ой связям следующие. К 1-ой из них мы относим полосу 3250 см , ко 2-ой - 3385 см При повороте центральной молекулы вокруг 1-ой связи на 60° возникает второй конформер, - конформер с бифуркатной связью, которая соотнесена с частотой 3441 см'[1] - новой открытой нами составляющей. Следующий этап - поворот вокруг бифуркатной связи на 60°. При этом получается III-ий конформер, - конформер со второй более слабой бифуркатной связью, которую мы соотносим с частотой 3473 см и, наконец, оставляя эту связь неизменной, осуществляем следующий поворот вокруг нее на 60° и получаем IV-ый конформер с совсем слабой трифуркатной связью, частота колебаний которой самая высокая - 3613 см".

В таблице 1 представлены частоты (см) характеризующие каждый из четырех конформеров и отмечено ориентировочное процентное

содержание каждого из конформеров, рассчитанное нами из разложения Раман-спектра на гауссовы составляющие.

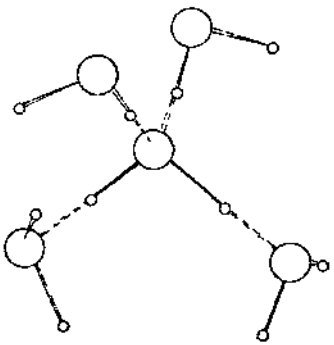

Рис. 8. Пентамолекулярная структурная единица пространственной сетки водородных связей в жидкой воде.

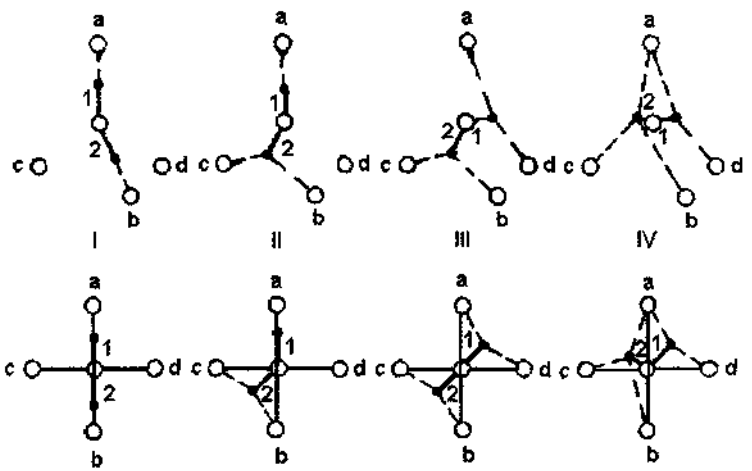

Рис. 9. Возможные конформеры в пентамолекулярной структурной единице пространственной сетки Н-связей в жидкой воде.

Пример такого разложения для воды и его изменение для Раман-спектров водных растворов хлорида и иодида цезия показаны на рисунке 10. Отметим что содержание 1-ого конформера с двумя линейными Н-связями мало, но при этом содержание линейных Н-связей порядка 50%, т.к. они входят в разные конформеры (I и II). Таким образом наша модель исходит из наличия в жидкой воде четырех поворотных конформеров. Большинство составляют конформеры, содержащие бифуркатные Н-связи.

Таблица 1. Отнесение частот колебаний конформеров и их процентный состав.

H_2O (296K)			
	конформер.,%	связь 1 ($см^{-1}$)	связь 2 ($см^{-1}$)
конформер I	5	3250	3385
конформер II	47	3250	3441
конформер III	28	3473	3441
конформер IV	20	3473	3613
D_2O			
конформер I	12	2389	2487
конформер II	37	2389	2527
конформер III	38	2553	2527
конформер IV	21	2553	2658
HOD			
конформер I		2490	3410
конформер II		2525	3410
		2490	3441
конформер III		2525	3472
		2553	3441
конформер IV		2658	3472
		2553	3613

