

03:09

## Гигантский сдвиг частоты в спектре рамановского рассеяния водой на поверхности металлического серебра

© М.Е. Компан, В.Г. Малышкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,  
Россия  
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

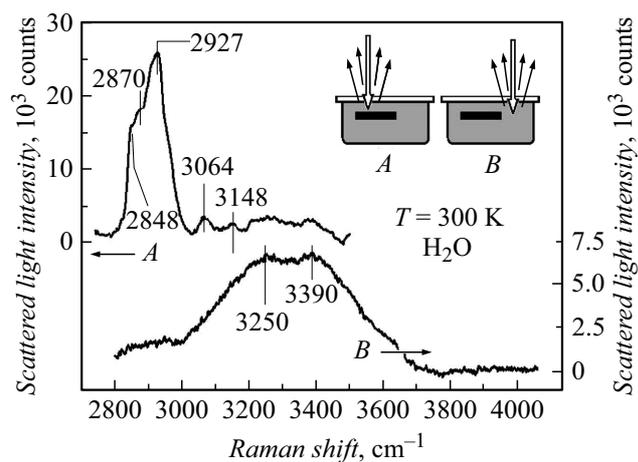
Поступило в Редакцию 23 июня 2017 г.

В спектре рамановского рассеяния света водой, адсорбированной на поверхности металлического серебра, обнаружен аномально большой сдвиг частоты колебания по сравнению с частотой колебаний в объеме. Проводится сравнение с результатами других авторов; обсуждаются возможные интерпретации эффекта.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.02.45469.16934

При изучении рамановского рассеяния света из приповерхностной области погруженного в воду серебряного электрода была обнаружена интенсивная полоса в области  $2850\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ . Форма и частота этой полосы относительно близки к форме и частоте хорошо известной полосы симметричного растяжения (*symmetric stretching*) молекулы воды  $3250\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  [1–3]. В спектре света, рассеянного водой из объема, полосы в области  $2850\text{--}2930\text{ см}^{-1}$  вообще не наблюдаются. Если предположить, что обнаруженная полоса обусловлена теми же или близкими типами колебаний, что и полоса  $3250\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  в спектре жидкой воды в объеме, это означает, что присутствие металлической (Ag) поверхности сдвигает частоты колебаний более чем на 10%. Первое сообщение о наблюдении полосы  $2850\text{--}2930\text{ см}^{-1}$  было опубликовано в [4]. Там же приведено описание регистрирующей аппаратуры.

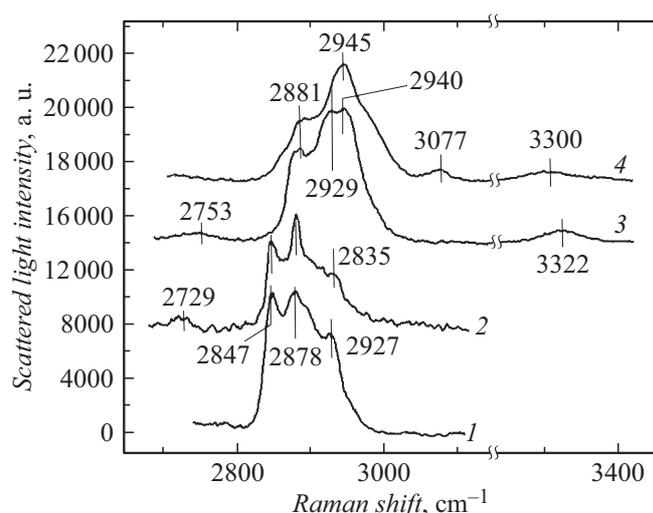
Наиболее простой проверкой существования сдвига было сравнение спектров воды на поверхности серебра и из объема *in situ*. Для этого кювета сдвигалась так, что свет фокусировался не на поверхности серебра, а в воде, внутри объема кюветы (рис. 1). В том



**Рис. 1.** Спектры рассеяния света внутримолекулярным колебанием воды (symmetric stretch mode). *A* — на поверхности металлического серебра, *B* — в объеме воды. Возбуждение 632.8 nm.  $T = 300$  K.

