

УДК 535.375.5+535.34-15 : 546.212.02

**СПЕКТРЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ D<sub>2</sub>O  
В МАТРИЦАХ ЛЬДОВ H<sub>2</sub>O. РАСЧЕТ  
И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФОРМЫ КОНТУРОВ  
ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ**

Ю. Я. Ефимов и Ю. И. Наберухин

На основе теоретического расчета воссоздана форма полос недавно полученных ИК спектров и предсказан вид спектров комбинационного рассеяния (КР) молекул тяжелой воды в матрицах кубического и аморфного льдов H<sub>2</sub>O, дана их интерпретация. Установлены значения внутримолекулярных параметров молекул D<sub>2</sub>O в названных смешанных льдах. продемонстрирован простой способ вычисления спектральных частот и интенсивностей для ансамбля молекул типа воды, неэквивалентно возмущенных средой. В частном случае взаимодействия бесконечно узкого и широкого распределений колебательных частот приведено аналитическое выражение для огибающей спектрального контура. Аномальное уширение внутримолекулярных спектров количественно объяснено флуктуациями параметров водородных связей в образце. Подтверждена важная роль резонанса Ферми в формировании спектров льда.

В в е д е н и е

При интерпретации и расчете колебательных спектров воды и льдов до сих пор остается нерешенным вопрос о роли внутри и межмолекулярного резонанса колебаний [1]. Это вызвано как математическими трудностями описания коллективных взаимодействий, так и отсутствием данных о силе внутри и межмолекулярной связи колебаний в непрерывной пространственной сетке H-связей воды. В результате авторы различных расчетных работ по-разному представляют себе даже относительный вклад двух названных типов взаимодействий и приходят к совершенно различным интерпретациям экспериментальных спектров [1-4].

Новые возможности в решении этой проблемы открывают недавние работы [5, 6], в которых удалось путем отдельной конденсации паров H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O на охлаждаемую подложку приготовить образцы аморфного и кубического льдов H<sub>2</sub>O с вкраплением молекул D<sub>2</sub>O. Поскольку межмолекулярная связь OD-колебаний при этом практически отсутствует, и молекул НОD образуется сравнительно немного, впервые появляется возможность проанализировать спектры изотопно-изолированных молекул D<sub>2</sub>O, участвующих в сетке водных (H<sub>2</sub>O) H-связей.

Сами авторы [5, 6] ограничились чисто эмпирическим толкованием спектров, отнеся наблюдаемые в обоих случаях дублеты к симметричным и антисимметричным колебаниям молекул D<sub>2</sub>O без минимального расчетного обоснования такой интерпретации. Между тем ряд характеристик экспериментальных спектров не согласуется в такой трактовке с опытом, накопленным колебательной спектроскопией. Во-первых, компоненты полученных дублетов существенно неэквидистантны относительно частот  $\nu_{OD}$  молекулы НОD в кубическом и аморфном льдах. Во-вторых, оставлен без внимания резонанс Ферми валентных мод с обортоном деформационного колебания, который в аналогичных условиях в жидкой фазе существенно меняет спектральный контур [1, 4, 7]. Наконец, большая ширина полос в аморфном льду говорит о неоднородном (статистическом) характере уширения, когда описание спектров в терминах симметрич-

ного и антисимметричного колебаний становится неправомерным [4, 7]. Приведенные аргументы подтверждаются результатами выкладок [8], где в рамках интерпретации [5, 6] не удалось, на наш взгляд, согласовать с опытом даже значения частот внутримолекулярных колебаний, и авторам пришлось объяснять особенности спектров словесными ссылками на резонанс Ферми.

Целью настоящей работы является попытка количественного описания не только частот и интенсивностей, но и формы огибающей упомянутых ИК спектров, а также изотропной и анизотропной составляющих спектров КР молекул D<sub>2</sub>O в кубическом и аморфном льдах H<sub>2</sub>O.

### Учет внутримолекулярной связи колебаний в молекуле воды

При изотопной изоляции малого количества молекул D<sub>2</sub>O в матрице H<sub>2</sub>O (или наоборот) для расчета валентной области спектра необходимо учесть связь двух валентных осцилляторов OD<sup>1</sup> и OD<sup>2</sup> друг с другом и с обертоном деформационного колебания. Проще всего это сделать, используя квантовомеханический метод парциальных осцилляторов [9, 10], где задача сводится к нахождению «новых» (смешанных) состояний  $\psi_i = A_{ix}\psi_x + A_{iy}\psi_y + A_{iz}\psi_z$ , диагонализующих матрицу взаимодействия «старых» (парциальных) состояний  $\psi_x, \psi_y, \psi_z$  (описывающих осцилляторы до их взаимодействия друг с другом)

