

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

На правах рукописи

БУРИКОВ Сергей Алексеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В
СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОЛОСАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
ВОДЫ**

Специальность: 01.04.05 - оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2008

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники физического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Фадеев Виктор Владимирович,

кандидат физико-математических наук,
Доленко Татьяна Альдефонсовна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Горелик Владимир Семенович

доктор физико-математических наук,
Одинцов Владимир Иванович

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

Защита состоится “ 25 ” июня 2008 года в 15 часов на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д501.001.45 при Московском
государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: Россия,
119991, г.Москва, Ленинские горы, НИИЯФ МГУ, 19 корпус, ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НИИЯФ им.
Д.В.Скобельцына

Автореферат разослан “ 23 ” мая 2008 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д501.001.45 при МГУ имени М.В.Ломоносова
кандидат физ.-мат. наук

Вохник О.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Как известно, вода, благодаря своеобразию своих физических и химических свойств, занимает исключительное положение в природе и играет особую роль в жизни человека. Поэтому изучение структуры воды, диагностика и управление состоянием молекул воды представляет собой актуальную задачу. При этом одним из основных вопросов является изучение молекулярных взаимодействий в жидкой воде различными методами, среди которых наиболее востребованными являются методы колебательной спектроскопии, в частности, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света.

Многими исследователями предпринимались попытки объяснить природу спектров КР жидкой воды. К сожалению, до настоящего времени не достигнуто решающих успехов на этом пути: не установлена модель колебательных процессов в системе связанных молекул жидкой воды, адекватно объясняющая механизмы формирования полос спектра КР, существует неоднозначность и противоречивость представлений о резонансных взаимодействиях колебаний молекул воды.

Спектр КР жидкой воды достаточно сложен. Он представляет собой множество колебательных полос разнообразной формы и интенсивности, которая может отличаться на порядки. Сложность спектра КР воды для исследования заключается еще и в том, что полосы представляют собой широкие, практически бесструктурные контуры. Такие полосы сами по себе мало информативны, поэтому исследователи прибегают к изучению поведения спектров под воздействием различных факторов, например, при изменении температуры или растворении в воде различных соединений. Экспериментальные данные о слабоинтенсивных полосах весьма противоречивы, кроме того, только очень небольшое количество работ посвящено изучению одновременно нескольких (как правило, не больше двух) полос спектра. Поведение наиболее интенсивной валентной полосы спектра КР воды в зависимости от температуры воды и от растворенных в ней веществ изучено достаточно подробно. Однако, как показывает анализ литературных данных, картина внутри- и межмолекулярных взаимодействий в жидкой воде может быть прояснена только при изучении одновременно всех полос спектра КР, так как они по-разному формируются взаимодействиями и колебательными процессами.

Нам известно сравнительно немного работ, в которых были сделаны попытки экспериментально изучить резонансы в жидкой воде. В основном, решался вопрос о существовании в воде резонанса Ферми и его вкладе в формирование спектра КР. Мнения авторов разделились: в литературе известны как работы, в которых отрицается существование резонанса Ферми в воде, так и работы, в которых признается исключительно важная роль этого резонанса в формировании валентной полосы КР. Поэтому остается актуальной задача о вкладе резонанса Ферми в формирование валентной полосы КР воды и развитие, прежде всего, экспериментальных подходов к её решению.

Цель работы

Целью работы является установление закономерностей влияния гидратации ионов на характеристики валентной, деформационной и трансляционных (низкочастотных) полос в спектре КР воды как одного из подходов к изучению механизмов формирования этих полос.

В диссертационной работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Более полное, чем раньше, исследование характеристик валентной полосы спектра КР воды в зависимости от типа и концентрации неорганических веществ (солей, кислот, щелочей). Для этого было необходимо:

- сформировать широкий набор неорганических соединений исходя из их гидратационных свойств;
- расширить диапазон концентрации соединений вплоть до предела их практической растворимости.

2. Выявление специфики влияния растворенных неорганических соединений на максимально возможное число полос в спектре КР воды, в первую очередь на валентную, деформационную и низкочастотные полосы спектра КР.

3. Исследование роли резонанса Ферми в формировании валентной полосы КР воды путем одновременного изучения поведения деформационных и валентных полос в зависимости от температуры воды и концентрации растворенных в ней соединений с разными гидратационными свойствами.

4. Разработка новых подходов в диагностике многокомпонентных растворов неорганических солей с использованием алгоритмов искусственного интеллекта.

Научная новизна работы

Впервые выполнено сравнительное исследование влияния неорганических соединений, набор и диапазоны изменения концентраций которых сформированы с учётом характеристик гидратации ионов, на валентную, деформационную и трансляционные (низкочастотные) полосы спектра КР воды.

