

02

Определение широкого диапазона спектра собственных частот полосы межмолекулярных колебаний воды 184 см^{-1} и некоторые свойства этих частот

© А.В. Крайский, А.А. Крайский

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

e-mail: kraisklav@lebedev.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

В окончательной редакции 07.10.2024 г.

Принята к публикации 27.10.2024 г.

На основе разработанного ранее метода определения собственных частот межмолекулярных колебаний жидкой воды по полученному ранее набору 65 спектров комбинационного рассеяния света получен набор собственных частот для моды растяжения водородной связи, выяснен диапазон и основные свойства собственных частот. Получены все возможные для данного набора значения собственных частот, расположенные в широкой полосе $169\text{--}209\text{ см}^{-1}$, и определены некоторые свойства и структурные особенности основных характеристик в этой полосе. Изложен разработанный алгоритм разбиения двумерного распределения компактного массива точек на группы точек, прилегающих к аппроксимирующим их прямым в пределах узкой полосы. Проанализированы упорядоченные по величине собственные частоты и плотности точек на единичный частотный интервал в группе и упорядоченные по ширине полосы группы плотности точек на единичный частотный интервал. Эти характеристики сопоставлены с такими же характеристиками трех наборов случайно разбросанных точек с теми же статистическими характеристиками, что и спектральные точки воды. Выявлены отличительные особенности воды. Высказано предположение, что причиной обнаруженных особенностей является существование в воде неких структур.

Ключевые слова: межмолекулярные колебания воды, водородная связь, полоса собственных частот, мода растяжения, точки на плоскости, аппроксимация прямой, плотность точек, алгоритм выделения точек.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59415.7005-24

1. Введение

1.1. Начальный этап исследований межмолекулярных колебаний

Низкочастотные (НЧ) спектры комбинационного рассеяния света ($4\text{--}350\text{ см}^{-1}$) наблюдаются на межмолекулярных (ММ) колебаниях воды. В них проявляется динамика и структура сетки водородных связей. Этим обусловлена актуальность исследования этих спектров в воде и в водных растворах. Комбинационное рассеяние света (КРС) было открыто в 1928 г. В 1932 г. была высказана мысль о возможности исследований с помощью КРС ассоциации молекул [1], а в 1937 г. появился обзор об исследованиях с помощью КРС „междумолекулярных взаимодействий“ [2]. В нем отмечается чрезвычайная простота наблюдения эффекта для того времени, но добавляется, что оно „могло быть сделано лишь на основе далеко идущих теоретических представлений, которые созрели лишь примерно к 1928 г.“ [3–5]. В том же обзоре отмечается: за последние предшествующие годы точка зрения науки на природу жидкого состояния изменилась существенным образом. Если ранее сближали жидкость с газом, то теперь, ... теория развивается в сторону сближения жидкости с кристаллом. Именно, результаты исследований,

предпринятых современными физическими методами, такими, как рентгенография и раман-эффект, привели к появлению нового взгляда на жидкость. Согласно этим представлениям, большинство жидкостей может быть сближено с кристаллами в том смысле, что молекулы в жидкости расположены относительно друг друга не вполне беспорядочно“. Частоты ММ колебаний воды были изучены в [6–8], а соответствие частот ММ колебаний некоторых жидкостей и замороженных кристаллических структур — в [9].

1.2. Кратко о структуре молекулярных связей в воде

Подробнее современные взгляды на структуру воды изложены в [10,11]. Распространено представление о непрерывной сетке водородных связей, охватывающей весь объем воды, впервые высказанное в [12]. Исследования структуры воды широко ведутся. Поисковая система *scholar.google.com* на запрос „structure of water“ AND „research“ в августе 2024 г. для 1930–1939 гг. дает 15 публикаций (в том числе 1 обзор), а для 2023 г. — соответственно 2410 публикаций (в том числе 273 обзора). Однако, как отмечено в обзоре 2024 г. [11], единого представления о структуре воды на настоящий момент нет.

1.3. Спектр динамической восприимчивости воды

При КРС-исследованиях НЧ ММ колебаний исследуется спектр динамической восприимчивости (ДВ), который получается из оптического КРС-спектра с помощью редукции [13,14] (более подробно ссылки в [15]). Этот спектр имеет вид двух широких полос с максимумами около 46 см^{-1} (низкая частота, НЧ) и 170 см^{-1} (высокая частота, ВЧ) [16,17]. Эти полосы принято аппроксимировать лоренцевыми функциями с тремя параметрами каждая, из которых два — частотные (частота положения максимума и ширина полосы). Для лучшего согласования с экспериментом во всем рассматриваемом диапазоне частот в аппроксимирующую функцию были добавлены два слагаемые, что значительно увеличило спектральный диапазон до $4\text{--}320\text{ см}^{-1}$ [16] (ср. с 250 см^{-1} [18]). В работе [19] сообщается, что полосы неоднородно уширены, т.е. наблюдаемый спектр полосы содержит некий ансамбль спектров осцилляторов со своими собственными частотами и ширинами. При этом о каком-либо структурировании этих спектров в литературе указаний практически нет. Интерпретация полосам дана в работе [20]: для ВЧ-компоненты — колебание при растяжении водородной связи, для НЧ — колебание изгибной моды связи. Другие интерпретации обсуждаются в литературе [15].

Довольно большое количество исследований по разным аспектам ММ колебаний в воде и водных растворах выполнены на основании изучения формы, положения максимума и ширины полос этих колебаний в различных условиях по зависимостям этих параметров от изменения условий. Краткие обзоры таких исследований приведены в [21,22]. Например, исследовалось влияние температуры на спектральные параметры воды различных составов изотопов кислорода и водорода [18], влияние ацетона на структуру воды [23], оценка диаметра искаженной сетки водородных связей воды возле молекулы перекиси водорода [24]. Важным для настоящей работы моментом было обнаружение неоднородного уширения полос ММ колебаний воды [19].

1.4. О флуктуациях частотных спектральных параметров и их корреляциях

Ранее нами было обнаружено, что все спектральные параметры сильно флуктуируют, но частотные параметры каждой полосы при этом флуктуируют коррелировано [21,25]. Это проявилось при новом подходе к рассмотрению частотных свойств спектров — при представлении частотных параметров полосы для каждого спектра в виде точки в двумерной системе координат: квадрат ширины полосы — квадрат частоты положения максимума (спектральные или частотные координаты). В результате в этой системе координат образуется некоторое распределение точек. Эти точки (для 65 спектров

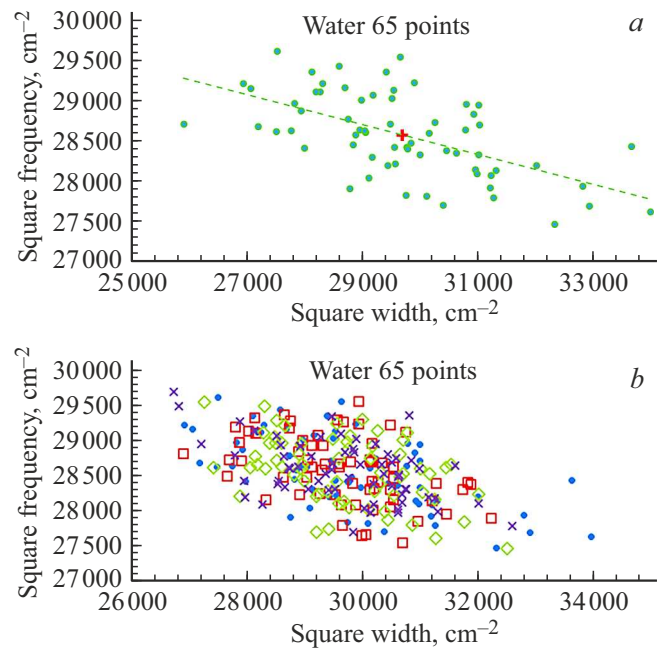


Рис. 1. Шестьдесят пять спектральных точек воды. (а) Наклонная штриховая прямая — аппроксимирующая прямая эффективного осциллятора, красный прямой крестик — среднее значение всех спектральных точек. (б) Те же точки воды и три набора по 65 модельных точек: вода (синие кружки), модель 2 (ромбы), модель 3 (квадраты), модель 4 (косые крестики).