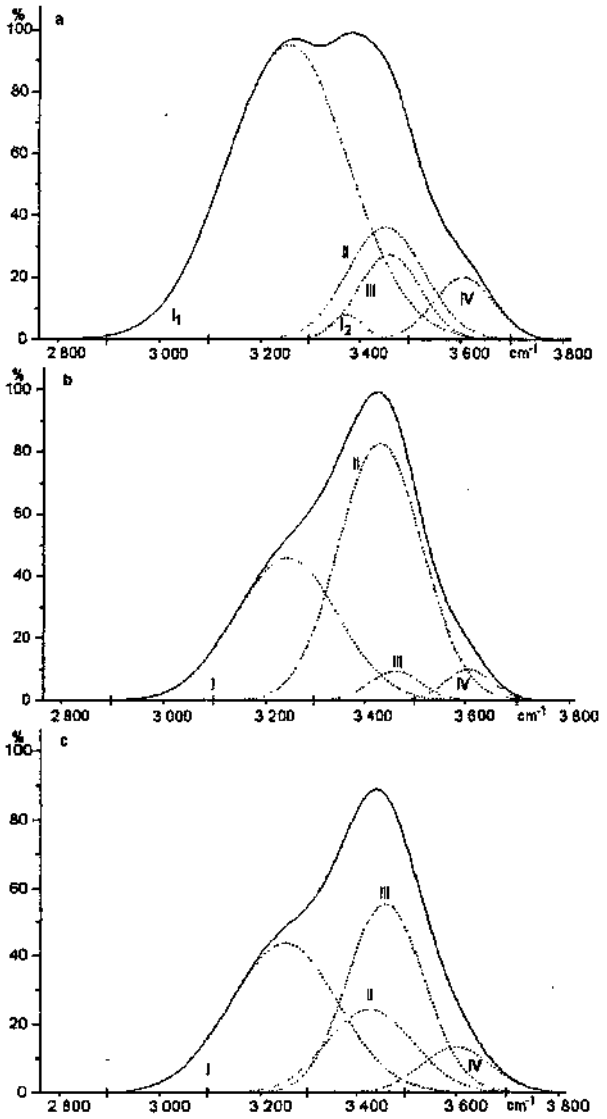

Рис. 10. Компьютерное разложение на гауссовы составляющие полосы валентных O-H колебаний: жидкой легкой воды (a), раствора 5.17 m CsCl (b), насыщенного раствора CsI (c).

Мы смогли оценить энергию Н-связей в жидкой воде, каждой из которых отвечает составляющая сложной полосы валентных О-Н колебаний. Была построена зависимость энергии Н-связи от частоты внутренних О-Н колебаний, при этом за конечные точки были взяты частота валентных О-Н колебаний в газовой фазе - 3700 см при энергии Н-связи, равной 0, и частота 3250 см линейной Н-связи - самая низкочастотная составляющая полосы О-Н колебаний с энергией Н-связи ~ 20 кДж/моль. Проведя прямую между этими точками, и нанеся определенные нами частоты колебаний для каждой из составляющих, мы смогли определить энергии Н-связей из графика рис. 11.

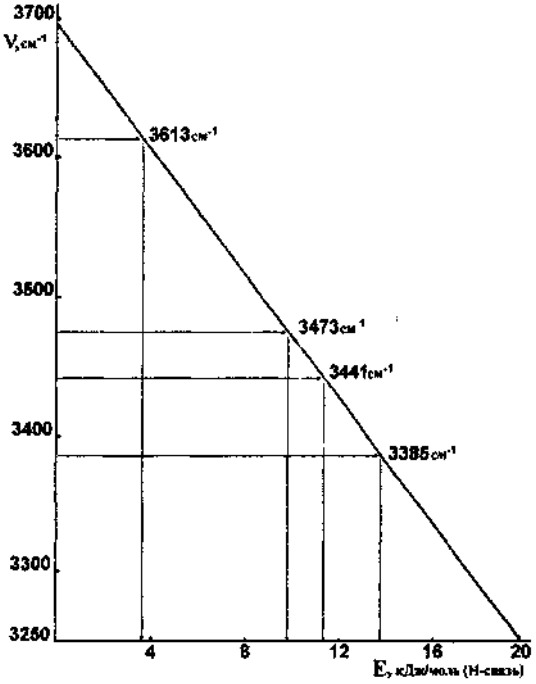

Рис. 11. Зависимость энергии Н-связи от частоты внутренних валентных О-Н колебаний

Полученные нами оценочные значения энергий Н-связей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Энергии водородных связей в H_2O при 296К.