Предложен оригинальный метод расчета констант резонанса Ферми в жидкой воде по деформационным и валентным полосам КР воды. Впервые сделаны количественные оценки вклада дублета Ферми в интенсивность низкочастотной области валентной полосы КР воды.

Разработан и апробирован метод идентификации солей и определения их концентрации в многокомпонентных водных растворах с использованием искусственных нейронных сетей.

Научная и практическая значимость

Сделанные в работе количественные оценки вклада резонанса Ферми в интенсивность валентной полосы КР жидкой воды позволили заключить, что резонанс Ферми играет заметную роль в формировании валентной полосы КР воды.

Установленные закономерности проявления гидратации различных ионов в колебательных полосах КР воды открывают новые возможности в аналитической колебательной спектроскопии водных сред.

Предложенная методика определения типа и концентрации растворенных солей может быть использована для идентификации солей и измерения их парциальных концентраций в растворах с большим числом компонентов, например, для определения солевого состава минеральных вод, для контроля сбросов в водоемы сточных вод, содержащих неорганические примеси, в том числе, дистанционным методом с использованием лидара.

Положения, выносимые на защиту

1. Анионы влияют на валентную полосу КР воды гораздо сильнее катионов. Сила влияния анионов увеличивается в ряду: $F^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- \approx NO_3^-$. Катионы щелочных металлов влияют практически одинаково, катионы двухвалентных металлов – по-разному, в соответствии с рядом $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$. В поведении валентной полосы КР воды в растворах проявляется тип гидратации ионов, смена типа гидратации при изменении температуры, образование ионных пар и других ассоциатов.

2. Деформационная полоса КР воды подвержена меньшему влиянию ионов, чем валентная. Катионы щелочных металлов слабо изменяют характеристики деформационной полосы, влияние анионов усиливается в ряду: $Cl^- < Br^- < I^-$. Направление смещения максимума полосы с ростом концентрации ионов противоположно таковому для валентной полосы, а величина смещения растёт с увеличением силы гидратации ионов.

3. На низкочастотные полосы спектра КР воды влияют и анионы, и катионы. Сила влияния ионов соответствует рядам: $Cl^- < Br^- < I^-$, $Li^+ < K^+ < Na^+$.

4. Резонанс Ферми необходимо учитывать при анализе спектров валентной полосы КР воды. Рассчитанная константа взаимодействия для резонанса Ферми в дистиллированной воде равна $(79 \pm 9) \text{ см}^{-1}$. Вклад обертона деформационных колебаний (в дублете Ферми) в интенсивность низкочастотной области валентных колебаний составляет 20 %. В растворах неорганических солей значение константы взаимодействия резонанса Ферми и вклад обертона деформационных колебаний в формирование спектра валентной полосы КР уменьшаются с увеличением концентрации солей.

5. Разработанным методом определения типа и концентрации неорганических солей в многокомпонентных водных растворах по спектрам валентной полосы КР воды можно определять концентрацию компонентов смеси с точностью 0.06 М для трехкомпонентных растворов в диапазоне концентраций 0 – 0.7 М и 0.10 М в диапазоне 0 – 1 М.

Достоверность результатов

Достоверность результатов обеспечивается проработкой и многократной апробацией методик и тщательностью спектральных измерений, которые были проведены на аппаратуре высокого качества, а также контролем повторяемости результатов экспериментов и отсутствием противоречий между полученными данными и данными других исследовательских групп, приведенными в цитируемой литературе.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: Международная конференция EARSeL Workshop “Remote sensing of the coastal zone” (Гент, Бельгия, июнь 2003), Международная конференция «7-th Int. Conf. on Pattern Recognition and Image Analysis: New Information Technologies», (Санкт-Петербург, октябрь 2004), Международная конференция “Opto-Ireland 2005” (Дублин, Ирландия, апрель 2005), Международная конференция “Current Problems in Optics of Natural Waters” (Санкт-Петербург, сентябрь 2005), Международная конференция «XX Intern. Conf. on Raman Spectroscopy (ICORS 2006)» (Иокогама, Япония, август 2006), Международная конференция “Lasers, Applications and Technologies (LAT 2007)” (Минск, Беларусь, май-июнь 2007).

Публикации

По теме работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе 11 статей, 10 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в материалах конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, трех содержательных глав, заключения и списка литературы из 138 наименований. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 49 рисунков и 20 таблиц.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его определяющем участии в постановке задач, разработке методик и проведении экспериментов.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель и задачи исследований, приводятся положения, выносимые на защиту, кратко излагается содержание диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный исследованиям проявления внутри- и межмолекулярных взаимодействий в жидкой воде в спектре комбинационного рассеяния света. Основное внимание уделено работам по изучению поведения трансляционных ($50\text{-}200\text{ см}^{-1}$), либрационных ($300\text{-}900\text{ см}^{-1}$), деформационных ($1600\text{-}1700\text{ см}^{-1}$), валентных ($3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$) и других полос КР в зависимости от температуры воды, взаимодействия молекул воды с различными органическими и неорганическими примесями. В связи с этим в первой части главы приведены основные положения теории гидратации неорганических соединений, которые необходимы для установления и объяснения закономерностей проявления гидратации ионов в спектральных полосах КР воды. Во второй части литературного обзора рассмотрены возможные резонансные взаимодействия колебаний молекул воды и их проявление в колебательных полосах спектра КР воды. Дан анализ результатов исследования роли резонанса Ферми в формировании валентной полосы КР воды, приведены полученные в литературе количественные оценки параметров взаимодействия Ферми в воде.