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} x & V & W \\ V & y & W \\ W & W & z \end{vmatrix}, \quad (\hat{H} - \nu_i I) \begin{vmatrix} A_{ix} \\ A_{iy} \\ A_{iz} \end{vmatrix} = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1)$$

Искомые частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  трех связанных колебаний выражаются через парциальные частоты  $x = \nu_{OD^1}, y = \nu_{OD^2}, z = \nu_{2деф}$  и через матричные элементы связи колебаний  $V = \langle \psi_x | \hat{H} | \psi_y \rangle, W = \langle \psi_x | \hat{H} | \psi_z \rangle = \langle \psi_y | \hat{H} | \psi_z \rangle$ , а интенсивности в спектрах ИК поглощения, изотропной и анизотропной составляющих комбинационного рассеяния  $I_i = |\langle \psi_i | \hat{M} | \psi_0 \rangle|^2$  — через парциальные интенсивности переходов в OD-группах  $I_k = |\langle \psi_k | \hat{M} | \psi_0 \rangle|^2 = M_k^2, k = x, y$

$$\begin{aligned} I_i^{ИК} &= A_{ix}^2 I_x + A_{iy}^2 I_y + 2A_{ix}A_{iy} \sqrt{I_x I_y} \cos \vartheta, \\ I_i^{нс} &= I_{OD}^{нс} (A_{ix} + A_{iy})^2, \\ I_i^{ан} &= I_{OD}^{ан} [(A_{ix} - A_{iy})^2 - 3A_{ix}A_{iy} \sin^2 \vartheta], \quad i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\hat{M}$  — оператор дипольного момента (для ИК поглощения) или поляризуемости (для КР) молекул D<sub>2</sub>O,  $\vartheta$  — угол между парциальными дипольными моментами переходов  $M_x = \langle \psi_x | \hat{M} | \psi_0 \rangle$  и  $M_y = \langle \psi_y | \hat{M} | \psi_0 \rangle$  или между главными осями парциальных тензоров поляризуемости OD-групп. В формулах (2) учтено также, что собственная (парциальная) интенсивность деформационного обертона пренебрежимо мала ( $I_z = 0$ ), а для валентных колебаний в КР она практически не зависит от силы H-связи, возмущающей OH- (OD-) группу:  $I_x^{КР} = I_y^{КР} = I_{OD}^{КР} = \text{const.}$

На практике в качестве парциальных частот  $x$  и  $y$  и парциальных интенсивностей  $I_x$  и  $I_y$  молекул D<sub>2</sub>O берут частоты и интенсивности OD-колебаний молекул HOD (где внутримолекулярная связь колебаний очень мала) в тех же условиях, что и рассматриваемый образец D<sub>2</sub>O. Хорошим приближением для парциальной частоты деформационного обертона является удвоенное значение фундаментальной частоты,  $z = 2\nu_{деф}$ , а для  $\vartheta$  — угол между OH-группами в свободной молекуле воды 104.5° [7]. Таким образом, в отличие от широко распространенного классического FG-метода расчета частот и форм колебаний [11] и валентно-оптической схемы [12] вычисления интенсивностей, метод парциальных осцилляторов оперирует с непосредственно измеряемыми величинами — парциальными частотами и интенсивностями, которые заменяют набор вычисляемых силовых, кинематических и электрооптических параметров, а также позволяет единообразно включить в рассмотрение резонанс Ферми.

Особенно эффективно его применение, если образуемые молекулой  $D_2O$  водородные связи различны по силе и она теряет исходную газовую симметрию  $C_{2v}$ ; в традиционной методике вычислений неизвестно, как асимметрия нагрузки влияет на многие важные для расчета параметры молекулы [13].

В случае, когда все Н-связи в образце эквивалентны ( $x=y$ ,  $I_x=I_y$ ), матрица (1) допускает локальную диагонализацию. В результате парциальные волновые функции  $\psi_x$  и  $\psi_y$  группируются в симметричную и антисимметричную комбинации  $\psi_{ac}^c = (\psi_x + \psi_y)/\sqrt{2}$  с частотами

$$\nu_{ac}^c = \nu_{OD} (HOD) \pm V \quad (3)$$

и интенсивностями

$$I_c^{IK} = I_{OD}^{IK} (1 + \cos \vartheta), \quad I_{ac}^{IK} = I_{OD}^{IK} (1 - \cos \vartheta), \quad I_c^{ns} = 2I_{OD}^{ns}, \quad I_{ac}^{ns} = 0, \\ I_c^{an} = I_{OD}^{an} \left(2 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta\right), \quad I_{ac}^{an} = I_{OD}^{an} \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta. \quad (4)$$