Тип Н-связи	Частота О-Н колебаний, ν, $см^{-1}$	Энергия Н-связи – Е, кДж/моль
Линейная	3250	20,0
Линейная	3385	14,0
Бифуркатная	3441	11,2
Бифуркатная	3473	10,0
Трифуркатная	3613	3,6

На основании данных таблицы 2 можно сделать следующие выводы:

1. Трифуркатная Н-связь, характеризуемая самой высокочастотной составляющей полосы О-Н колебаний, обладает такой низкой энергией, что переход вращательного движения молекулы в поступательное весьма вероятен,

2. Линейные Н-связи в молекуле, характеризуемые частотами 3250 $см^{-1}$ и 3385 $см^{-1}$, отличаются по энергии на 6 кДж/моль, что служит начальным импульсом к повороту молекулы.

И, наконец, приведем времена жизни Н-связей в жидкой воде, рассчитанные нами по формуле Френкеля.

$\tau = \tau_0 * e^{E/RT}$, где τ - время жизни Н-связи $\tau_0 = 1/2\pi\nu c$, - характеристическое время найденных частот ν_i, с – скорость света, Е – оцененная нами энергия Н-связи.

Рассчитанные нами времена жизни Н-связей приведены в таблице 3.

В качестве частот колебаний мы выбрали частоты компонент полосы валентных О-Н колебаний, т.к. они определяются наличием водородных связей в жидкой воде (частоты заторможенных трансляций ~ 170 $см^{-1}$ [3]).

Вероятно, полоса заторможенных трансляций, так же как и полоса валентных колебаний является сложной. Но выделить ее составляющие не представляется возможным. Поскольку частота в указанной формуле входит в знаменатель предэкспоненциального множителя, то замена приведенных частот на частоту заторможенных трансляций (~ 170 см$^{-1}$) мало скажется на оценках времен жизни водородной связи в жидкой воде.

Таблица 3. Оценка времен жизни различных видов водородных связей в жидкой воде при 296К

ν, см$^{-1}$	τ_0, с	Е, кДж/моль	τ, с
3250	$1.63*10^{-15}$	20.0	$5.52*10^{-12}$
3385	$1.57*10^{-15}$	14.0	$4.63*10^{-13}$
3441	$1,54*10^{-15}$	11.2	$1.46*10^{-13}$
3473	$1,53*10^{-15}$	10.0	$8.89*10^{-14}$
3613	$1.47*10^{-15}$	3.6	$6.34*10^{-15}$

Из таблицы 3 видно, что наиболее долгоживущей является самая сильная линейная связь - $5,52*10^{-12}$ с, а самой короткоживущей - трифуркатная $6,34*10^{-15}$ с. Полный поворот молекулы, проходящей через все виды Н-связей, происходит за $6,3*10^{-12}$ с, что соответствует данным диэлектрической и ЯМР релаксации, а также компьютерному эксперименту [4-5].

Таким образом, поворот молекулы в жидкой воде является начальным шагом к ее трансляции, а подвижность молекулы в жидкой воде идет через образование бифуркатных (разветвленных) Н-связей, которые можно рассматривать как дефекты пространственной сетки Н-связей в жидкой воде.

Предложенная модель вращательных переориентации молекул в жидкой воде и вытекающий из нее механизм подвижности молекул на пространственной сетке Н-связей является компромиссом между

континуальной и смешанной моделями структуры жидкой воды, которых придерживались спектроскописты на ранних этапах исследования жидкой воды.

Выбор исследования Раман-спектров жидкой воды в области валентных O-H (O-D) колебаний для суждения о характеристиках водородной связи вполне обоснован, т. к. частоты и силовые постоянные внутримолекулярного колебания O-H (O-D) воды обуславливают характер водородной связи.