В третьей части главы обсуждаются актуальные задачи диагностики водных сред с помощью спектроскопии КР и подходы к их решению. Приведен обзор современных математических алгоритмов решения многопараметрических обратных задач – метода искусственных нейронных сетей, генетических алгоритмов, метода группового учета аргументов, которые были использованы в данной работе при разработке методов идентификации водных растворов.

Вторая глава посвящена изучению поведения характеристик валентной, деформационной и низкочастотных полос КР воды в растворах неорганических солей, кислот и щелочей от их типа и концентрации, установлению закономерностей проявления гидратации различных ионов в спектре КР воды.

В **§2.1** дано описание экспериментальной установки для изучения валентной и деформационной полос КР воды. Возбуждение КР света осуществлялось излучением аргонового лазера (длина волны 488 нм, мощность 450 мВт). Сигнал КР регистрировался в 90⁰-градусной схеме в двух режимах: в режиме параллельного детектирования выделенного участка спектра шириной 1500 см⁻¹ (в качестве детектора использовались видикон или ССD-камера) и в режиме последовательного детектирования (с помощью ФЭУ, работающего в режиме счета фотонов). Спектральное разрешение составляло 2 см⁻¹.

Объекты исследования и целесообразность их выбора описаны в **§2.2** На рис.1 представлены типичные валентные полосы КР воды в растворах различных неорганических соединений.

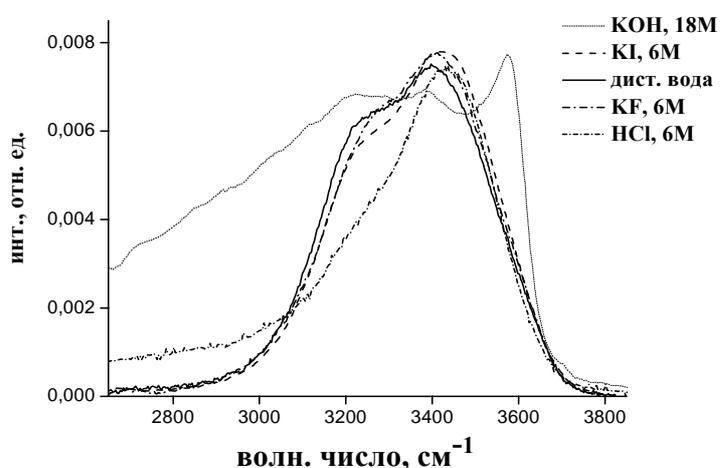


Рис.1. Валентные полосы КР воды в растворах некоторых неорганических веществ.

Как видно, форма и положение спектра существенно изменяются в зависимости от свойств растворенного вещества. Объекты исследования выбирались таким образом, чтобы обеспечить наибольшее разнообразие в гидратационных свойствах ионов и в проявлении этих свойств в поведении спектров.

Был сформирован широкий набор неорганических соединений с различными гидратационными свойствами (Табл. 1), и получены экспериментальные спектры КР воды в растворах этих соединений в диапазоне их концентраций вплоть до предела растворимости с шагом 0.1- 0.2 М.

Для установления закономерностей проявления гидратации различных ионов в спектре КР воды исследовались зависимости характеристик полос - положения максимумов, ширины на уровне 1/4 интенсивности и, для валентной полосы, параметра χ_{21} -- отношения интенсивностей ее высокочастотной и низкочастотной областей - от типа и концентрации соединений.

Таблица 1. Исследованные ионы

Ионы	Радиус иона, нм	Поверхн. плотн.зар. (Кл/нм ²), *10 ⁻¹⁹	Тип гидратир.: положит./отрицат.
Li ⁺	0.068	17.22	пол.
Na ⁺	0.098	8.29	пол.
K ⁺	0.133	4.50	отр.
Cs ⁺	0.165	2.92	отр.
Mg ²⁺	0.074	29.07	пол.
Mn ²⁺	0.091	19.22	пол.
Ca ²⁺	0.104	14.72	пол.
Al ³⁺	0.057	73.50	пол.
F ⁻	0.133	4.50	пол.
Cl ⁻	0.181	2.43	отр.
Br ⁻	0.196	2.07	отр.
I ⁻	0.22	1.65	отр.
NO ₃ ⁻	≈0.284	0.99	отр.
SO ₄ ²⁻	0.225	3.15	пол.