воды) в спектральных координатах занимают достаточно обширную область со средним значением квадрата положения максимума частоты 28566 см^{-2} , стандартным отклонением (СО) 511 см^{-2} и средним значением квадрата ширины полосы 29682 см^{-2} , СО 1609 см^{-2} (рис. 1). При этом точки в этой области распределены неравномерно: есть пустоты и области сгущения [15]. Флуктуации связаны, видимо, с нестабильностями водородных связей, вследствие чего они постоянно рвутся и возникают вновь [10,26]. Следует отметить, что нестабильность различных характеристик жидкой воды давно хорошо известна (например [27]). Таким образом, в измеряемом объеме все время происходят структурные перестройки сетки связей молекул воды, которые отражаются на картине распределения спектральных параметров. Основная задача исследований воды по нашим результатам — понять особенности структурных связей воды с помощью анализа этих распределений. Линейная корреляция спектральных точек раствора перекиси водорода в спектральных координатах (квадрат положения максимума полосы — квадрат ширины) для обеих НЧ-полос ММ колебаний [25] была нами объяснена на основе представлений о свойствах свободных колебаний классического затухающего осциллятора [17]. Там же была продемонстрирована такая же корреляция и для небольшого числа точек воды.

1.5. Затухающие осцилляторы в сетке связей воды

Гармонический осциллятор характеризуется собственной частотой (СЧ) ν_0 и затуханием, с которым связана однородная спектральная ширина γ . Положение частоты максимума полосы в спектре ДВ ν_m , ее ширина Γ и собственная частота связаны [16,17,28] соотношением

$$\nu_0^2 = \nu_m^2 + 0.5\Gamma^2/K^2 \quad (1)$$

Здесь постоянная величина K — отношение наблюдаемой ширины Γ к ее однородной ширине γ — называется коэффициентом неоднородного уширения (коэффициент неоднородности, КН). Видно, что в координатах квадрат наблюдаемой ширины полосы — квадрат положения максимума полосы (частотные координаты) при постоянной СЧ связь между квадратом наблюдаемой ширины и квадратом частоты является линейной с отрицательным наклоном. В зависимости квадрата положения максимума полосы от квадрата ее наблюдаемой ширины при отсутствии неоднородного уширения ($K = 1$) угловой коэффициент равен -0.5 . При неоднородном уширении он заключен в интервале от -0.5 до 0 и определяет наклон прямой. Квадрат СЧ определяется координатой точки пересечения этой прямой с осью квадрата частот. Из этих свойств прямой, аппроксимирующей экспериментальные точки, были получены значения СЧ осцилляторов, совпавшие с частотами инфракрасного (ИК) поглощения воды, неоднородное уширение полосы, значения однородной ширины колебаний и времена затухания колебаний. Прямая соответствует осциллятору, в сущности, являющемуся эффективным осциллятором этой группы точек. Такими же прямыми, аппроксимирующими всю совокупность экспериментальных точек, являются прямые для растворов перекиси водорода в [28,22], а для групп точек — прямые для воды и перекиси в [15,22]. Для каждой из этих прямых также можно вычислить параметры соответствующего эффективного осциллятора. Были оценены средние времена затухания свободных колебаний эффективных осцилляторов. Таким образом, этот подход дает инструмент для нахождения значительного числа параметров реальных растворов.

В измеряемом объеме содержится порядка 10^{15} – 10^{16} молекул воды, т.е. очень большое количество сильно взаимодействующих осцилляторов. В твердом теле при плотностях того же порядка на основе свойств структуры энергетических зон кристалла удается получить информацию о свойствах материала. В жидкости нет упорядоченности кристалла. Однако исходя из представлений об упругой сетке связей, можно полагать наличие значительного количества СЧ ММ колебаний, которые также каким-то образом отражают структуру этих связей, хотя они и являются флуктуирующими. Представляется достаточно очевидным, что СЧ такой системы должны занимать достаточно широкий и довольно плотно заполненный

диапазон частот, т.е. своеобразную частотную зону [29]. В [29,30] приведены предварительные результаты полученных нами значений ряда СЧ ММ колебаний воды и некоторых водных растворов в диапазоне от 170 до 210 см^{-1} и кратко сообщается о некоторых свойствах этих СЧ.

Цель настоящей работы — получить набор СЧ моды растяжения водородной связи ММ колебаний воды в широком диапазоне частот, оценить границы диапазона, продемонстрировать некоторые свойства полученных распределений СЧ и изложить способ получения этого набора.

2. Исследуемый набор частотных спектральных параметров

Исследования проведены на спектрах, описанных и частично исследованных ранее [15]. Здесь мы представляем результаты для ВЧ-полосы ММ колебаний воды 183 см^{-1} , полученные из 65 спектров, записанных в запаянных ампулах медицинской воды для инъекций [31] при комнатной температуре. Детали получения спектров описаны в [16,17,28]. На рис. 1,а показаны все 65 точек, рассматриваемых в настоящей работе. Наклонная штриховая прямая является аппроксимирующей все точки по методу наименьших квадратов. Из ее параметров (наклон -0.1858 , свободный член 34082 см^{-2}) определены параметры эффективного осциллятора всей совокупности точек — СЧ равна 184.6 см^{-1} , КН равен 1.64 , что не сильно отличается от параметров для серии из 51 точки, приведенных в [15] (эти точки также входят полностью в состав рассматриваемой здесь совокупности точек). Следует иметь в виду, что характер разброса спектральных точек таков, что приведенные здесь значения параметров эффективного осциллятора всей совокупности спектральных точек относятся к средним значениям. Значения эффективных параметров осциллятора не оказывают влияние на рассматриваемые ниже характеристики. Тем не менее отметим, что оценки стандартных отклонений дают для наклона прямой около 17% , а для квадрата СЧ — около 3% . Это дает для КН и СЧ отклонения от средних значений примерно в 2 раза меньшие.

Найденные здесь результаты для спектральных точек воды мы сопоставим с результатами, полученными для модельных случайно разбросанных по той же спектральной плоскости точек с такими же статистическими свойствами, как и экспериментальный набор, аналогично тому, как это было сделано нами в [15]. На рис. 1,б в спектральных координатах показаны точки трех этих наборов из 65 точек каждый совместно с 65 экспериментальными спектральными точками.

2.1. О разбиении совокупности спектральных точек на группы с малым отклонением от аппроксимирующей прямой

В работах [15,31] исходя из разных предпосылок было получено, что одна и та же совокупность точек с высокими частотами из верхней части распределения (рис. 1, *a*) хорошо аппроксимируются двумя семействами прямых, отвечающих разным составам групп.