С деформационным обертоном взаимодействует теперь (с матричным элементом  $\sqrt{2}W$ ) только симметричное колебание. Частоты и интенсивности возникающего при этом дублета определяются формулами

$$\nu^\pm = \frac{1}{2} (\nu_c + z \pm x), \quad (5)$$

$$I^\pm = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\Delta}{x}\right), \quad I_c = I^+ + I^-, \quad (6)$$

где  $x = \sqrt{\Delta^2 + 8W^2}$ ,  $\Delta = \nu_c - z$ . Отношение  $I^+/I^-$  будет одинаковым для всех типов колебательных спектров (ИК, КР<sub>ns</sub>, КР<sub>an</sub>). Заметим, что при асимметричной нагрузке молекулы  $D_2O$  ( $x \neq y$ ,  $I_x \neq I_y$ ) формулы (3)–(6) неприменимы, и вообще диагонализация матрицы (1) не сводится к последовательной диагонализации матриц второго порядка, как ошибочно полагалось в [14] при учете резонанса Ферми.

### Спектр молекулы $D_2O$ в кубическом льду $H_2O$

Наиболее интенсивной в экспериментальном ИК спектре [6] является высокочастотная компонента  $2444 \text{ см}^{-1}$ , которую по (4) следует отнести антисимметричному колебанию. Тогда из (3) с  $\nu_{OD} = 2416 \text{ см}^{-1}$  [6] следует  $V = -28 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_c = 2388 \text{ см}^{-1}$ . Полагая  $z = 2\nu_{деф} = 2440 \text{ см}^{-1}$  [6],  $W = 25 \text{ см}^{-1}$  [4], по формулам (4)–(6) получим интенсивности всех трех полос с учетом резонанса Ферми (рис. 1). Для спектров КР учтено известное из опыта отношение интегральных парциальных интенсивностей  $I_{OD}^{ns}/I_{OD}^{ns} \approx 0.4$  [1].

Из рис. 1, б видно, что простейший расчет верно описывает положение частот максимумов экспериментального дублета и соотношение их интенсивностей. Различное удаление  $\nu_{ac}$  и  $\nu_c$  относительно  $\nu_{OD} (HOD) = 2416 \text{ см}^{-1}$  полностью объясняется резонансом Ферми симметричного валентного колебания с деформационным обертоном.

Рассмотрим теперь происхождение уширения полос колебательных переходов. Известно, что полуширины линий молекул HOD в кристалле льда при  $T \approx 100 \text{ К}$  составляют  $18\text{--}20 \text{ см}^{-1}$  [15, 16]. Причиной гораздо более широких спектров льдов  $D_2O$  и  $H_2O$  обычно считается межмолекулярная связь колебаний (эффекты корреляционного поля [1, 3, 17, 18]). Однако условия эксперимента [6] исключают в данном случае подобное объяснение. Авторы [14] предположили, что для льдов характерно широкое распределение обертоновых частот деформационного колебания, порожденное связью последнего с либрациями. Поэтому узкие контуры валентных OD-колебаний, резонируя по Ферми с континуумом частот  $\nu_{деф}$ , уширяются. Метод парциальных осцилляторов позволяет проверить эту гипотезу в чистом виде путем аналитического расчета (в [14] расчеты проводились численно, и случай бесконечно узких линий  $\nu_c$  и  $\nu_{ac}$  не рассматривался).

Пусть симметричное колебание во всех молекулах имеет одинаковую частоту  $\nu_0$ , а парциальная частота деформационного обертона  $z$  в разных молекулах различна и случайным образом выбирается из гауссовского распределения  $P(z)$  с центром на  $z_0 = 2\nu_{\text{деф}}$ . Тогда резонанс Ферми между бесконечно узким и широким распределением частот приведет во всех типах спектров к огибающей<sup>1</sup>

$$I(\nu) = \frac{I_c}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left( \frac{\sqrt{2}W}{\nu_c - \nu} \right)^2 \exp \left\{ - \left[ \left( \nu + \frac{2W^2}{\nu_c - \nu} \right) - z_0 \right]^2 / 2\sigma^2 \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $\sigma^2$  — дисперсия распределения парциальных частот обертона  $P(z)$ ,  $\nu_c$  — интенсивность симметричного колебания (до резонанса Ферми). Полагая, как и ранее,  $\nu_c = 2388 \text{ см}^{-1}$ ,  $z_0 = 2440 \text{ см}^{-1}$ ,  $W = 25 \text{ см}^{-1}$  и варьируя для наглядности ширину распределения  $P(z)$  от 30 до 300  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2, а), мы видим, что взаимодействие симметричного осциллятора с континуумом обертоновых частот действительно приводит к уширению компонент дублета Ферми. Од-