В §2.3 описано поведение валентной полосы КР воды в присутствии указанных ионов. В п.2.3.1. приводятся результаты влияния на валентную полосу КР воды галогенидов щелочных металлов. В качестве примера на рис.2 представлены валентные полосы КР воды в растворах NaI с различными концентрациями. При увеличении концентрации соли максимум полосы спектра сдвигается в область высоких частот, интенсивность высокочастотного плеча увеличивается, интенсивность низкочастотного плеча — уменьшается, полоса сужается. Подобным образом ведут себя и валентные полосы КР воды в растворах солей LiI, LiBr, LiCl, NaBr, NaCl, KI, KBr, KCl, CsI, CsCl.

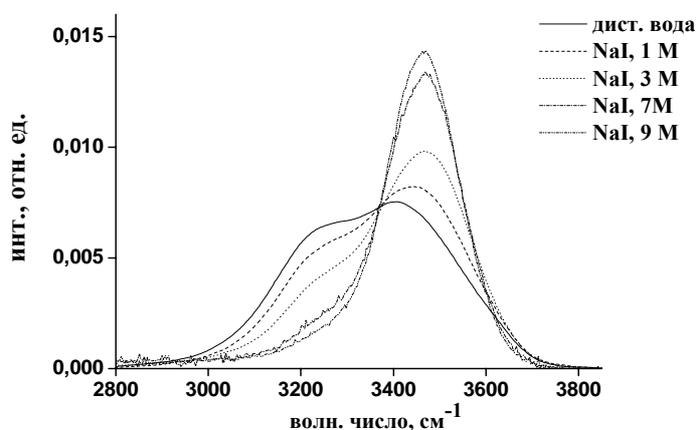


Рис.2. Валентные полосы КР воды в растворах NaI при разных концентрациях соли.

Положение максимума $\nu_{\text{макс}}$ и ширина $\Delta\nu_{1/4}$ валентной полосы КР зависят не только от концентрации, но и от гидратационных свойств растворенных ионов. В работе получены зависимости $\nu_{\text{макс}}(C)$ и $\Delta\nu_{1/4}(C)$ для всех исследованных солей (рис.3 и рис.4).

Для растворов солей одинаковой концентрации с одним и тем же катионом и разными анионами смещение

максимума валентной полосы КР воды (рис.3) увеличивается в соответствии с рядом $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Сравнение зависимостей $\nu_{\text{макс}}(C)$ для растворов солей с одним и тем же анионом и разными катионами показало, что сдвиг максимума валентной полосы КР воды почти не зависит от катиона. Это свидетельствует о том, что влияние катионов щелочных металлов на смещение максимума валентной полосы КР воды практически одинаково.

Из поведения зависимостей $\Delta\nu_{1/4}(C)$ (рис.4) следует, что скорость уменьшения ширины полосы практически не зависит от катионов, но зависит

от анионов: с увеличением концентрации соли ширина $\Delta\nu_{1/4}(C)$ уменьшается в соответствии с рядом $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

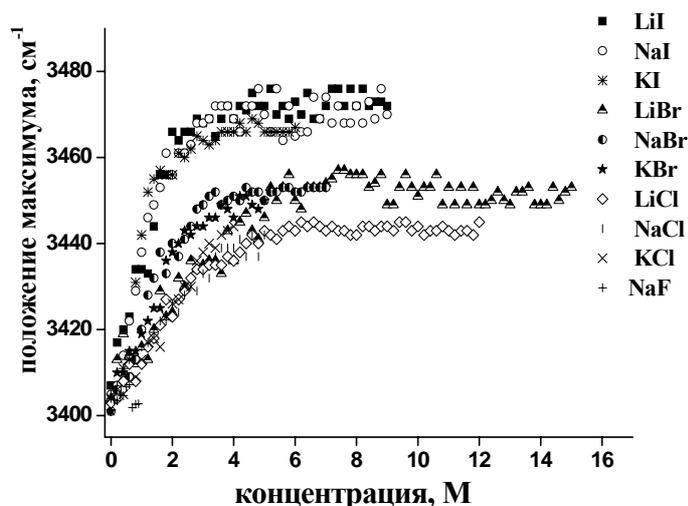


Рис.3. Зависимости положения максимума валентной полосы КР воды от концентрации щелочных металлов.

Таким образом, в растворах галогенидов щелочных металлов катионы слабо и практически одинаково влияют на положение и форму валентной полосы КР воды, а анионы – существенно и по-разному изменяют полосу. Такое поведение валентной полосы КР воды определяется взаимодействием молекул воды в гидратных оболочках ионов. Отрицательно гидратированные ионы в воде увеличивают подвижность молекул воды по

сравнению с чистой водой, водородные связи ослабляются, уменьшается связанность молекул, и частоты валентных колебаний увеличиваются. Это проявляется в уменьшении ширины полосы и смещении максимума к высоким частотам.