В этом нет ничего необычного. Полученные значения положения максимума и ширины полосы для измеренного спектра соответствуют проявляющейся во время записи картине большого ансамбля локальных однородно уширенных спектров, суммированных за время регистрации. По этим параметрам мы не можем знать, каковы СЧ и КН составляющих ансамбль компонент. Согласно (1), им может соответствовать большой набор параметров, который должен отвечать допустимым значениям КН и СЧ. Появление точки с другими координатами означает, что при записи этого спектра изменились положения максимума и ширина распределения, т.е. в ансамбле локальных однородно уширенных спектров произошли перегруппировки значительного числа молекул. Таким образом, в формировании спектра участвуют сигналы от всего измеряемого объема жидкости, и наблюдаемые значения частоты и ширины являются характеристиками всего измеряемого объема. Соединив эти две точки прямой линией, мы как бы „локализуем“ те значения СЧ и КН, которые присутствуют в этих двух ансамблях спектров. Иными словами, мы можем утверждать, что эти значения действительно присутствовали с некоторой вероятностью в обоих ансамблях.

Если имеются точки вблизи уже проведенной прямой линии, которые статистически можно объединить с точками этой группы, то мы рассчитываем параметры прямой, аппроксимирующей эту новую совокупность точек, и таким образом определяем параметры эффективного осциллятора этой группы.

Проводя такие операции со всеми возможными комбинациями точек, мы построим все возможные группы и выявим все проявившиеся значения СЧ и КН. Про остальные возможные комбинации СЧ и КН можно утверждать, что при проведении измерений вероятность образования ансамблей с соответствующими параметрами оказалась мала. По мере увеличения числа измеренных спектров у нас вполне возможно будут появляться и другие значения параметров с ненулевой вероятностью.

Учитывать различные вероятности появления точек в спектральной плоскости удобно с помощью введенного в [15] понятия плотности точек в единичном спектральном интервале, которую мы определили, как число точек в полосе, деленное на спектральную ширину полосы. Под шириной полосы мы здесь понимаем сумму расстояний от прямой до двух наиболее удаленных точек, располагающихся по обе стороны от прямой. Расстояния измеряются в cm^{-2} . Для адекватного сопоставления плотности при различном количестве обраба-

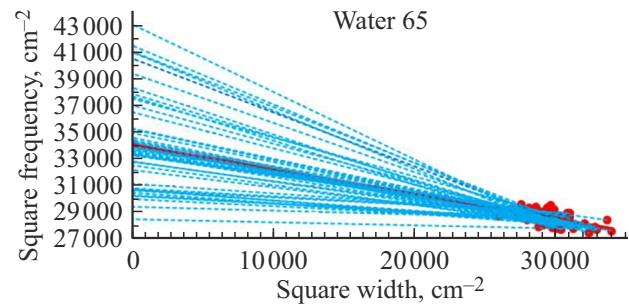


Рис. 2. Прямые, аппроксимирующие 45 групп точек. Более жирная прямая в центре аппроксимирует всю совокупность точек.

тываемых спектров логично ввести также нормализованную плотность числа точек на единичный спектральный интервал, которая есть плотность, определенная выше, отнесенная к полному числу спектров в рассматриваемом наборе спектров [15]. Далее мы ее и будем называть плотностью. В сущности, это есть доля общего числа точек на единичном спектральном интервале. Размерность ее $1/\text{cm}^{-2}$. В настоящей работе плотность точек в окрестности аппроксимирующих прямых является одним из ключевых рассматриваемых параметров. Поэтому будем рассматривать группы, содержащие не менее трех точек. Следует иметь в виду, что при этом из всех возможных осцилляторов, полученных из прямых, проведенных по двум точкам, часть из них заменяем усредненными значениями, но ряд обнаруженных осцилляторов, имеющих меньшую вероятность появления, выпускаем из рассмотрения. Оценить это уменьшение достаточно просто, но для настоящей работы это не представляет интерес.

Для иллюстрации получения значений СЧ на рис. 2 показаны аппроксимирующие прямые, представляющие 45 групп с самой высокой плотностью точек, экстраполированные до пересечения с осью квадратов частоты. Координаты точек пересечения оси в соответствии с (1) и есть квадраты соответствующих СЧ. Визуально виден диапазон квадратов СЧ и неоднородность распределения СЧ по диапазону.

2.2. Алгоритм разбиения на группы осцилляторов

В настоящей работе в соответствии с целью мы рассматривали все диапазоны возможных коэффициентов наклона групп от -0.5 до практически 0. При каждом значении коэффициента через центр распределения точек проводилась опорная прямая с текущим значением и рассчитывались расстояния в спектральной плоскости от этой прямой до всех спектральных точек. Нетрудно видеть [15], что если некоторая группа точек аппроксимируется прямой, параллельной рассматриваемой опорной, то в интервале расстояний от нее точки этой группы будут располагаться компактно. По мере

поворота опорной прямой это сгущение будет разрежаться.

В основу алгоритма были положены следующие моменты. Из рассматриваемого массива расстояний для данного направления выбираются 2 точки с минимальным расстоянием между ними, которое сравнивается с заданным максимально допустимым (параметр 1). При соответствии этому условию эти точки служат основой для формирования группы. Для включения точек в группу последовательно рассматриваются ближайшие к интервалу, образуемому точками группы, и проверяются на соответствие критерию включения. В процессе работы используются 2 критерия: простой и более сложный статистический. При простом критерии включения соседняя свободная точка, ближайшая к диапазону, занимаемому формируемой группой, может быть включена в группу, если расстояние ее от ближайшей границы диапазона не более заданного предельного расстояния (параметр 2). Более сложный статистический критерий включения точки в группу состоит в следующем. Для уже включенных точек вычисляется среднее значение расстояния всех точек группы от базовой прямой и стандартное отклонение от среднего значения, и ближайшая к группе точка включалась в нее, если ее отклонение от среднего значения не выходит или за пределы, статистически допустимые при накопленном числе точек, или за заданное предельное расстояние от границы группы (параметр 3). Если ни одну из двух соседних точек нельзя включить в группу, то процесс формирования группы прекращается. Если число рассмотренных в этом цикле точек не превосходит 2, то группа не образуется. Если число точек, пригодных для включения в группу 3 или больше, то группа образуется и рассчитываются все актуальные параметры: наклон опорной прямой, плотность точек на единичный интервал для этого сечения, наклон группы (который определяет КН), который может существенно отличаться от наклона опорной прямой, СЧ, ширина полосы dr_0 , расстояние группы от центра r_2 , число точек n и их плотность p в группе, состав группы. Если плотность точек для этого сечения превосходит заданное пороговое значение (параметр 4), то этот комплект данных запоминается для дальнейшей работы. Если остались свободные точки, то для них снова запускается процесс формирования группы. При исчерпании свободных точек переходим к другому коэффициенту наклона опорной прямой.