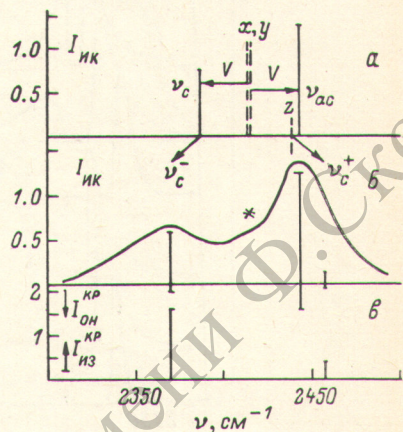


Рис. 1. Вычисленные частоты и интенсивности валентных полос молекулы  $D_2O$  в матрице кубического льда  $H_2O$ .

За единицу принята парциальная интенсивность OD-осциллятора в ИК поглощении и изотропном КР. Сплошная кривая — экспериментальный ИК спектр [6]. Звездочкой отмечен вклад от примеси молекул HOD в образце.

нако это уширение слишком мало, чтобы объяснить опыт. Кроме того, оно не увеличивается монотонно с ростом ширины распределения  $P(z)$ , как интуитивно ожидалось, поскольку при этом все большая часть обертоновых осцилляторов выходит из зоны резонансного взаимодействия с  $\nu_c$ .

Штриховой линией на рис. 2, а изображена  $\delta$ -функция, соответствующая антисимметричному колебанию, не размываемому резонансом Ферми. Очевидно, оставшуюся часть спектров (сплошные кривые) можно формально рассматривать как спектры изотропного КР, где антисимметричное колебание неактивно. Переход к реально моделируемым нами ИК спектрам прост: к полученным сплошным кривым следует добавить  $\delta$ -функцию на частоте  $\nu_{ac} = 2444 \text{ см}^{-1}$  с весом  $I_{ac} = 1.25$  и произвести свертку полученного распределения интенсивностей с лорентцевским контуром полуширины 19  $\text{см}^{-1}$  [15, 16], чтобы учесть собственную (однородную) форму линий, составляющих полосу (рис. 2, б). При этом становится явным второй недостаток вычисленных спектров: наряду с малой шириной компонент слишком слабым становится контур  $\nu_c$  относительно  $\nu_{ac}$ . Это происходит по двум причинам: размыванию частот  $\nu_0$  и росту интенсивности высокочастотной компоненты Ферми-дублета за счет интенсивности низкочастотной (ср. рис. 1, в и 2, а). Обе эти причины обусловлены улучшением (по сравнению с двумя  $\delta$ -функциями) условий резонанса Ферми для уровней деформационного обертона, чьи парциальные частоты  $z$  оказываются в непосредственной близости с  $\nu_c$ . Таким образом, гипотеза об уширении спектра деформационных частот сама по себе не позволяет количественно объяснить форму экспериментального контура.

Остается допустить, что в образце льда  $D_2O$  в  $H_2O$  [6] наряду с континуумом деформационных частот присутствует статистическое распределение частот OD-осцилляторов  $P(x)$  и  $P(y)$ , отражающее неэквивалентность различных Н-связей. Подтверждением тому является видная в спектре отожденного образца полоса OD-колебаний молекул HOD [6], полуширина которой на десятки  $\text{см}^{-1}$  превышает полуширину OD-полосы HOD в монокристалле (19  $\text{см}^{-1}$ ).

<sup>1</sup> Формула (7) следует из выражения (11) работы [19] (с учетом различий в обозначениях) при  $I_2 = 0$ ,  $z_0 \neq 0$ .

Задав в качестве распределений  $P(x)$  и  $P(y)$  гауссовские контуры с полушириной  $35 \text{ см}^{-1}$ , центрированные на  $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})=2416 \text{ см}^{-1}$ , а в качестве  $P(z)$  гауссовский контур с  $z_0=2440 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta z_{1/2}=130 \text{ см}^{-1}$  [14], мы получим хорошее согласие рассчитанного контура с экспериментальным ИК спектром (рис. 3, а).