Ход зависимостей $\nu_{max}(C)$ (рис.3) мы объясняем процессами установления ближней и дальней гидратации. При концентрациях 0...1.5 М сдвиг максимума линейно зависит от концентрации соли, гидратные оболочки ионов не соприкасаются и общее количество молекул воды,

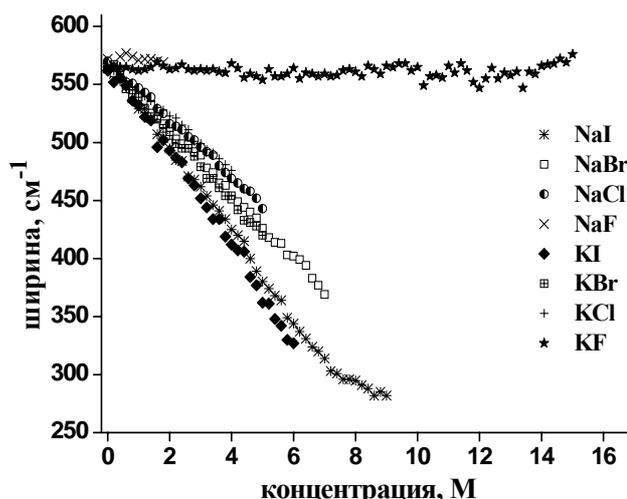


Рис.4. Зависимости ширины валентной полосы КР воды $\Delta\nu_{1/4}(C)$ от концентрации щелочных металлов

взаимодействующих с ионами, пропорционально числу ионов в растворе. Участок нелинейной зависимости $\nu_{max}(C)$ (~1.5...~2.0 М) соответствует дальней гидратации. Область $C > 2.0$ М, в которой положение максимума не зависит от концентрации (при концентрации $C_{пл}$ зависимость $\nu_{max}(C)$ выходит на плато), соответствует ближней гидратации ионов, когда все молекулы воды распределены по гидратным оболочкам ионов.

В п.2.3.2. приводятся результаты исследования растворов хлоридов одно-, двух- и трехвалентных металлов. Полученные зависимости $\nu_{max}(C)$ (рис.5) и $\Delta\nu_{1/4}(C)$ показали, что влияние катионов двухвалентных металлов на валентную

полосу КР воды отличается от влияния катионов щелочных металлов. По силе влияния был сформирован следующий ряд: $Mn^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$. Это различие объясняется сильной положительной гидратированностью катионов двухвалентных металлов, т.е. их большей способностью связывать молекулы воды (Табл.1). Положительная гидратированность катионов двухвалентных металлов и отрицательная гидратированность двух анионов хлора в сумме обуславливают бóльшую связанность молекул воды, чем суммарная способность хлоридов щелочных металлов. Было обнаружено, что при концентрациях около 3 М, зависимости $\nu_{\max}(C)$ имеют загиб вниз (рис.5), который мы объясняем образованием ионных пар в растворе. С увеличением концентрации соли усиливаются ион-ионные взаимодействия, гидратные оболочки деформируются и обобществляются, возникают ионные пары. Это предположение подтверждается расчетом параметров Бьеррума: для двухвалентных солей значение параметра Бьеррума равно приблизительно 7 \AA , что соответствует концентрации примерно 3 М.

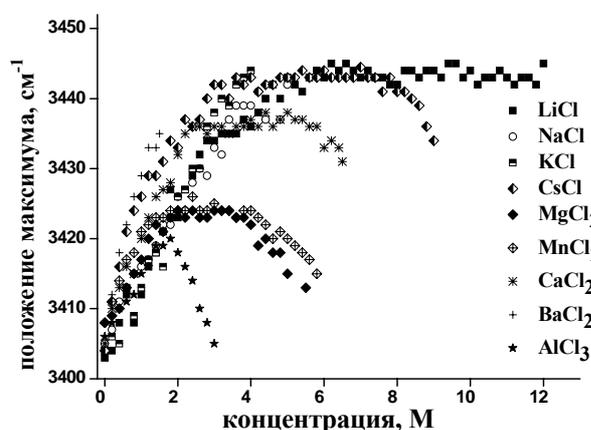


Рис.5. Зависимость положения максимума валентной полосы КР воды в растворах хлоридов металлов от концентрации

Результаты изучения влияния нитратов одно-, двух- и трехвалентных металлов на валентную полосу КР воды представлены в п.2.3.3. Обнаружено, что зависимости $\nu_{\max}(C)$ монотонно возрастают во всем диапазоне растворимости солей и не выходят на плато. Это объясняется тем, что нитрат-анион обладает наибольшей отрицательной гидратированностью. Поэтому в его оболочке молекулы воды обладают очень большой подвижностью по сравнению с чистой водой и оболочками других

анионов.