Выбор критерия включения точки в группу определяется предельным числом включаемой в группу точек mp (параметр критерия (ПК), для удобства употребления в тексте значение его будем приписывать справа — например, $mp4$ означает, что значение ПК равно 4): до достижения этого числа включительно работает простой критерий, при его превышении — статистический. Для $mp2$ статистический критерий включается сразу. Оказалось, что изменение этого параметра работает как своеобразный согласованный фильтр, приводящий

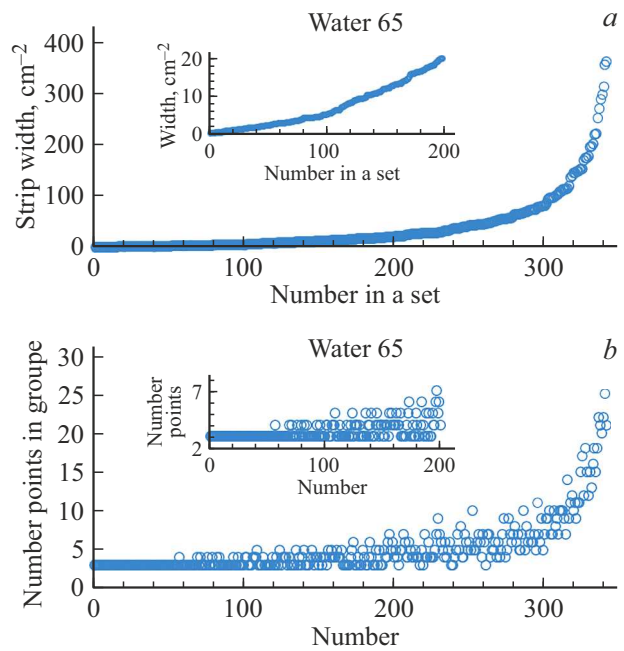


Рис. 3. Зависимости ранговой последовательности ширины группы точек (а) и числа точек в группе в той же последовательности (б), ПК равен 2 ($mp2$).

к селекции точек при построении набора, что дает дополнительные возможности при работе.

Основная наша цель — получить группы и их параметры для точек, тесно примыкающих к аппроксимирующим прямым. Однако с помощью управляющих параметров можно было получать и данные для групп точек, занимающих обширные области, вплоть до спектрального интервала всей совокупности точек. Из определения в конце разд. 2.1 видно, что в этом случае нормализованная плотность есть $1/w$ (в единицах $1/\text{cm}^{-2}$), где w — ширина интервала, занимаемого точками в спектральном пространстве в направлении, перпендикулярном прямой, аппроксимирующей все точки. Для 65 точек воды при коэффициенте наклона -0.186 ширина интервала w составляет 1768.8 cm^{-2} и среднее значение плотности — $0.000568 \text{ 1/cm}^{-2}$. Полученные нормализованные плотности можно сопоставлять с этой средней (фоновой) плотностью точек. В расчетах учитывались группы с плотностью, не меньшей пороговой плотности 0.001 1/cm^{-2} .

3. Результаты разбиения на группы спектральных точек

3.1. Ширины полос и число точек в группе

Программная реализация алгоритма не включала ограничения на максимальное число точек и на максимальную ширину полосы, при ряде наклонов значения ширины полосы группы могло достигать несколько десятков и даже сотен cm^{-2} (рис. 3).

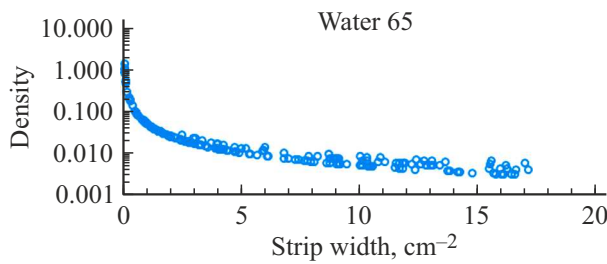


Рис. 4. Зависимость плотности точек в полосе от ее ширины, $ПК = 2$.

Здесь показаны данные для полного набора из 340 полос, полученных при обработке нашего экспериментального набора из 65 спектральных точек воды, что оказалось близко к оценке числа возможных частот, получившихся бы из попарных соединений. Данные получены при работе только сложного (статистического) критерия включения точки в группу $mp2$ ($ПК = 2$). На рис. 3, *a* показана ранговая последовательность ширины $dr0$, т.е. зависимость ширины от номера в этой последовательности. Видно, что происходит рост ширины с постоянным увеличением скорости роста. Нам важен участок, изображенный на вставке. На рис. 3, *b* показана зависимость числа точек в группе для той же ранжированной последовательности. Видно, что для малых номеров (и соответственно малых значений ширины) в группах имеются только по 3 точки. Начиная с номера 57 ($dr0 = 2.47$) появляются по 4 точки, с номера 109 ($dr0 = 5.96$) — 5 точек, с номера 173 ($dr0 = 15.56$) — 6 точек, с номера 197 ($dr0 = 19.58$) — 7 точек. Для определения частотного диапазона и характера распределения СЧ не требуются результаты, полученные для широких полос, однако важно оценить учитываемый диапазон частот. При этом надо иметь в виду, что с увеличением ширины полосы падает плотность точек в полосе (рис. 4). При $dr0 > 6$ плотность становится более чем на два порядка меньше максимальной.

Отметим, что значения СЧ, полученные из широких полос, дают значения, усредненные по большему частотному диапазону, чем полученные из узких полос.

3.2. Ранговые последовательности собственных частот

За основу следующей характеристики взята связь между значением СЧ и ее положением в ранговой последовательности СЧ, упорядоченной по убыванию. На рис. 5, *a* показана ранговая модифицированная последовательность СЧ воды. Для возможности адекватного сравнения рядов с различным числом членов мы вместо номера используем модифицированную нормализованную координату ряда: координате 1-го числа приписываем значение 1, последнему члену — координату 100. Все члены ряда расположены равномерно. Здесь для критерия включения точек в группу использовался толь-

ко статистический критерий (для включения статистического критерия предельное число точек равно 2, $mp2$), при предельной ширине полосы 5 cm^{-2} минимальная плотность точек в полосе составляла 0.0094, число полученных СЧ составило 101. Диапазон СЧ простирается от 168.8 до 208.2 cm^{-1} . Отметим, что максимальная частота практически совпадает с максимумом полосы КРС льда около 207 cm^{-1} [28]. Обсуждение этого выходит за рамки настоящей работы. Для удобства сопоставления с другими характеристиками СЧ здесь расположены по оси абсцисс ($EF, \text{ cm}^{-1}$), а координаты ряда — по оси ординат. Распределение частот заполняет пространство неоднородно: местами есть сгущения, местами разрежения, вплоть до явных разрывов. Например, большие разрывы наблюдаются около 178 и 181 cm^{-1} . Заметные разрывы есть при 192, 198, 203 cm^{-1} . Сильное сгущение наблюдается в центре картины в диапазоне $182\text{--}188 \text{ cm}^{-1}$. Наблюдается несколько изломов, в частности, в области разрывов. Имеются пологие и круто падающие участки. Проведение анализа этих особенностей не входит в цели настоящей публикации. Отметим еще, что в целом кривая этой зависимости вогнутая. Это видно и визуальное и вследствие того, что зависимость в интервале от 169 до 185 cm^{-1} имеет коэффициент наклона -3.29 , а в интервале от 185 до 207 cm^{-1} — (-2.00) . В высокочастотном диапазоне отклонения от аппроксимирующей прямой линии гораздо меньше, чем в низкочастотном.

При расширении предельной ширины до 17 cm^{-2} число точек возросло до 185, общий ход кривой (рис. 5, *b*, косые крестики) близок к кривой для воды (кружки), основные особенности сохраняются на тех же частотах, но могут смещаться по оси координат ряда из-за неоднородного распределения появившихся точек. Здесь они смещены вверх. Некоторые разрывы могут закрываться, но разрывы 178, 198, 203 cm^{-1} сохранились.