случае, когда свет фокусировался за пределами серебряной пластины, полоса в рамановском спектре регистрировалась на обычном месте ( $3250\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ). Таким образом, в двух экспериментах, отличавшихся лишь миллиметровым сдвигом кюветы, характерные полосы в спектрах рамановского рассеяния отличались по положению более чем на  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Важным аргументом были результаты эксперимента по рассеянию света свежешлифованной поверхностью серебра на воздухе. В этом случае полоса ( $3250\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ) не наблюдалась, а полоса  $2850\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$  регистрировалась, хотя ее интенсивность была меньше (примерно на порядок), чем для полосы в спектре поверхности металла, покрытого водой. Можно было бы, сделать вывод, что этот результат противоречит предположению о том, что указанная полоса принадлежит колебаниям молекул воды. Однако оценка не подтверждает такого вывода. Простой расчет по молекулярно-кинетической теории (в предположении полного прилипания) показывает, что число молекул воды, ударяющихся в обычных лабораторных условиях об открытую поверхность, было бы достаточным, чтобы за 1 s покрыть ее слоем



**Рис. 2.** Спектры рамановского рассеяния света некоторыми гидрофильными материалами в области полосы адсорбированной воды.  $T = 300$  К. Масштабы спектров по вертикали изменены для удобства сопоставления. 1 — полтитанат калия ( $K_2O \cdot 4TiO_2$ , порошок), возбуждение 632.8 нм; 2 — слой наночастиц золота на меди, возбуждение 532 нм; 3 — алифатический сополиамид (полимерные волокна), возбуждение 632.8 нм; 4 — человеческий эпидермис, возбуждение 632.8 нм.

жидкости толщиной в  $5-8 \mu m$ . Тем самым эксперимент показывает, что полоса в области  $2850-2930 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается в условиях, когда загрязнения поверхности удалены, а присутствие адсорбированной воды вполне допустимо. На наш взгляд, результат этого эксперимента подтверждает интерпретацию обнаруженной полосы  $2850-2930 \text{ cm}^{-1}$  как полосы, обусловленной адсорбированной водой.

Указанная полоса также эпизодически регистрировалась в некоторых других наших экспериментах, не связанных друг с другом. Соответствующие спектры показаны на рис. 2. На этом рисунке приведены спектры рассеяния от полтитаната калия ( $K_2O \cdot 4TiO_2$ , порошок), от поверхности медной фольги, покрытой слоем золотых наночастиц. Аналогичная полоса хорошо различима в спектре рассеяния света

алифатическим сополиамидом (полимерными волокнами). Названные материалы имеют мало общего, за исключением того, что все они гидрофильны, и можно ожидать, что эти материалы будут содержать адсорбированную (и/или связанную) воду. Структура компонент и точное положение полос в этих спектрах несколько различаются, но во всех указанных случаях наблюдается трапециевидная полоса в спектральной области  $2850\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ . Эти наблюдения служат аргументами в пользу предположения о том, что обнаруженная нами полоса обусловлена адсорбированной водой.

Поиск сведений в литературе показал, что полоса около  $2900\text{ см}^{-1}$  наблюдалась другими авторами в спектрах рамановского рассеяния света биологическими материалами. Например, в [5] подобная полоса была зарегистрирована в спектре рассеяния света эпидермисом (верхним слоем кожи). Эксперименты по рассеянию света в эпидермисе были воспроизведены на нашей установке и на наших образцах, и полученный спектр оказался подобен спектру из работы [5] (кривая 4 на рис. 2).

Нельзя не заметить, что спектры на рис. 2 проявляют попарное сходство: спектры 1,2 (неорганические материалы) и спектры 3,4 (биологический материал и полимер). Помимо общего сходства наблюдается совпадение или близкое положение компонент. В спектрах 3,4 проявляются также слабые полосы в обычной для жидкой воды области около  $3300\text{ см}^{-1}$ . В спектре, измеренном на поверхности серебра (рис. 1), положения компонент близки к положениям компонент в спектрах поверхности неорганических материалов (кривые 1,2 на рис. 2).

Литературные данные, имеющие отношение к оптическим свойствам адсорбированной воды, неоднозначны. С одной стороны, например, полосы в области около  $2900\text{ см}^{-1}$  в спектрах ИК-поглощения полимеров также приписывают колебаниям молекул адсорбированной воды [6,7]. И хотя полосы ИК-поглощения в силу различия правил отбора могут не совпадать с полосами в рамановских спектрах, положение ИК-полос указывает на масштаб энергий, в котором могут быть модифицированы колебания, исходно находящиеся около  $3300\text{ см}^{-1}$ .

Более того, слабая и наиболее низкочастотная составляющая в полосе рамановского спектра рассеяния водой в объеме, которая интерпретируется как полоса молекул, соединенных с соседними молекулами тремя водородными связями [2], расположена около  $3000\text{ см}^{-1}$ . Это еще раз демонстрирует, что масштаб сдвига частоты колебаний молекулы воды в результате взаимодействия с окружением может

составлять несколько сотен обратных сантиметров, и предположение о принадлежности полосы  $2850\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$  адсорбированным молекулам воды вполне реалистично.