В п.2.3.4 приводятся результаты исследования спектров КР растворов сульфатов одно-, двух- и трехвалентных металлов. Полученные данные показали, что из-за положительной гидратированности обоих ионов в растворах сульфатов валентная полоса КР воды с увеличением концентрации практически не смещается, а ширина полосы уменьшается гораздо меньше и медленнее, чем для растворов других солей.

В п.2.3.5 дан сравнительный анализ влияния на характеристики валентной полосы катионов одно-, двух- и трехвалентных металлов. Показано, что в поведении валентной полосы КР воды гидратация катионов проявляется гораздо слабее, чем анионов.

В п.2.3.6. проведен анализ влияния анионов на характеристики валентной полосы КР. Полученные экспериментальные данные показали, что для растворов солей одно- и двухвалентных металлов при концентрациях $C < 5 \text{ М}$ по

силе влияния анионов можно составить следующий ряд: $F^- < SO_4^{2-} < Cl^- < NO_3^- < Br^- < I^-$. Для более концентрированных растворов солей исследованных металлов такой ряд имеет вид: $F^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < NO_3^- \approx I^-$. Полученные закономерности полностью соответствуют положениям теории гидратации.

В п.2.3.7. приводятся полученные данные о влиянии кислот, щелочей и перекиси водорода на валентную полосу КР воды. Установленные закономерности для растворов этих соединений объяснены с точки зрения миграции протонов в растворах.

Материал §2.4 посвящен определению параметров гидратации ионов по зависимостям $\nu_{\max}(C)$ (рис.3, рис.5). Считая, что при концентрации, когда зависимость $\nu_{\max}(C)$ выходит на плато, все молекулы воды распределены по гидратным оболочкам ионов, можно оценить суммарное число гидратации для аниона и катиона. Полученные значения суммарных гидратных чисел находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными.

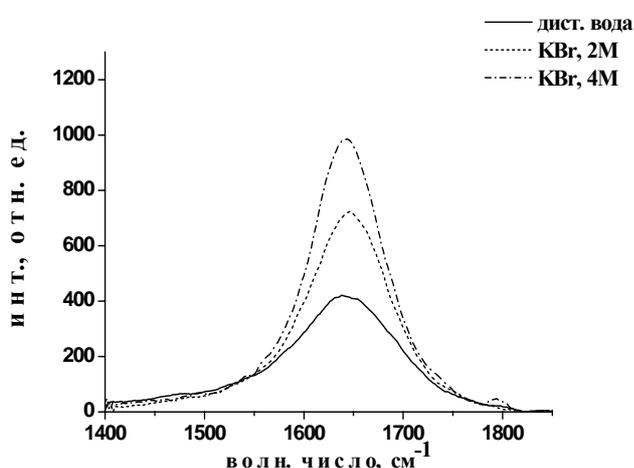


Рис.6. Деформационные полосы КР воды в растворах KBr

В §2.5 представлены результаты исследования проявления гидратации галогенидов щелочных металлов в деформационной полосе спектра КР воды. Полученные экспериментальные зависимости $\nu_{\max}(C)$ показали, что влияние солей на деформационную полосу существенно меньше, чем на валентную: смещение максимума не превышает несколько обратных сантиметров для больших концентраций. Причем с увеличением концентрации солей максимум деформационной полосы

смещается в сторону низких частот, в то время как максимум валентной полосы смещается в сторону высоких частот. При этом так же, как и в случае с валентной полосой, влияние анионов проявляется сильнее, чем влияние катионов. Можно сформировать ряд по силе влияния анионов на деформационную полосу: $Cl^- \approx Br^- < I^-$, катионы влияют примерно одинаково. Полученные зависимости мы объясняем увеличением доли искривленных водородных связей под воздействием гидратированных ионов.

В §2.6 главы приводятся результаты изучения поведения полос низкочастотных трансляционных колебаний молекул воды в растворах галогенидов щелочных металлов. Экспериментальные данные были получены в лаборатории НЦВО ИОФ РАН на спектрометре с тройным монохроматором, обеспечивающим регистрацию спектров с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ и позволяющим приблизиться на 10 см^{-1} к линии возбуждения. Чтобы выделить полезный

сигнал КР на фоне сильного рассеяния на несмещенной частоте, была проведена коррекция спектров с учетом статистики Бозе-Эйнштейна.