При смене критерия включения точки в группу до $ПК = 4$ ($mp4$) резко уменьшилось количество групп с малой шириной и соответственно с высокой плотностью точек. При предельной ширине $dr0 < 5 \text{ cm}^{-2}$ осталось 10 групп с плотностью точек 0.00981 и больше, при $dr0 < 17 \text{ cm}^{-2}$ имеется 65 групп с плотностью точек 0.00544 и больше. На рис. 5, *b* приведены данные, полученные при $dr0 < 50 \text{ cm}^{-2}$ с числом групп 126 с плотностью точек 0.00119 и больше. Они обозначены сплошными кружками, расположены в тесной близости к первым двум зависимостям. При этом принципиально в характере зависимостей ничего не изменяется, хотя при сравнении этой зависимости с кривой для узких полос картина получается более искаженная и для использования ее требуется дополнительный анализ. На рис. 5, *c, d* приведены модифицированные ранговые распределения СЧ для узких полос воды (косыми крестиками на этих рисунках изображена кривая, которая на предыдущих двух рисунках изображены пустыми кружками) и „СЧ“ для трех реализаций случайных модельных сигналов. Сильнее всего от зависимости для

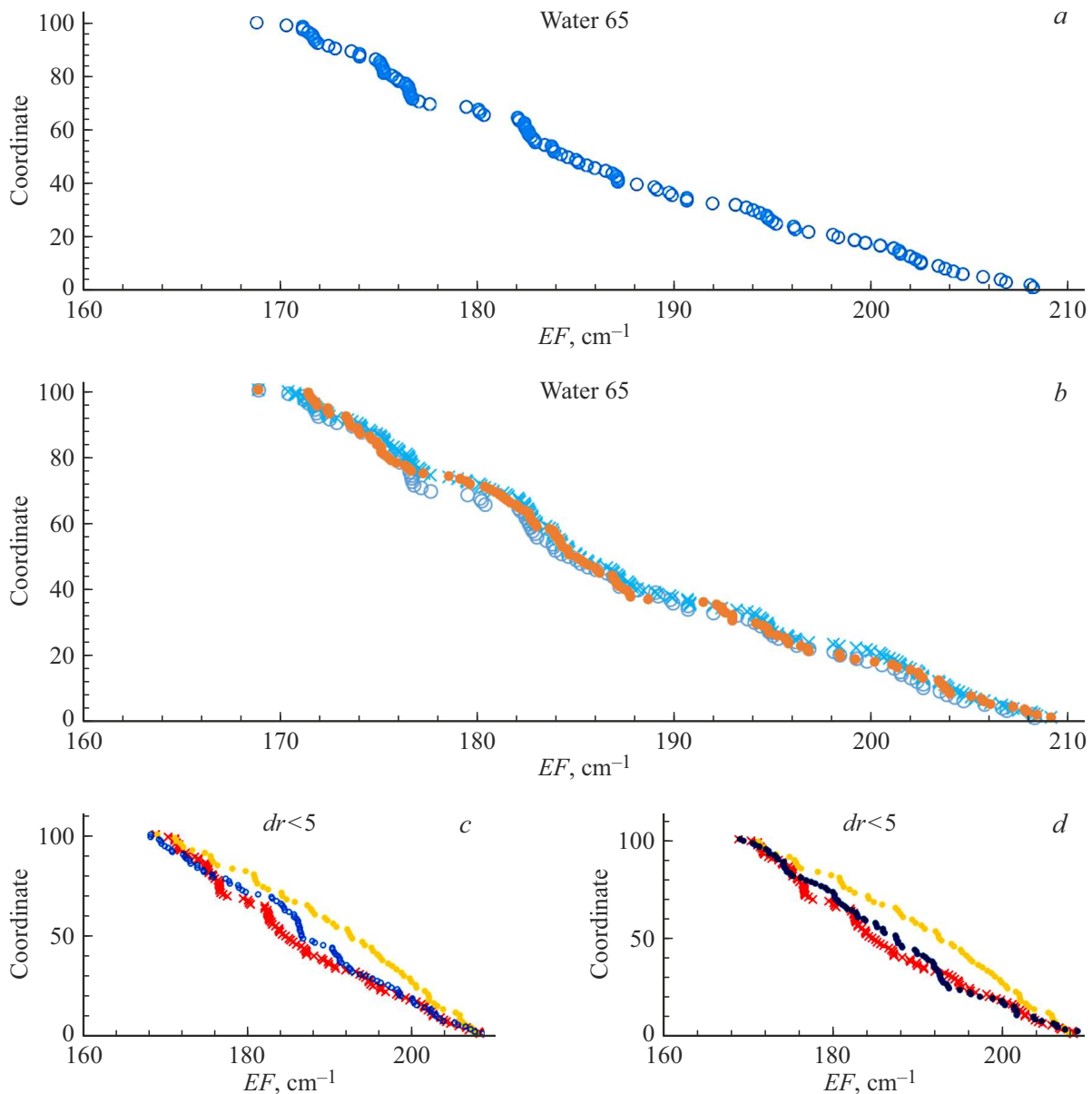


Рис. 5. Связь нормализованной координаты ряда для последовательности СЧ, упорядоченных по убыванию и полученных для набора 65 спектров воды: для $mp2$ (a); сопоставление ранговых последовательностей в координатах ряда при разных предельных ширинах полос при $mp2$, и $mp4$ (b); сопоставление связей для воды и трех случайных наборов при одинаковом ПК = 2 ($mp2$) и одинаковой предельной ширине полосы — модель 3 (c), модель 4 (d).

воды отличается зависимость для модели 2. Практически все ее точки расположены выше точек зависимости для воды. Визуально вдоль линии модели 2 практически нет сгущений, таких, как для воды. В низкочастотной области наблюдаются волнообразные колебания, но они значительно меньше, чем для воды и размах их отклонений от сглаженной линии меньше. Хотя в области 175–182 cm^{-1} наблюдаются также две ступеньки, как и у воды, но они носят другой характер — уже и перепад высот в несколько раз меньше. В высокочастотной области слабые отклонения заметны только на концах этого интервала. В целом зависимость выпуклая.

Остальные две зависимости для модельных точек практически полностью заключены между зависимостями для воды и модели 2, преимущественно ближе к воде. Для модели 3 (рис. 5, c) лишь в низкочастотной области от 169 до 174 cm^{-1} точки лежат ниже точек воды, а от 198 cm^{-1} до конца интервала совпадают с точками воды. Заметные колебания наблюдаются от 180 до 191 cm^{-1} . В целом кривая при такой же оценке имеет небольшую выпуклость. Для модели 4 (рис. 5, d) от 169 до 175 cm^{-1} точки практически совпадают с зависимостью для воды. От 192 до 198 cm^{-1} эти точки заметно ниже точек для воды, а затем практически сливаются с ними. В целом