Поскольку формула (7) при  $x \neq y$  неприменима, расчеты проводились путем перебора всевозможных троек парциальных частот  $x, y, z$  с учетом их статистических весов в контурах  $P(x), P(y), P(z)$ . Частоты и колебательные волновые функции трех связанных колебаний находились каждый раз в про-

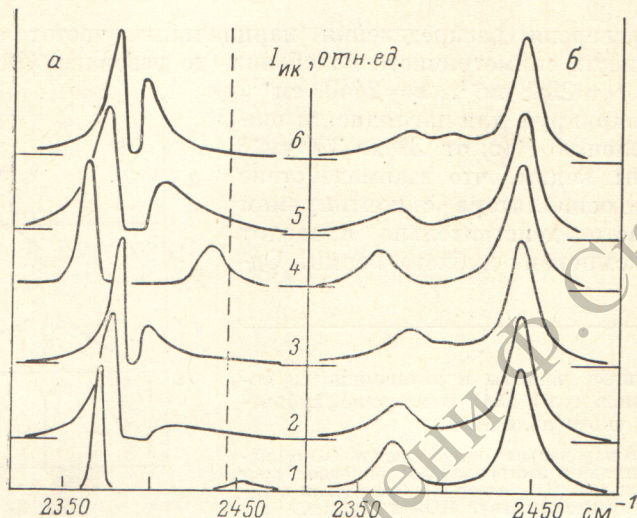


Рис. 2. Зависимость формы рассчитанных спектров молекул  $\text{D}_2\text{O}$  в матрице кубического льда  $\text{H}_2\text{O}$  от положения и ширины распределения частот обертона деформационного колебания, вступающего в резонанс с фиксированной  $\nu_c=2388 \text{ см}^{-1}$ .

$\Delta \nu_{1/2}(z)=30$  (1, 4); 130 (2, 5); 280 (3, 6)  $\text{см}^{-1}$ ;  $z_0=2440$  (1–3) или 2410 (4–6)  $\text{см}^{-1}$ ; а — линии индивидуальных колебательных переходов бесконечно узки, штриховой линией изображена частота антисимметричного колебания; б — ИК спектр (а) с учетом ширины линий, составляющих полосу.

цессе диагонализации матрицы (1), а их интенсивности в разных типах спектров ( $KP_{\text{вз}}$ ,  $KP_{\text{ан}}$ , ИК) вычислялись по формулам (2). Более подробно методика подобных расчетов изложена в [7]. Все спектры на рис. 3, 4 получены усреднением по ансамблю из  $\sim 100$  тысяч по-разному возмущенных молекул  $\text{D}_2\text{O}$ .

Неэквивалентность Н-связей, приводящая к асимметрии нагрузки молекул  $\text{D}_2\text{O}$ , требует и некоторых других модификаций расчетной схемы. Из опыта известно, что интенсивность ИК поглощения ОН-осциллятора резко растет с усилением Н-связи (т. е. с уменьшением частоты его колебаний  $\nu_{\text{ОН}}$ , и мы задавали зависимость парциальных интенсивностей  $I_x^{\text{ИК}}$  и  $I_y^{\text{ИК}}$  от конкретных парциальных частот  $x$  и  $y$  в формуле (4а) выражением

$$I(\nu_{\text{OD}}) = I_{\text{OD}}^{\text{своб}} [1 + 0.0889(2700 - \nu_{\text{OD}})], \quad \nu_{\text{OD}} = x, y. \quad (8)$$

Оно получено учетом изотопного соотношения  $\nu_{\text{ОН}}/\nu_{\text{OD}} \approx 1.355$  из формулы (20) работы [7], которая хорошо описывает экспериментальную зависимость  $I_{\text{ИК}}(\nu_{\text{ОН}})$  в спектрах большого числа систем с водородными связями [7, 4].

Матричный элемент связи двух валентных колебаний  $V$  также весьма чувствителен к силе водородной связи, причем для симметрично возмущенных молекул эта зависимость линейна [20]

$$-V_{\text{OD}}^{\text{OD}} \approx \nu_{ac}(\text{D}_2\text{O}) - \nu_{\text{OD}}(\text{HOD}) = 0.08309\nu_{\text{OD}}(\text{HOD}) - 167.2 \text{ см}^{-1}. \quad (9)$$

Считая, что в асимметрично нагруженных молекулах  $V$  аналогичным образом зависит от средней частоты  $\hat{\nu}_{\text{OD}}=(x+y)/2$ , и потребовав, чтобы  $V(x=y=2416 \text{ см}^{-1})$  равнялась найденному нами значению  $-28 \text{ см}^{-1}$ , а  $V(2700 \text{ см}^{-1})=$

$= -55 \text{ см}^{-1}$  (свободная молекула  $\text{D}_2\text{O}$  в  $\text{CCl}_4$ ), мы в расчетах пользовались формулой

$$-V(x, y) = 55 - 0.0951 [2700 - (x + y)/2] \text{ см}^{-1}, \quad (10)$$

которая оказалась в пределах погрешностей эмпирической корреляции (9) эквивалентной ей.