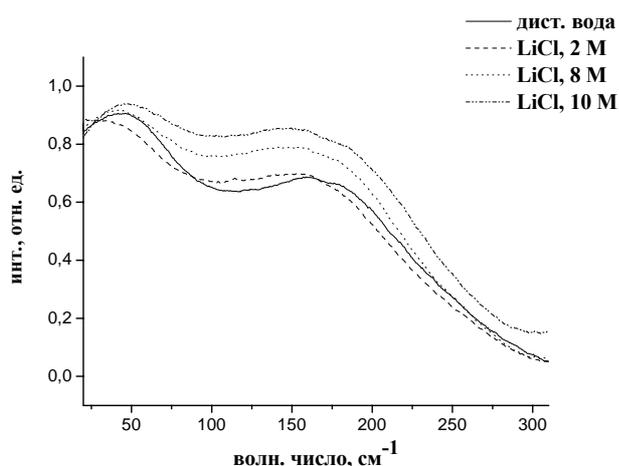


Рис. 7. Низкочастотные полосы КР воды в растворах галогенидов щелочных металлов

Согласно полученным результатам, с увеличением концентрации солей полоса с максимумом на 60 см⁻¹ не изменяет положения, а полоса с максимумом на 186 см⁻¹ смещается в низкочастотную область (рис.7). При этом величина сдвига этой полосы к низким частотам увеличивается в соответствии с рядами: Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, Li⁺ < K⁺ < Na⁺ (рис.8).

Указанные ряды соответствуют рядам Хофмейстера по изменению параметров

гидратации ионов. Полученные зависимости объясняются перераспределением углов водородных связей.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию роли резонанса Ферми в формировании валентной полосы КР воды. Предложен метод расчета констант взаимодействия Ферми. В отличие от работ других авторов, в основу метода положено измерение величины разности частот обертона деформационных колебаний и симметричных валентных колебаний в отсутствии (Δ_0) и в присутствии (Δ) резонанса Ферми, а не отношение интенсивностей компонентов Ферми-дублета, определение которого связано с большими погрешностями. Предложенный подход позволяет определить вклад резонанса Ферми в интенсивность низкочастотной области валентной полосы КР воды. Исследовано изменение резонанса Ферми в воде при увеличении концентрации гидратированных ионов.

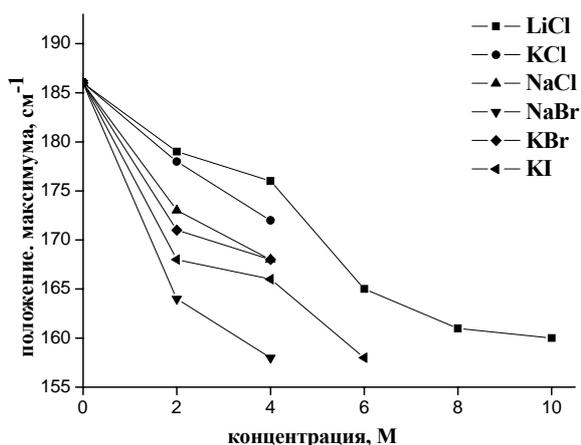


Рис. 8. Зависимость положения низкочастотной полосы КР воды от концентрации солей

В §3.1 описан эксперимент по регистрации поляризованных и деполаризованных деформационной и валентной полос КР воды. Проведен анализ источников искажения спектров, описана процедура их обработки, коррекции и построения изотропных и анизотропных спектров.

В §3.2 представлены результаты исследования деформационной и валентной полос КР растворов НДО, что позволило качественно наблюдать возникновение резонанса Ферми при увеличении концентрации Н₂О в D₂О.

При малых концентрациях Н₂О в D₂О в растворе присутствуют только молекулы НДО в окружении молекул D₂О. Для таких изолированных групп ОН (не взаимодействующих с другими ОН группами) изотропная валентная полоса КР ОН групп имеет симметричную колоколообразную форму. Деформационная полоса КР молекул Н₂О отсутствует, резонанса Ферми нет (рис.9 а,б). При концентрации 30 мольных % Н₂О в D₂О начинает проявляться деформационная полоса молекул Н₂О, одновременно с этим валентная полоса ОН групп приобретает несимметричную форму (рис.9 а,б). Такое поведение валентной полосы не может быть объяснено только межмолекулярными взаимодействиями, которые есть всегда в растворах НДО между молекулами Н₂О, D₂О и НДО. При этом, несмотря на то, что дейтериевые связи сильнее водородных, валентные полосы КР ОН групп достаточно узкие и симметричные. Это указывает на то, что уширение валентных полос, скорее всего, обусловлено резонансом Ферми.