С другой стороны, в известных опубликованных работах по рамановскому рассеянию в воде авторы не наблюдают и не предполагают существенных сдвигов частоты колебаний для адсорбированных молекул. Например, в [8,9] изучался спектр воды, адсорбированной на поверхности серебра. Отдельной полосы авторы этих работ не наблюдают. Адсорбированной воде приписывают некоторое изменение формы полосы в обычной области  $3250\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ . В [10] исследовалась адсорбция воды поверхностью кварца. Авторы смогли отметить лишь отклонение максимума широкой полосы рассеяния в сторону больших энергий примерно на  $100\text{ cm}^{-1}$ . В работе [11] исследовались спектры рассеяния адсорбированным на серебре другим веществом — пиридазином. Обнаруженный и приписанный адсорбции сдвиг полосы также весьма мал — порядка единиц обратных сантиметров.

Таким образом, наши результаты и предложенная интерпретация не противоречат общим представлениям о масштабах сдвигов, однако не соответствуют опубликованным результатам работ, в которых целенаправленно изучалось рассеяние света адсорбированными молекулами.

В начале обсуждения результатов необходимо ответить на существенный вопрос: действительно ли можно зарегистрировать в эксперименте вклад атомарно-тонкого слоя адсорбированных молекул? Несомненно, да. Это следует из существования методики SERS (surface-enhanced Raman scattering), которая может обеспечить усиление сигнала молекул, адсорбированных на негладких поверхностях благородных металлов, до  $10^6$  [12]. В нашем случае рельеф серебряной пластины имел неоднородности порядка  $1\text{ }\mu\text{m}$ , что согласуется с возможностью проявления эффекта SERS. Правда, авторы указанных выше работ [8,9,11] также предполагали проявление SERS в своих экспериментах, однако во всех случаях вклад этого эффекта оценить трудно.

Специфическая сложность экспериментов данного типа состоит в том, что сигнал адсорбированного слоя нужно выделить на фоне сигнала тех же молекул в объеме. В наших экспериментах присутствовал дополнительный фактор: исследования у поверхности проводились с малой глубиной резкости (около  $4\text{ }\mu\text{m}$ ; микроскоп OLYMPUS BX41 с объективом  $\times 50$ ), что уменьшало фон сигнала рассеяния водой из

объема. Для использовавшейся кюветы толщина слоя воды и стекла кюветы составляла вместе порядка миллиметра. Авторы указанных выше работ технических деталей не приводят.

Обратим внимание еще на один аспект результатов нашей работы, отличающий ее от обсуждавшихся выше: в то время как во всех этих работах авторы регистрируют широкие полосы и разделение компонент осуществляют с помощью расчета, в наших спектрах отдельные компоненты спектральной полосы видны непосредственно. При этом в полученном нами спектре рассеяния водой из объема компоненты неразличимы, как и в указанных работах.

Сужение полосы в спектре колебательной системы однозначно указывает на увеличение времени жизни колебания. В обсуждаемом случае для увеличения времени жизни колебания имеется очевидная причина: это может быть обусловлено уменьшением частоты столкновений адсорбированных молекул с окружением. Кажется очевидным, что молекулы в объеме воды испытывают броуновское движение, приводящее к частым столкновениям, в то время как в слое адсорбированных молекул движение существенно подавлено (возможно, также и в ближайших слоях), что и приводит к уменьшению ширины компонент спектральной полосы и увеличению их интенсивности. Тем самым проявление узких компонент является еще одним аргументом в пользу того, что в эксперименте действительно был зарегистрирован спектр рассеяния света адсорбированными молекулами воды.

Обратимся к обсуждению механизма обнаруженного сдвига частоты. Заметим, что, хотя полосы в приведенных на рис. 2 спектрах и демонстрируют спектральные сдвиги, подобные сдвигу полосы на рис. 1, адсорбирующие вещества там совершенно иные, материалы неоднородные, дисперсные. Механизм сдвига полосы в случае адсорбции воды на серебряной поверхности может отличаться от случаев, представленных на рис. 2.

Несмотря на то что конкретный механизм пока неизвестен, можно выделить следующие механизмы, наиболее перспективные для рассмотрения.