К сожалению, экспериментальные спектры изотропной и анизотропной составляющих КР льда  $\text{D}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  или надежные поляризационные измерения

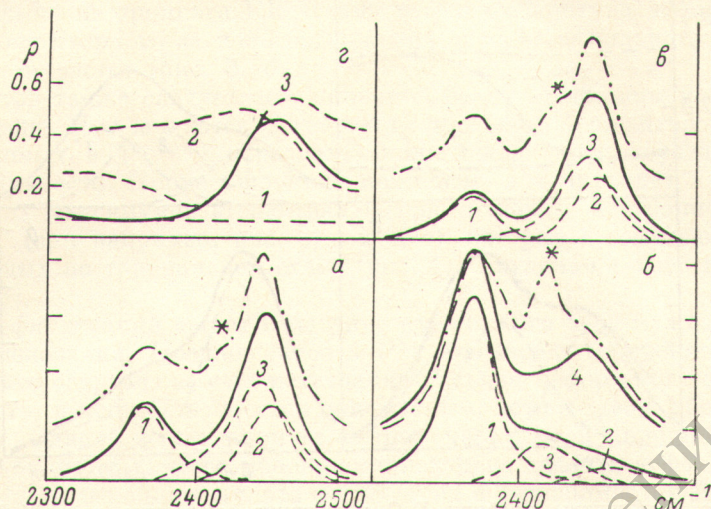


Рис. 3. Рассчитанная структура огибающей спектров ИК поглощения (а), изотропной (б) и анизотропной (в) составляющих комбинационного рассеяния, а также (г) — степени деполаризации КР

$\rho(\nu) = \frac{3I_{\text{ан}}^{\text{КР}}(\nu)}{5I_{\text{нс}}^{\text{КР}}(\nu) + 4I_{\text{ан}}^{\text{КР}}(\nu)}$  молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  в кубическом льду  $\text{H}_2\text{O}$ .

1 — контур синфазных, 3 — антифазных валентных колебаний; 2 — полоса обертона деформационного колебания, усиленная резонансом Ферми; штрихпунктир — экспериментальные спектры [6, 9] ИК поглощения (а), параллельно-поляризованной ( $I_{\parallel}^{\text{КР}} \sim 5I_{\text{нс}}^{\text{КР}} + 4I_{\text{ан}}^{\text{КР}}$ ) (б) и перпендикулярно-поляризованной ( $I_{\perp}^{\text{КР}} \sim 3I_{\text{ан}}^{\text{КР}}$ ) (в) составляющих комбинационного рассеяния. Кривая 4 на рис. 3, б — рассчитанный спектр  $I_{\perp}^{\text{КР}}$ . Звездочкой помечен вклад примесных молекул НОД.

пока отсутствуют. Сравнение предсказанной нашим расчетом формы спектров  $I_{\text{ан}}^{\text{КР}}$  и комбинации  $I_{\parallel} \sim 5I_{\text{нс}}^{\text{КР}} + 4I_{\text{ан}}^{\text{КР}}$  с контурами перпендикулярно- и параллельно-поляризованных составляющих смеси  $\text{D}_2\text{O}$  и НОД во льду  $\text{H}_2\text{O}$  [8] свидетельствует об их согласии во всех видимых деталях (рис. 3, б, в). Для более точного сопоставления с опытом рассчитанных спектров КР и особенно степени деполаризации  $\rho(\nu) = I_{\perp}^{\text{КР}}(\nu)/I_{\parallel}^{\text{КР}}(\nu)$  (рис. 3, г) из экспериментальных спектров [8] необходимо прежде всего вычистить вклад молекул НОД, что на основе приведенных в [8] рисунков сделать крайне затруднительно.

### $\text{D}_2\text{O}$ в аморфной матрице $\text{H}_2\text{O}$

Итак, количественная интерпретация спектров  $\text{D}_2\text{O}$  в матрице кубического льда  $\text{H}_2\text{O}$  [6] невозможна без учета неэквивалентности Н-связей, порождающей статистическое распределение частот колебаний гидроксильных групп  $P(\nu_{\text{OD}})$ . Это тем более верно для спектров в стеклообразном (аморфном) льду, поскольку полуширина ОН-колебаний молекул НОД составляет там по разным данным от 80 до 144  $\text{см}^{-1}$  [21], что говорит о значительных флуктуациях свойств ОН-(OD-) групп.