Выводы

1. Обоснован механизм подвижности молекул в жидкой воде, основанный на образовании дефектов в пространственной сетке H-связей
2. Установлен сложный характер полосы валентных O-H (O-D) колебаний в Раман-спектрах жидкой воды: выявлены две новые составляющие и обнаружены 5 компонент этой полосы.
3. Впервые на основании экспериментальных данных продемонстрировано наличие бифуркатных водородных связей в жидкой воде и оценена их энергия и время жизни.
4. Показано, что определяющим в дефектообразовании пространственной сетки H-связей в водных растворах 1:1 электролитов является анионный эффект.
5. Проведена интерпретация Раман-спектров на основе модели независимых осцилляторов, что следует из сопоставления Раман-спектров H_2O и D_2O, с одной стороны, и HOD - с другой.
6. Предложена модель вращательных переориентаций молекул в жидкой воде и выявлены 4 поворотных конформера, в двух из которых имеются линейные связи, а в двух - бифуркатные водородные связи.
7. Вращение молекулы воды внутри пентамолекулярной структурной единицы сетки водородных связей обусловлено разностью энергий H-связей этой молекулы.

8. Показана связь вращательного и поступательного движения молекул воды.

9. Показано, что жидкая вода имеет непрерывную сетку Н-связей, но при этом ее молекулы находятся в дискретных энергетических состояниях, что является своеобразным компромиссом между континуальной и смешанной моделями жидкой воды.

Цитируемая литература;

1. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. "Network defects and molecular mobility in liquid water" J. ChemPhys. 1992. V.96. P.3857-3865.
2. Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г. "Механизм отрицательной гидратации". Докл. АН 1992. Т.324. №2.С368 -372.
3. Юхневич Г.В. "Инфракрасная спектроскопия воды". М.: Наука. 1973 с. 206.
4. Hertz H.G. "Nuclear Magnetic Relaxation Spectroscopy" in "Water. Comprehensive Treatise" 1973 V.3. P. 301-399.
5. Маленков Г.Г. Тытик Д.Л. "Динамический критерий водородной связи для анализа структуры водных кластеров" Изв. АН, серия физическая 2000. Т. 64 №8, с, 1469-1474.

По теме диссертации опубликованы следующие работы;

1. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. "Raman Spectra of Light and Heavy Water in the O-H and O-D Stretching Vibrations Region." J. Molecular Liquids 1999. V. 82. P. 39-46.
2. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. "Cationic Effect in Aqueous Solutions of 1:1 Electrolytes by Raman Spectral Data". // J. Molecular Liquids 2001. V.91. P.81-90.
3. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J., Solntzev K.A., Sirotkin D.A. Gogvadze G.V. "Raman Spectroscopic Study on the Nature of Components of the Water Stretching Band".J. Molecular Liquids 2002. V. 100. P.41-45.
4. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. "Cation effect in aqueous solutions of 1:1 electrolytes by Raman spectral data". Abstracts of VII

International Conference "The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions" P. 26.1998. Ivanovo, Russia.

5. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. "New Data From Raman Spectra of Light and Heavy Water in O-H and O-D Stretching Region." "XIIIth Conference - Workshop. Horizons in Hydrogen Bond Research." Abstracts. P. 14.1999. Wroclaw-Swiradov Zdroj, Poland.
6. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J., Sirotkin D.A. "Anionic effect in aqueous solution on Raman spectral data". Abstracts of VIII International Conference "The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions" P. 58 2001. Ivanovo, Russia.
7. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. "Interpretation of Vibrational Spectra of Liquid Water". Abstracts of First Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions, p.78. School of Physical Organic Chemistry. Gdansk 2001. Poland.
8. Петренко В.Е., Боровков А.В., Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А. "Динамика водородной связи в жидкой воде по данным компьютерного моделирования". IX International Conference "The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions". Abstracts P. 64. June 28 - July 2,2004. Plyos, Russia.
9. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Каюмова Д.Б., Сироткин Д.А. "Некоторые особенности структуры соединений с водородными связями по данным Раман-спектроскопии: H_2O, H_2O_2, $HOCH_2CH_2OH$". IX International Conference "The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions". Abstracts P. 46. June 28 - July 2,2004. Plyos, Russia.
10. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. "The Temperature Dependence of Rotational Reorientation of the Liquid Water Molecules" International Conference on "Hydrogen Bonding" Book of Abstracts 016, October 6-10,2004, Moscow, Klyaz'ma, Russia.

Принято к исполнению: 16.11.2004
Исполнено: 17.11.2004

Заказ № 048
Тираж 150 экз.

ООО "ПЦ Кардинал" ИНН 7706521512
г. Москва, Пыжевский пер., д. 5
(095)239-91-34

№24108