В качестве составляющих спектральной полосы обычно рассматриваются моды колебаний молекул воды в донорной или акцепторной модификации [13], при этом наиболее низкочастотные моды близки к наблюдаемым нами. Модификация связи металлической поверхностью может быть более сильной, чем донорная или акцепторная модификация

водородной связи, что может приводить к еще большему сдвигу — такому, как зарегистрированный нами.

Уменьшение частоты колебаний осциллятора могло бы являться следствием демпфирования колебаний [14]. Однако расчет показывает, что для достижения сдвига частоты порядка 10% дополнительное демпфирование должно быть весьма сильным, добротность такого колебания должна составлять всего  $Q = 4.5$ , поэтому относительная ширина полосы в спектре должна быть порядка  $1/5$ . Это означает, что такая широкая полоса будет плохо выделяться над фоном. Однако обнаруженная полоса  $2850\text{--}2930\text{ см}^{-1}$  имеет даже меньшую ширину, чем соответствующая полоса в спектрах свободных молекул. Таким образом, обсуждаемый сдвиг не может быть объяснен дополнительным демпфированием колебания.

В [4] нами предложен механизм сдвига полосы в область низких частот, связанный с частичным экранированием носителей. Модель эквивалентна заполнению части пространства около колеблющейся молекулы средой с высокой диэлектрической проницаемостью. Возможно, этот механизм ответствен за наблюдающийся сдвиг между положениями полос в спектрах органических и неорганических материалов (спектры на рис. 1, 2). Однако данный механизм чувствителен к концентрации носителей и поэтому не может быть универсальным.

В ряде работ (см. ссылки в [1]) рассматривается важность коллективных колебаний. По мнению ряда авторов, наблюдаемые объемные рамановские спектры воды отвечают именно коллективным колебаниям. Наличие поверхности должно менять коллективные моды. Тем самым, если предположение о роли коллективных колебаний верно, близость поверхности приведет к сильному изменению наблюдаемых линий.

Указанные выше механизмы несомненно должны существовать, однако численно их вклады трудно оценить, поскольку для расчета необходимо конкретное знание о микроскопически тонком поверхностном слое адсорбирующего материала.

Таким образом, в работе в спектре молекулярного колебания воды на поверхности серебра обнаружена новая полоса, аномально сдвинутая относительно известного положения внутримолекулярного колебания. По совокупности результатов экспериментов и сравнений с известными опубликованными данными авторы интерпретируют полосу как принадлежащую колебаниям адсорбированных молекул. Публикуемые новые факты о фоновом спектре адсорбированной жидкости (воды) следует

учитывать при расчете теплопередачи в наноструктурированных средах (см., например, [15]), где объем элемента среды сравним с толщиной двойного слоя на границе фаз.

## Список литературы

- [1] [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_vibrational\\_spectrum.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html)
- [2] *Carey D.M., Korenowski G.M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 7. P. 2669–2675.
- [3] *Sun Q.* // Vibrational Spectroscopy. 2009. V. 51. P. 213–217.
- [4] *Kompan M.E.* // arXiv:1608.05579. 2016.
- [5] *Stamatas G.N., de Sterke J., Hauser M., von Stetten O., van der Pol A.* // J. Dermatol. Sci. 2008. V. 50. N 2. P. 135–142.
- [6] *Trchová M., Šeděnková I., Stejskal J.* // Synth. Met. 2005. V. 154. N 1–3. P. 1–4.
- [7] *Trchová M., Šeděnková I., Tobolková E., Stejskal J.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 86. N 1. P. 179–185.
- [8] *Macomber S.H., Furtak T.E., Devine T.M.* // Surf. Sci. 1982. V. 122. N 3. P. 556–568.
- [9] *Pettinger B., Philpott M.R., Gordon J.G.* // Surf. Sci. 1981. V. 105. N 2–3. P. 469–474.
- [10] *Du Q., Freysz E., Shen Y.R.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. N 2. P. 238–241.
- [11] *Takahashi M., Niwa M., Ito M.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 1. P. 11–14.
- [12] Surface-enhanced Raman scattering / Eds R.K. Chang, T.E. Furtak. N. Y.: Plenum Press, 1982. 424 p.
- [13] *Sun Q.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 568-569. P. 90–94.
- [14] *Харкевич А.А.* Основы радиотехники. М.: Физматлит, 2007. 510 с.
- [15] *Суртаев А.С., Павлюченко А.Н., Калита В.Н., Кузнецов Д.В., Комлев Д.И., Радюк А.А., Иванников А.Ю.* // Письма ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 8. С. 1–9.