Как и прежде, данные для расчета спектра молекул  $\text{D}_2\text{O}$  в матрице будут включать распределение частот парциальных OD-осцилляторов (параметры которого должны браться из экспериментального спектра НОД в той же аморфной матрице) и эмпирические корреляции между  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $V_{\text{OD}}^{\text{OD}}$  и силой Н-связей:

формулы (8), (10). В качестве средней парциальной частоты  $z_0$  деформационного обертона принято удвоенное значение экспериментальной частоты  $\nu_{\text{деф}} = 1230 \text{ см}^{-1}$  [6], остальные параметры — полуширина распределения  $P(z) = 130 \text{ см}^{-1}$ ,  $W = 25 \text{ см}^{-1}$ ,  $\theta = 104.5^\circ$  — оставлены без изменения. Некоторое ослабление Н-связей в аморфном льду по сравнению с кубическим отражено сдвигом центров контуров парциальных частот  $P(x)$  и  $P(y)$  от 2416 до  $2446 \text{ см}^{-1}$

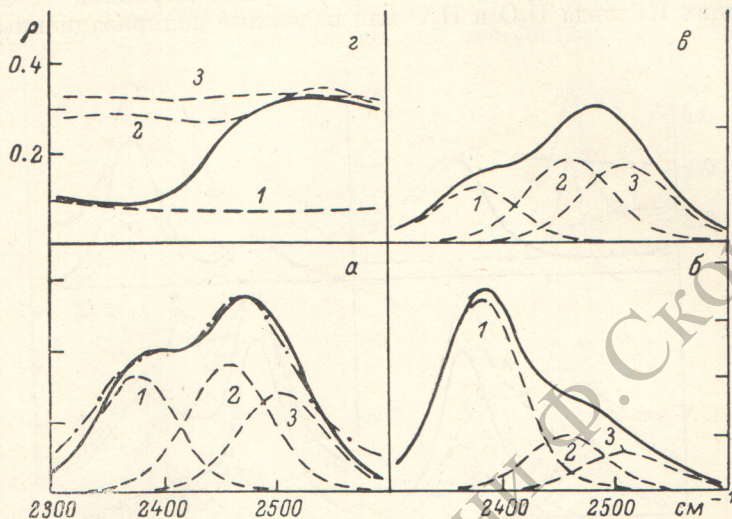


Рис. 4. Спектры молекул  $D_2O$  в матрице аморфного льда  $H_2O$ .

Экспериментальный спектр ИК поглощения взят из [5], эксперимент по КР отсутствует. Обозначения аналогичны рис. 3.

(экспериментальные частоты  $\nu_{OD}$  (HOD) из [15]). Поскольку полоса OD-колебаний молекул HOD в интерпретируемых спектрах [5] разрешена плохо, полуширину распределения  $P(\nu_{OD})$  пришлось несколько варьировать. Наилучшее согласие с опытом получается при  $\Delta\nu_{1/2}(OD) = 120 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4, а), т. е. флуктуации частот OD-групп в аморфном льду в 3.5 раза больше, чем в кубическом. На рис. 4 приведены также предсказываемые моделью спектры КР, для которых пока вообще нет никаких экспериментальных данных.

Изображенные на рис. 4 спектры (как и на рис. 2, б, 3) есть свертки вычисленного распределения спектральной интенсивности с собственным контуром индивидуальных линий, составляющих спектр, т. е. с дисперсионной кривой полушириной  $19 \text{ см}^{-1}$  [15, 16].

#### Обсуждение результатов и выводы

Эксперименты [5, 6, 8] по смешанным льдам  $D_2O + H_2O$  реализуют уникальную ситуацию системы с достаточной силой Н-связи (большей даже, чем в жидкой воде), которая допускает полный теоретический расчет спектров, не содержащий неопределенностей, неизбежно связанных с учетом межмолекулярных резонансов. В данной работе, решая прямую спектральную задачу, мы продемонстрировали хорошее согласие расчета со всем имеющимся экспериментальным материалом.

Важно, что расчет всех типов спектров (ИК, КР<sub>из</sub>, КР<sub>ан</sub>) проводился на основе единого набора параметров, взятых из независимых экспериментов. Значительная их часть (а также вид эмпирических зависимостей (8) и (10)) оказалась общей для кубического и аморфного льдов. Это, с одной стороны, убеждает в реалистичности полученных внутримолекулярных характеристик  $D_2O$  (которые еще предстоит использовать при моделировании межмолекулярных взаимодействий в чистых льдах), а с другой — свидетельствует, что флуктуационная модель водородной связи, уже хорошо зарекомендовавшая себя для описания ассоциированных жидкостей [4, 7], применима и к твердой фазе.