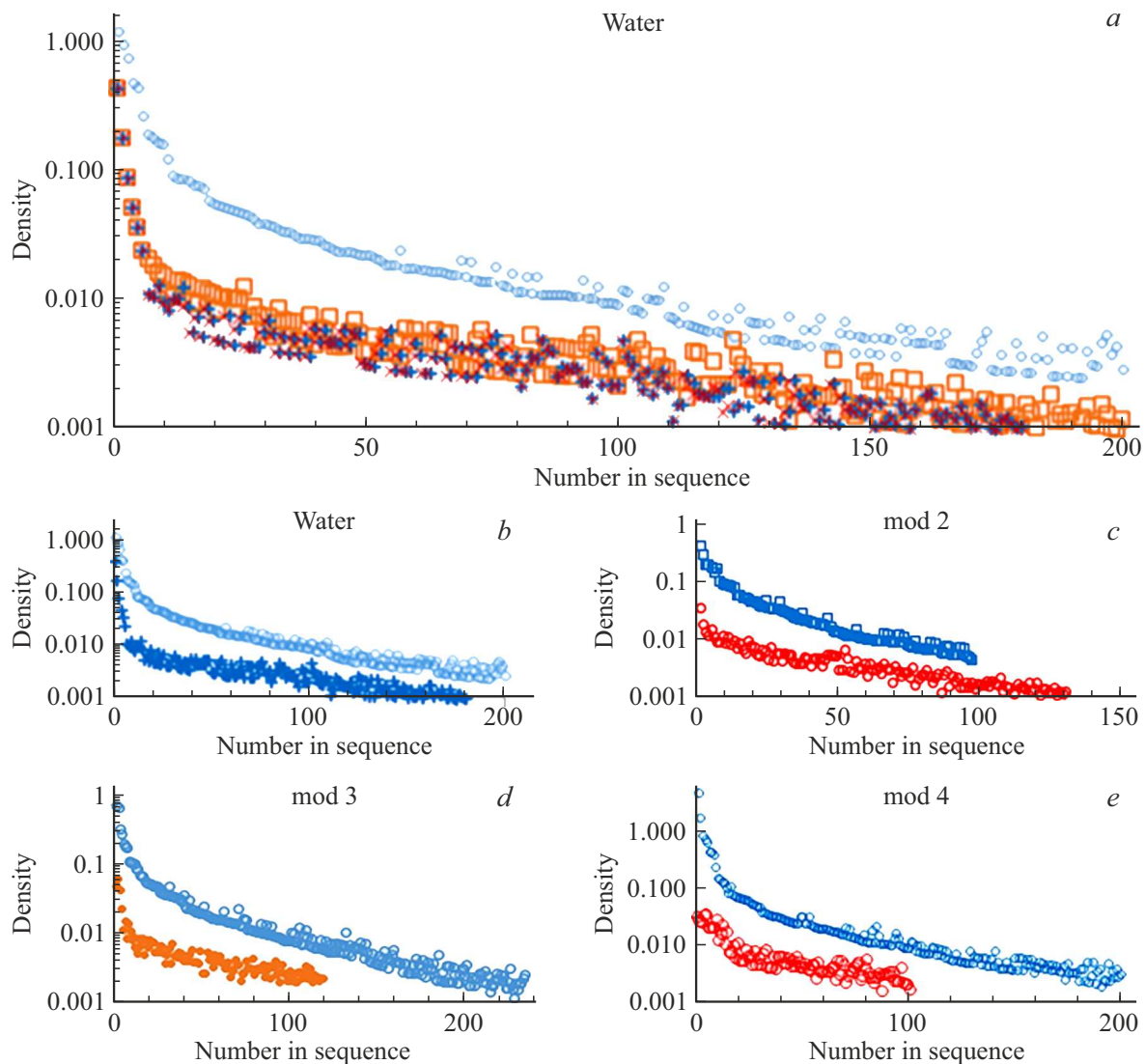


Рис. 6. Зависимости плотности точек от номера в ранговой последовательности в упорядоченной по возрастанию ширины полосы группы: (а) для воды для четырех значений ПК, $mp2$ — окружности, $mp3$ — квадраты, $mp4$ — прямые крестики, $mp5$ — косые крестики; для ПК, равного 2, 4 — для воды (b) и для моделей 2 (c), 3 (d), 4 (e).

кривая слегка вогнутая. Все особенности модельных кривых носят другой характер, нежели у кривых для воды.

3.3. Влияние параметра критерия выбора точек на характеристики плотности

В предыдущем разделе было показано, что использование простого критерия отбора точек при формировании группы сказывается на составе группы, что выражается в отфильтровывании заметного числа точек, включаемых в группы, в результате чего уменьшается число точек большой плотности. На рис. 6 показаны результаты изменения характеристик для воды и для модельных наборов случайно выбранных точек при изменении значения параметра критерия. На рис. 6, а

показаны зависимости плотности точек воды от номера в ранговой последовательности в упорядоченной по возрастанию ширины полосы группы $dr0$ для четырех значений ПК от 2 до 5. Видно, что при переходе от значения $mp2$, когда сразу применяется статистический критерий, к $mp3$, когда для третьей точки применяется простой критерий, а для следующих — статистический, в группы не включаются 4 точки с самой высокой плотностью. При этом точкой с самой высокой плотностью стала пятая точка ряда, построенного с параметром $mp2$, со значением плотности 0.44, что почти в 3 раза меньше максимальной плотности 1.24 ряда $mp2$. Шестая точка в ряду $mp3$ по плотности 0.0025 равна 44-й точке ряда $mp2$, т.е. 38 точек с самой высокой плотностью в ряду $mp2$ не попали в ряд $mp3$.

