

ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Д. Т. Бозорова¹, Ш. П. Гофуров², А. М. Коххаров¹, О. Б. Исмаилова^{3,4*}

УДК 543.42:547.292

¹ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан² Университет Цукуба, Ибараки, Япония³ Туринский политехнический университет, Ташкент, Узбекистан⁴ Узбекско-Японский молодежный центр инноваций, Ташкент, Узбекистан; e-mail: oismailova56@gmail.com

(Поступила 16 февраля 2021)

Проведено сравнение области отпечатков пальцев ИК- и КР-спектров водных растворов уксусной кислоты при концентрациях 0.3 и 0.8 м.д. и чистых растворов с данными терагерцовой (ТГц) спектроскопии. Представлено молекулярно-динамическое моделирование ТГц-спектроскопии водных растворов уксусной кислоты. Показано, что ТГц-спектроскопия информативна при определении структурной реорганизации молекул воды в водных растворах уксусной кислоты. Особое внимание уделено коллективной динамике молекул воды в зависимости от концентрации уксусной кислоты.

Ключевые слова: молекулярная динамика, терагерцовая спектроскопия, автокорреляционная функция скорости, водный раствор уксусной кислоты.

The comparison of the fingerprint region of infrared and Raman spectra of aqueous solutions of acetic acid at concentrations of 0.3 and 0.8 mole fractions and pure solutions with the calculated data on terahertz spectroscopy was carried out. The molecular dynamics simulation of terahertz spectroscopy of aqueous solutions of acetic acid was presented. Terahertz spectroscopy was shown to be informative when comparing the structural reorganization of water molecules in aqueous solutions of acetic acid. Special attention was paid to the collective dynamics of water molecules depending on the concentration of acetic acid.

Keywords: molecular dynamics, terahertz spectroscopy, autocorrelation velocity function, aqueous solution of acetic acid.

Введение. Оптические характеристики кластеров и агрегатов в жидкостях представляют большой исследовательский интерес. Во многих технологических процессах водные растворители и их смеси активно используются для получения наноструктурированных деталей, матриц и подложек. Изменение концентрации одного из компонентов приводит к изменению структуры комплексов, образующихся в растворах, и влияет на такие параметры, как электропроводность растворов, коэффициент диффузии и термодинамика процессов, что важно учитывать при выборе оптимальных систем, которые используются для целевого производства новых наноматериалов с заданными свойствами и характеристиками. Наиболее информативным методом изучения структурных процессов, связанных с молекулярными ассоциациями, является колебательная спектроскопия.

Инфракрасная (ИК) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рефрактометрический метод и молекулярная динамика применяются для определения оптических особенностей концентрационных характеристик водных растворов уксусной кислоты [1]. Обычно ИК- и КР-спектры регистрируются в диапазоне, соответствующем колебательным модам молекулярной структуры, тогда

TERAHERTZ SPECTROSCOPY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ACETIC ACID

D. T. Bozorova¹, Sh. P. Gofurov², A. M. Kokhkhharov¹, O. B. Ismailova^{3,4*} (¹ Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Tashkent, Uzbekistan; ² Tsukuba University, Tsukuba, Ibaraki-shi, Japan; ³ Turin Polytechnic University, Tashkent, Uzbekistan; ⁴ Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan; e-mail: oismailova56@gmail.com)

как метод терагерцовой (ТГц) спектроскопии обеспечивает информацией о колебательных модах молекул, а также о слабых индуцированных связях, силах Ван-дер-Ваальса и энергиях вращательных переходов. Основные признаки ассоциации молекул посредством водородной связи и/или диполь-дипольного взаимодействия — смещение полосы валентных колебаний связи в низкочастотную область и увеличение ее интенсивности или появление нового пика. В данном случае важен анализ формы линий, позволяющий получить информацию о различных типах межмолекулярного взаимодействия и спектрально-структурных корреляциях. Комплексный подход к изучению колебательного спектра растворов, в том числе ИК- и КР-спектроскопия, может значительно улучшить интерпретацию формы полосы. Для получения полной картины процессов, происходящих в жидкостях, необходимо использовать различные методы, такие как измерение показателя преломления, ИК-Фурье-спектроскопия, КР-, ТГц-спектроскопия и динамическое рассеяние света. ТГц-спектроскопия относится к электромагнитным волнам и дает частоту от 0.1 до 10 ТГц, соответствующую низкочастотным колебательным и вращательным движениям углеводородных фрагментов в ТГц-диапазоне. Как технология молекулярного обнаружения ТГц-волна имеет уникальные преимущества, которые заключаются в чувствительности и точности обнаружения агрегатов поверхностно-активных веществ в жидкостях [2, 3]. Кроме того, ТГц-спектроскопия дает полную информацию о структурах высшего порядка и структурах, образованных за счет взаимодействия водородных связей, которое соответствует колебательным модам на ТГц-частотах [4].