Полученные результаты интересны и тем, что общепринятая простейшая интерпретация спектров воды в терминах симметричного и антисимметричного колебаний (механически перенесенная из спектров газа или разбавленных растворов воды в нейтральных растворителях) оказывается неприменимой даже в случае кубического льда: молекулы воды теряют симметрию  $C_{2v}$ . Для описания наблюдаемых частот и интенсивностей абсолютно несходным учет резонанса Ферми (рис. 1), объясняющий неэквидистантность расщепления  $\nu_6$  и  $\nu_{6c}$  ( $D_2O$ ) относительно  $\nu_{OD}$  (HOD). Кроме того, он приводит к появлению на высоко-частотном крыле изотропного КР весьма широкого контура деформационного обертона, ответственного за пологость склона экспериментального спектра  $I_{\parallel}^{KR}$  в этой области частот (рис. 3, б).

Из расчетов также следует, что причиной большой ширины полос молекул  $D_2O$  в матрице  $H_2O$  является флуктуационная неэквивалентность Н-связей в исследованных в [5, 6, 8] образцах, аналогичная (хотя гораздо меньшая) таковой в жидкости. Кроме уширения компонент она приводит к различному положению их максимумов в спектрах ИК поглощения, изотропного и анизотропного КР (ср., например, рис. 3, а и 3, б), которые к тому же отличаются от вычисленных по тривиальной схеме (рис. 1). Механизм такого явления рассмотрен в [7].

Причина флуктуаций частот в матрице кубического льда нуждается в дальнейшем исследовании. Предложенное в [14] объяснение уширения полосы деформационного обертона за счет неустраняемой связи деформационных и либрационных частот в принципе кажется приемлемым, хотя и требует более строгого обоснования. Однако флуктуации валентных частот этой причиной объяснить нельзя хотя бы потому, что в монокристаллах льда валентные полосы молекул HOD узки [1, 16]. По-видимому, эти флуктуации в экспериментах Девлина [6; 8] обусловлены несовершенством кристалла в тонкослойной матрице.

#### Литература

- [1] J. R. Scherer. In «Adv. Infrared spectrosc.». R. J. H. Clark, R. E. Hester, eds., vol. 5, Heyden, London, 1978.
- [2] E. Whalley. Dev. Appl. Spectrosc., 6, 277, 1968.
- [3] R. McGraw, W. G. Madden, M. S. Bergren, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 69, 3483, 1978.
- [4] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. Mol. Phys., 36, 973, 1978.
- [5] G. Ritzhaupt, J. P. Devlin. J. Chem. Phys., 67, 4779, 1977.
- [6] G. Ritzhaupt, C. Thornton, J. P. Devlin. Chem. Phys. Lett., 59, 420, 1978.
- [7] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. Mol. Phys., 33, 759, 1977.
- [8] G. Ritzhaupt, W. B. Collier, C. Thornton, J. P. Devlin. Chem. Phys. Lett., 79, 294, 1980.
- [9] Ю. Я. Ефимов, Ю. И. Наберухин. Опт. и спектр., 32, 52, 1972.
- [10] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. Mol. Phys., 30, 1627, 1975.
- [11] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Гостехиздат, М., 1949.
- [12] Л. А. Прибов. Теория интенсивностей в ИК спектрах многоатомных молекул. М., 1963.
- [13] Г. В. Юхневич. Инфракрасная спектроскопия воды. «Наука», М., 1973.
- [14] M. G. Sceats, M. Stavola, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 71, 983, 1979.
- [15] T. C. Sivakumar, S. A. Rice, M. G. Sceats. J. Chem. Phys., 69, 3468, 1978.
- [16] А. В. Иогансен, М. Ш. Розенберг. Опт. и спектр., 44, 87, 1978.
- [17] C. Haas, D. F. Hornig. J. Chem. Phys., 32, 1763, 1960.
- [18] S. Kint, J. R. Scherer. J. Chem. Phys., 69, 1429, 1978.
- [19] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. Mol. Phys., 30, 1635, 1975.
- [20] J. Schiffer, M. Intenzo, P. Hayward, C. Calabrese. J. Chem. Phys., 64, 3014, 1976.
- [21] M. S. Bergren, D. Schuh, M. C. Sceats, S. A. Rice. J. Chem. Phys., 69, 3477, 1978.

Поступило в Редакцию 5 августа 1980 г.