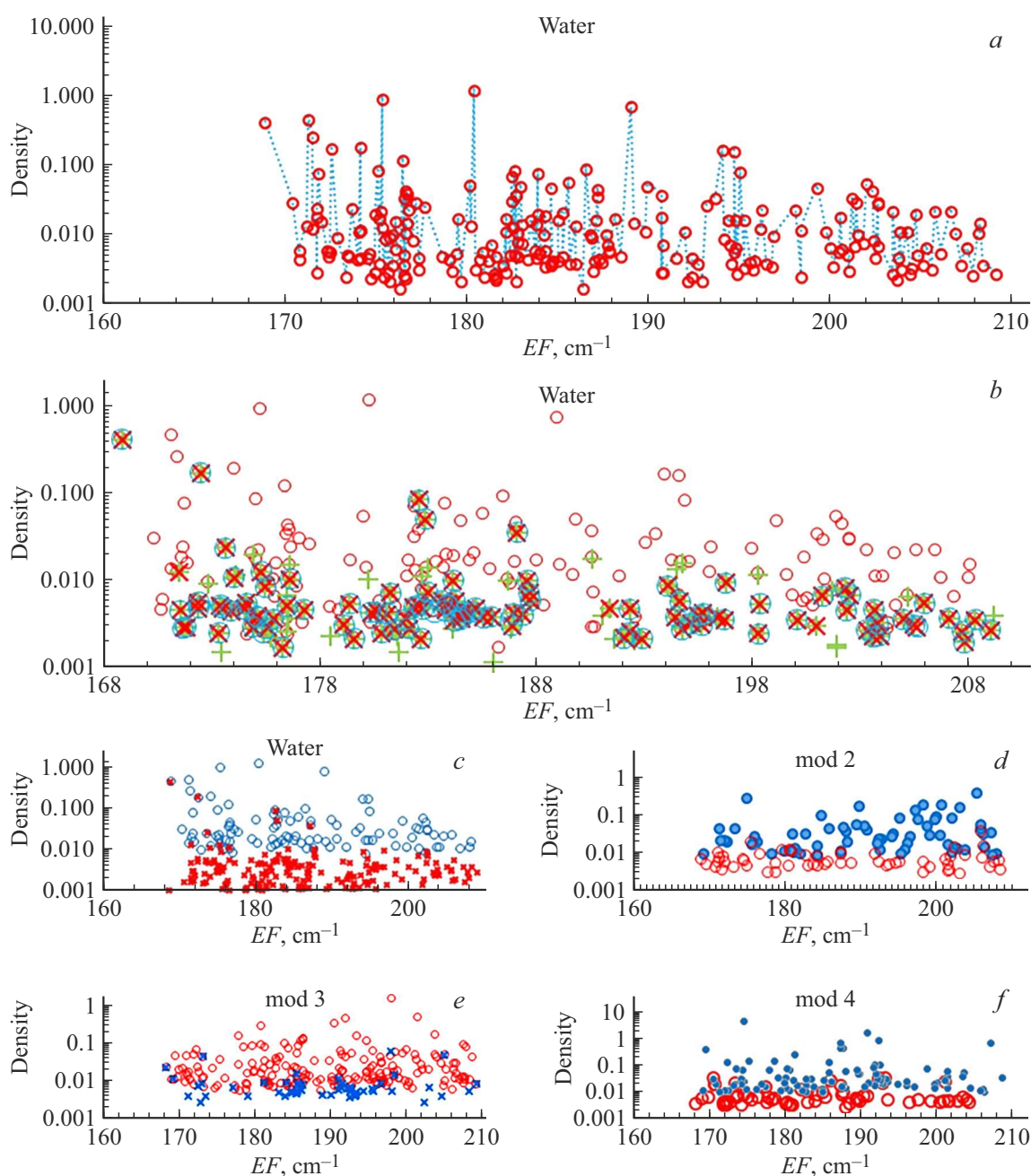


Рис. 7. Зависимость плотности групп точек от СЧ: (а) вода, $mp2$; (б) $mp2$ — красные кружки, $mp3$ — прямые зеленые крестики, $mp4$ — косые красные крестики, $mp5$ — зеленые кружки; (с) вода, $mp2$ — голубые кружки, $mp4$ — красные крестики; (d) модель 2, $mp2$ — синие кружки, $mp4$ — красные кружки; (e) модель 3, $mp2$ — красные кружки, $mp4$ — синие крестики; (f) модель 4, $mp2$ — синие кружки, $mp4$ — красные кружки.

Это, возможно, связано особенностями структуры расположения СЧ. Первые 6 точек в этих последовательностях при значениях ПК от 3 до 5 совпали. Последующие точки последовательностей $mp4$ и $mp5$ легли ниже точек последовательности $mp3$, но между собой они близки.

При критерии $mp2$ максимальные значения плотности для набора 2 составляют 0.41 (рис. 6, с), для набора 3 — 0.69 (рис. 6, d), т.е. заметно меньше, чем для воды (1.24)

(рис. 6, a, b), а для набора 3 — 4.45, т.е. значительно выше, чем для воды. Однако переход к критерию $mp4$ сразу опускает максимальное значение в получаемом наборе более чем на порядок: для набора 2 — в 12 раз, для набора 3 — в 14 раз, а для набора 4 — в 147 раз, и все плотности для всех модельных растворов становятся меньше 0.1. Это, видимо, может быть признаком, отличающим реальный объект — воду — от наборов случайных точек.

На рис. 7, *a* показана зависимость плотностей групп точек от СЧ при критерии *mp2*. Параметры подбирались так, чтобы учитывались точки с плотностью более 0.002. На рис. 7, *b* показаны эти зависимости при четырех значениях ПК, рассмотренных выше в ранговых последовательностях. Хорошо видно, как и на рис. 6, *a*, что из всех точек с плотностью выше 0.021, найденных при применении критерия *mp2*, только шесть включены в соответствующие наборы при каждом из трех других значений ПК, и при этом во всех трех рядах они занимают одинаковые места.

Примечательно, что полный набор точек в первом приближении образует некоторый почти гладкий купол, закрывающий сверху весь набор точек и содержащий около десятка точек, из которых точка с максимальной плотностью относится к СЧ 180 см^{-1} , и спадающий по плотности к высокочастотной границе почти на два порядка. Причем в наивысшей части купола от 175 до 190 см^{-1} расположенные ниже точки имеют плотность на порядок меньше. В низкочастотной области купол на уровне плотности 0.4 сливается с некоторым массивом точек, который расположен в интервале 0.1–0.4 и идет в виде наклонной полосы к уровню плотности около 0.01 в высокочастотной части, практически сливаясь там с основным фоном более тесно расположенных точек с малой плотностью, верхний край которого также слегка наклонен и спадает от значения 0.02 на низкочастотной границе к уровню 0.01 при 200 см^{-1} . Далее на высокочастотной границе этот фон опускается еще ниже по плотности к значению 0.005.

Похоже ведут себя и точки, полученные при использовании простого критерия на первом этапе группировки. В каждом из этих трех наборов пять точек с самой большой плотностью из отмеченных выше шести вошли в описанную выше наклонную полосу, лежащую между верхними точками купола и фоном. Эти шесть точек на рис. 7, *b* совпадают для всех трех наборов.

Подавляющее число точек из фона, будучи найденными в ряду *mp5*, принадлежат и остальным трем. Точки, найденные в ряду *mp3*, в большинстве принадлежат и ряду *mp2*, но заметное их количество не попало в остальные ряды. Ряды, рассматриваемые отдельно, также показывают падение плотности при движении от низкочастотного края к высокочастотному.

Необходимо пояснить, что показанные на рис. 7 точки — это положения рассчитанных СЧ. При построении групп точек используем спектральные координаты — квадрат ширины и квадрат положения максимума лоренциана. Сами спектральные полосы широкие, но при переходе к другой точке группы они согласованно изменяются в пределах узкой полосы, т. е. коррелировано. Отметим, что 45 прямых с самой высокой плотностью, показанные на рис. 2, относятся к верхнему по плотности слою и к следующему, наклонному, слою.

На рис. 7, *c–f* показаны результаты для критериев *mp2* и *mp4* для воды и трех наборов случайных точек. Для модельных наборов точки, полученные с помощью

критерия *mp4*, в подавляющем большинстве принадлежат фону с верхней границей чуть выше уровня 0.01, выше уровня 0.02 поднимаются лишь считанные единицы. Причем в центре диапазона наблюдается легкое понижение уровня плотности, а к краям — некоторое возрастание, причем большее к высокочастотному краю. Для точек, полученных с критерием *mp2*, в двух случаях (модели 2 и 3) наблюдается явно выраженный подъем к высокочастотному краю, в модели 4 падения к высокочастотному краю не наблюдается.

Складывается впечатление, что структуризация распределения точек с плотностью 0.03 и выше отделяет воду от модельных наборов. При этом, видимо, наличие сильного падения плотности точек к высокочастотному краю является характерным признаком воды. В целом особенности распределений для воды особенно хорошо видны при совместном рассмотрении рис. 7, *a* и *b* и находят отражение и в рис. 5, *a*: частоты 178, 181, 187, 192, 197, 199, 203, 206 см^{-1} .

4. Краткий итог

Мы выявили полосу собственных частот ММ колебаний воды для полосы частот $169–208\text{ см}^{-1}$. Обнаруженные спектральные характеристики плотности полос дают основания предположить, что причиной такого поведения является наличие в воде каких-то особых структур. Следует иметь в виду, что фигурирующие в настоящей работе точки являются только очень небольшой выборкой из реально существующего громадного массива реальных собственных частот ММ колебаний. Накопление числа спектров позволило бы получить картину с большим „разрешением“, но также не полностью. Однако границы диапазона СЧ и основные особенности структуры полосы уже при представленном количестве исходных спектров, видимо, со значительной вероятностью отображаются адекватно.