Цель данной работы — изучение структурных изменений и типов кластеров, образующихся в водных растворах уксусной кислоты.

Расчеты и молекулярная динамика. Силовое поле OPLS-AA для уксусной кислоты и модель SPC/E для воды использованы для расчета взаимодействия между молекулами и воспроизведения диэлектрических постоянных с использованием программного пакета GROMACS 5.1.3.21 [5]. Методика расчета подробно изложена в работе [6] для водных растворов диметилформамида и тетрагидрофурана. Показано, что модель SPC/E, выбранная для воды, успешно работает для бинарных и многокомпонентных водных растворов различных типов [1, 6–9].

Результаты и их обсуждение. Для сравнительного анализа с ТГц-спектроскопией на рис. 1, *а* представлены ИК- и КР-спектры [1], на рис. 1, *б* и *в* — спектры колебательной спектроскопии. Колебательные спектры воды и водных растворов уксусной кислоты проанализированы в ТГц-диапазоне 200–900 см^{-1} (см. рис. 1, *а*, рис. 2 и 3). Для выявления концентрационных особенностей оптических характеристик водных растворов уксусной кислоты зарегистрированы ИК- и КР-спектры чистой воды, уксусной кислоты и водных растворов уксусной кислоты при концентрациях 0.3 и 0.8 м.д.

Нами зарегистрированы полосы поглощения (ПП) 608, 625 и 667 см^{-1} для 0.8 м.д. и чистой уксусной кислоты, 612 и 669 см^{-1} для 0.3 м.д. Отличительная особенность этих ПП — высокая интенсивность при концентрации 0.8 м.д. по сравнению с 0.3 м.д., однако она ниже, чем для чистой уксусной кислоты. Опираясь на экспериментальные и теоретические данные по ИК-Фурье-спектрам, можно сделать вывод, что при концентрации 0.8 м.д. имеют место параллельное выстраивание молекул уксусной кислоты и образование циклических димеров уксусной кислоты с участием молекул воды. ПП 605 и 626 см^{-1} характеризуют колебания в плоскости ССС и присутствуют в спектре чистой уксусной кислоты [10]. При концентрации 0.8 м.д. ПП 605 см^{-1} смещается до 608 см^{-1} , ПП 625 см^{-1} сохраняется, однако соотношение максимумов ПП 605 и 626 см^{-1} изменяется. При концентрации 0.3 м.д. происходят смещение ПП с 605 до 612 см^{-1} и исчезновение ПП 625 см^{-1} . ПП 846 и 927 см^{-1} , связанные С–Н- и С–О-колебаниями, ярко выражены для чистой уксусной кислоты и для 0.8 м.д., однако ПП 927 см^{-1} исчезает для концентрации 0.3 м.д., что связано с образованием гетероструктур между молекулами уксусной кислоты и водой. Эти данные хорошо согласуются с результатами расчета, представленными на рис. 3. Отсутствие ПП 927 см^{-1} для концентрации 0.3 м.д. объясняется тем, что образование всех мономеров уксусной кислоты и циклического димера происходит с участием молекул воды. Однако значительные изменения происходят при концентрации 0.3 м.д. — исчезновение ПП 1288 и 1234 см^{-1} и появление максимума при 1261 см^{-1} , что характерно для С–О-колебания [11] и связано, по-видимому, с формированием гетероструктур, соответствующих рассчитанным по ТГц-спектроскопии (рис. 3). ПП 1408 и 1403 см^{-1} для чистой уксусной кислоты и для 0.8 м.д. обусловлены О–Н-колебанием, соответствующим димерному состоянию уксусной кислоты [12].