Заключение

1. Разработан и описан алгоритм объединения в группы разбросанных в пределах компактной области на некоторой координатной плоскости и заключенных в пределах линейных полос заданного максимального размера, параллельных прямой линии, проходящей через центр тяжести точек, при условии нахождения в полосе не менее трех точек.

2. Создана программа для объединения в группы с помощью этого алгоритма массива параметров спектров комбинационного рассеяния ММ колебаний воды в координатах квадрат ширины полосы — квадрат положения максимума полосы. Работа программы продемонстрирована на примере спектральных параметров полосы 184 см^{-1} , полученных из массива 65 КРС-спектров ММ

колебаний воды. Получены ранговые последовательности ширин полученных полос и плотности точек на единичном частотном интервале.

3. Обнаружено, что изменения значения параметра, управляющего критерием включения очередной точки в группу, может заметно сказываться на составе группы и отфильтровывать точки с высокой плотностью.

4. Для СЧ воды построены ранговые последовательности при двух значениях предельных ширин полос и при двух значениях параметра критерия включения очередной точки. Показано, что состав точек в группах изменяется, вследствие чего изменяются и координаты точек в ранговой последовательности, но основные особенности сохраняются для тех же частот.

5. Обработаны три модельных набора случайно разбросанных точек с теми же статистическими параметрами, что и исследованные спектральные точки воды: средние значения и стандартные отклонения по обем координатам. Ранговые последовательности „собственных частот“ этих случайных наборов отличаются от последовательности для воды и сильно различаются между собой, хотя две из них близки к последовательности для воды.

6. Для воды и модельных наборов получены последовательности плотности точек в полосе групп, упорядоченные по возрастанию ширины полосы группы для различных значений параметра критерия включения в группу очередной точки. Обнаружено, что для воды при изменении ПК от 2 до 3, 4, 5 формируется группа с максимальным значением, почти в 3 раза меньшим, чем при ПК = 2. Для модельных наборов при ПК = 2 максимальное значение плотности получено как выше максимальной плотности воды, так и ниже. Однако при ПК = 4 для модельных наборов максимальная плотность для всех наборов резко уменьшилась более чем на порядок: от 12 раз до 147.

7. На полученной зависимости плотности числа точек в полосе от СЧ для воды видно расслоение по плотности на 3 слоя: верхний слой со значением плотности около 1.0 в максимуме, на порядок отстоящий от среднего слоя с уровнем около 0.1, и нижний фоновый слой с плотностью около 0.02. Плотности всех слоев спадают к высокочастотному краю. Для модельных наборов такого структурирования по плотности нет (можно наблюдать лишь элементы такого структурирования), падения плотности в сторону высокочастотного края не наблюдается, наоборот, видна тенденция к увеличению плотности. Такое поведение плотности точек с изменением СЧ в группе дает основание предположить, что в воде имеются какие-то структуры.

8. Таким образом, можно утверждать, что в данной работе обнаружена полоса СЧ ММ колебаний воды в пределах $169\text{--}208\text{ см}^{-1}$ и показаны ее некоторые свойства и структурные особенности.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Н. Мельнику за измерение массива спектров и полезные дискуссии при работе над этим материалом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.С. Ландсберг. Успехи химии, **1** (4), 465 (1932).
- [2] М.В. Волькенштейн. УФН, **18** (2), 153 (1937).
- [3] A. Smekal. Naturwiss., **11**, 873 (1923).
- [4] H. Kramers, W. Heisenberg. Z. Physik, **31**, 681 (1925).
- [5] P.A.M. Dirac. Proc. Roy. Soc. A, **114**, 710 (1927).
- [6] M. Magat. Comptes Rendus, **196**, 1981 (1933).
- [7] G. Bolla. Nuovo Cimento, **10**, 101 (1933).
- [8] M. Magat. Ann. de Phys., **6**, 108 (1936).
- [9] E. Gross, M. Vuks. J. Physique, **6**, 457 (1933); *ibid.*, **7**, 113 (1936).
- [10] Г.Г. Маленков. Журн. структурной химии, **48** (4), 772 (2007). DOI: 10.1007/s10947-007-0110-0/
- [11] J.L. Finney. J. Chem. Phys., **160**, 060901 (2024). DOI: 10.1063/5.0182665
- [12] J.D. Bernal, R.H. Fowler. J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933). [Дж. Бернал, Р. Фаулер. УФН, **14**, 586 (1934)].
- [13] R. Shuker, R.W. Gammon. J. Chem. Phys., **55**, 4784 (1971).
- [14] M.H. Brooker, O.F. Nielsen, E. Praestgaard. J. Raman Spectr., **19**, 71 (1988).
- [15] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. Опт. и спектр., **128** (2), 195 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.02.48960.339-18 [A.V. Kraiskii, N.N. Mel'nik, A.A. Kraiskii. Opt. Spectrosc., **128** (2), 191 (2020)].
- [16] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Краткие сообщения по физике ФИАН, **12**, 6 (2005).
- [17] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Опт. и спектр., **124** (5), 628 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.05.45943.300-17 [A.V. Kraiskii, N.N. Mel'nik. Opt. Spectrosc., **124** (5), 660 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18051020].
- [18] Y. Amo, Y. Tominaga. Physica A, **276**, 401 (2000).
- [19] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, H.R. Carlon. In: *Proton transfer in hydrogen-bonded systems* (Plenum Press, NY., 1992).
- [20] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, G.J. Piermarini. J. Phys. Chem., **100**, 10363 (1996).
- [21] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Биофизика, **57** (6), 965 (2012). [A.V. Kraiskii, N.N. Mel'nik. Biophysics, **57** (6), 750 (2012)].
- [22] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. Опт. и спектр., **130** (10), 1506 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53620.2621-22
- [23] A. Idrissi, S. Longelin, F.J. Sokolič. Phys. Chem. B, **105**, 6004 (2001).
- [24] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 42 (2006).
- [25] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 49 (2006). [A.V. Kraiskii, N.N. Mel'nik. Bull. Lebedev Physics Institute, **33** (1), 34 (2006)].

- [26] В.П. Волошин, Е.А. Желиговская, Г.Г. Маленков и др. Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), **45** (3), 31 (2001).
- [27] С.Д. Захаров. Биофизика, **57** (6), 1041 (2012).
- [28] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. В кн.: *Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований* (ФИАН, М., 2008). С. 339–351.
- [29] А.В. Крайский, А.А. Крайский. В кн.: *5-я Всероссийская конференция „Физика водных растворов“* (ИОФ РАН, М., 2022). С. 75. DOI: 10.24412/cl-35040-2022-75-75 [Электронный ресурс] URL:<http://physwatsol.ru/proceedings>
- [30] А.В. Крайский. В кн.: *Сборник трудов 6-й Всероссийской конференции „Физика водных растворов“* (ИОФ РАН, М., 2023). С. 110. DOI: 10.24412/cl-35040-2023-110-110 [Электронный ресурс] URL:<http://physwatsol.ru/proceedings>
- [31] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. В кн.: *Сборник трудов 4-й Всероссийской конференции „Физика водных растворов“* (ИОФ РАН, М., 2021). С. 58. DOI: 10.24412/Cl-35040-2021-58-58 [Электронный ресурс] URL:<http://physwatsol.ru/proceedings>