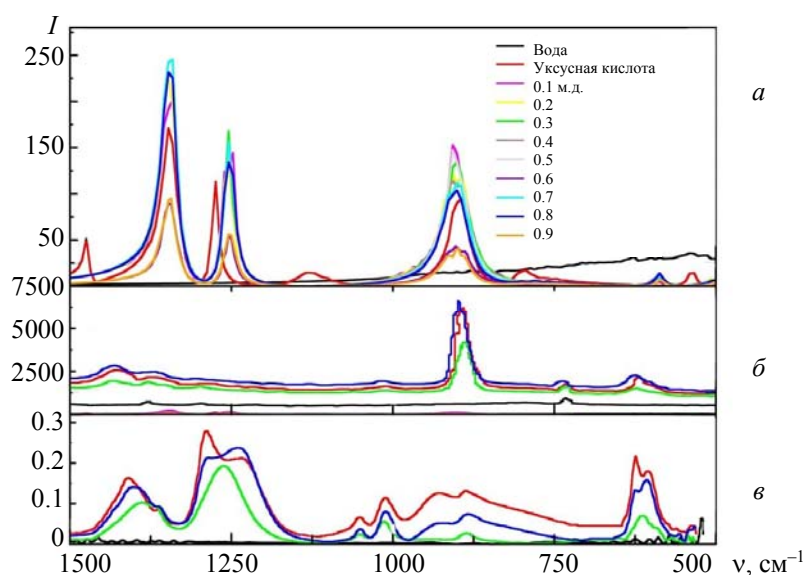


Рис. 1. Спектры молекул воды, уксусной кислоты и водных растворов уксусной кислоты различных концентраций, рассчитанные методом молекулярной динамики (*а*); КР (*б*) и ИК-Фурье-спектры (*в*) воды, уксусной кислоты и водных растворов уксусной кислоты концентраций ~0.3 и ~0.8 м.д. в диапазоне 500—1500 см^{-1}

Спектры КР чистой воды, уксусной кислоты и водных растворов уксусной кислоты при концентрациях 0.3 и 0.8 м.д. представлены на рис. 1, *б* с соответствующими пиками для мономеров и димеров молекулы уксусной кислоты, что хорошо согласуется с результатами [13].

По сравнению с другими методами исследования ТГц-спектроскопия дает информацию о взаимодействиях между соседними молекулами и представление о том, насколько высока частота столкновений молекул в жидкостях и их смесях. Представляя динамику межмолекулярных движений, не описываем внутримолекулярные колебательные движения, поскольку модели OPLSAA и SPC/E не учитывают внутренние степени свободы.

Из рис. 2 видно, что автокорреляционная функция скорости атома кислорода быстро сходится к нулевым амплитудам в области 100—600 фс. В зависимости от характера спада пиков концентрационный диапазон можно разбить на три области: ~0—0.1, 0.3—0.6 и 0.7—0.9 м.д. В диапазоне 0.1—0.6 м.д. наблюдается отклонение при 0.3 м.д. уксусной кислоты. Максимум при 0.3 м.д. распо-

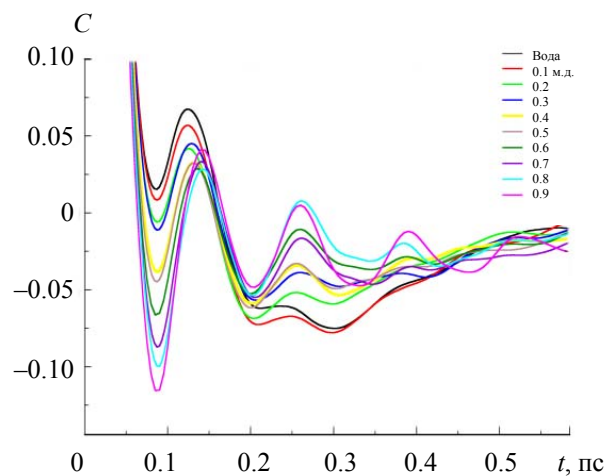


Рис. 2. Автокорреляционная функция скорости атома кислорода молекул воды в водных растворах уксусной кислоты в концентрационном диапазоне 0—1 м. д. с шагом концентрации 0.1 м. д. уксусной кислоты

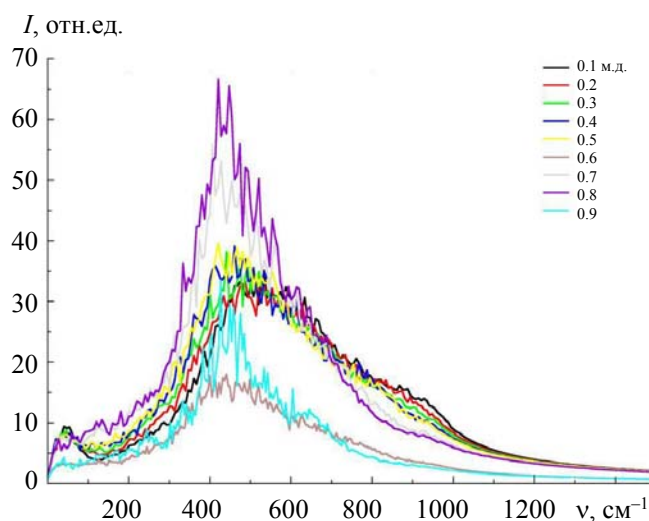


Рис. 3. Колебательный спектр воды в водных растворах уксусной кислоты в концентрационном диапазоне 0—1 м. д. с шагом концентрации 0.1 м. д. уксусной кислоты

ложен между концентрациями 0.1 и 0.2 м.д. и правее, что характеризует запаздывание столкновительных процессов и сильную связь молекул воды с молекулами уксусной кислоты, приводящую к формированию гетероструктур. С ростом концентраций до 0.6 м.д. максимум падает, указывая на то, что введенные молекулы уксусной кислоты полностью разрушают водородную сетку воды. Смещение пика вправо наблюдается для диапазона концентраций 0.7—0.9 м.д., максимумы которых расположены при 0.15 пс, наивысший при 0.9 м.д., а наименьший при 0.8 м.д. Это означает, что молекулы уксусной кислоты с молекулами воды взаимодействуют слабо, в основном между собой, хотя второй пик выше для 0.8 м.д.

На рис. 3 представлены колебательные спектры молекулы воды при разных концентрациях уксусной кислоты в диапазоне 250—900 см^{-1} . Максимумы соответствуют трем либрационным движениям — крутильному (435 см^{-1}), маятниковому (600 см^{-1}) и веерному (770 см^{-1}). Наиболее высокая интенсивность для крутильной моды проявляется при концентрации 0.8 м.д. уксусной кислоты, характеризующей тип взаимодействия с молекулами уксусной кислоты, выстроенными параллельно, что хорошо согласуется с данными [1].

Закключение. Рассчитаны спектры поглощения водных растворов уксусной кислоты в терагерцовом диапазоне. Показано, что коллективная динамика молекул воды зависит от концентрации уксусной кислоты. Результаты расчета для терагерцового излучения хорошо согласуются с данными ИК- и КР-спектроскопии. Более высокая крутильная мода имеет место при концентрации 0.8 м.д. На основе теоретического расчета терагерцовой спектроскопии обнаружено, что амплитуда данного релаксационного процесса коррелирует со степенью параллельного выстраивания молекул уксусной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований АН Узбекистана и Министерства инновационного развития Республики Узбекистан (грант № UZB-Ind-2021-83).

- [1] Sh. P. Gofurov, U. K. Makhmanov, A. M. Kokhkharov, O. B. Ismailova. Appl. Spectrosc., **73**, N 5 (2019) 503—510
- [2] J. E. Boyd, A. Briskman, C. M. Sayes, D. Mittleman, V. Colvin. J. Phys. Chem. B, **106**, N 24 (2012) 6346—6353
- [3] D. M. Mittleman, V. L. Colvin, M. C. Nuss. Terahertz Spectroscopy of Inverse Micelles of Water in Heptane, “Quantum Electronics and Laser Science Conference”, 18—23 May 1997, Baltimore, Maryland, United States (1997)
- [4] H. R. Zelsmann, M. Condensie, S. Moticulatre. J. Mol. Struct., **350**, N 2 (1995) 95—114

-
- [5] **M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Pall, J. C. Smith, B. Hess, E. Lindahl.** *J. Softwarex.*, **1-2** (2015) 19—25
- [6] **J. Razzokov, O. B. Ismailova, S. I. Mamatkulov, O. V. Trunilina, A. M. Kokhkharov.** *Russ. J. Phys. Chem.*, **88**, N 9 (2014) 1500—1506
- [7] **I. Plastinin, S. Burikov, Sh. P. Gofurov, O. B. Ismailova, Y. Mirgorod, T. J. Dolenko.** *J. Mol. Liq.*, **298**, N 112053 (2020) 1—11
- [8] **Sh. Gofurov, O. B. Ismailova, U. Makhmanov, A. Kokhkharov.** *IJCME*, **11**, N 4 (2017) 330—333
- [9] **A. Kaiser, O. B. Ismailova, A. Koskela, S. E. Huber, M. Ritterd, B. Cosenza, W. Benger, R. Nazmutdinov, M. Probst.** *J. Mol. Liq.*, **189**, N 100 (2014) 20—29
- [10] **P. Mani1, S. Suresh.** *Rasayan J. Chem.*, **2**, N 2 (2009) 307—311
- [11] **I. P. Gerothanassis, N. Birlirakis, C. Sakarellos, M. Marraud.** *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 9043—9047
- [12] **B. A. Dawa, J. A. Gowland.** *Can. J. Chem.*, **56** (1978) 2567—2571
- [13] **A. Olbert-Majkut, J. Ahokas, J. Lundell, M. Pettersson.** *J. Raman Spectrosc.*, **42** (2011) 1670—1681