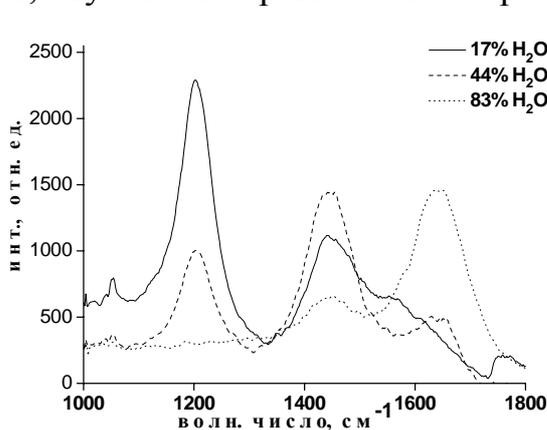


Рис. 9а. Интегральные деформационные полосы КР групп ОН и ОD в растворах НДО при разных концентрациях Н₂О в D₂О

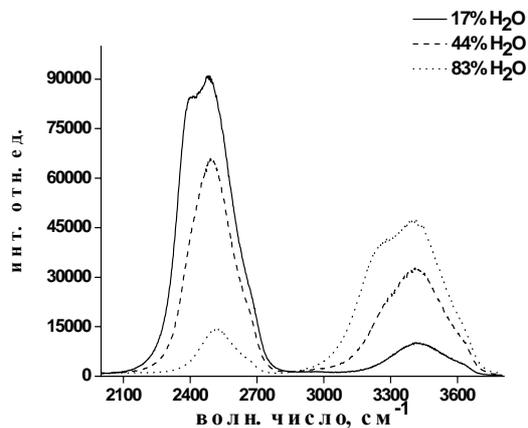


Рис.9б. Интегральные валентные полосы КР групп ОН и ОD в растворах НДО при разных концентрациях Н₂О в D₂О

В §3.3 представлены результаты расчета констант резонанса Ферми W из соотношения:

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 + 4W^2,$$

где Δ_0 и Δ – разности частот обертона деформационных колебаний и валентных симметричных колебаний в отсутствии и в присутствии резонанса Ферми. Для этого необходимо определить значения частот симметричных валентных колебаний и обертона деформационных колебаний в отсутствии резонанса («невозмущенных» частот) и в присутствии резонанса («расщепленных» частот). В п.3.3.1 приведены результаты оценки «невозмущенных» частот обертона деформационных колебаний молекул Н₂О и симметричных валентных колебаний.

В §3.2 рассматривалась ситуация, когда при малых концентрациях Н₂О в D₂О группы ОН не взаимодействуют между собой, а участвуют во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях с группами ОD. Для ослабления

межмолекулярных взаимодействий раствор HDO с концентрацией 50 мольных % H₂O в D₂O был нагрет до 97°C. Обнаружено, что частоты максимумов

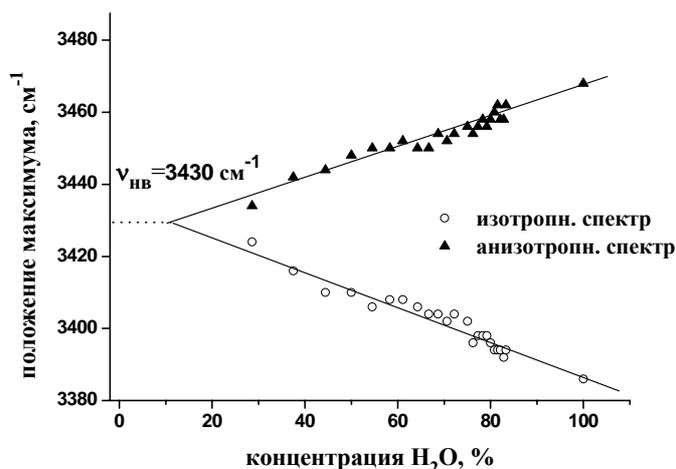


Рис.10. Зависимость положения максимумов изотропной и анизотропной валентных полос групп OH в растворах HDO от концентрации H₂O в D₂O

изотропных деформационных полос OH в растворе HDO при концентрации 30 мольных % H₂O в D₂O и в растворе 50 мольных % H₂O в D₂O при температуре 97°C очень близки: 1634...1638 см⁻¹. Значение $\nu_{\text{оберт.}}^{\text{HB}} = 1636 * 2 = 3272 \text{ см}^{-1}$ можно принять в качестве оценки «невозмущенной» частоты обертона деформационных колебаний молекул H₂O.

«Невозмущенная» частота симметричных валентных колебаний рассчитывалась как точка пересечения зависимостей частоты максимума валентной

полосы изотропного $\nu_{\text{макс}}^{\text{изотр}}(\text{C}_{\text{H}_2\text{O}})$ и анизотропного $\nu_{\text{макс}}^{\text{анизотр}}(\text{C}_{\text{H}_2\text{O}})$ спектров КР от концентрации H₂O в D₂O (рис.10). Прямые $\nu_{\text{макс}}^{\text{изотр}}(\text{C}_{\text{H}_2\text{O}})$ и $\nu_{\text{макс}}^{\text{анизотр}}(\text{C}_{\text{H}_2\text{O}})$ пересекаются при концентрации 11 мольных % H₂O в D₂O в точке $\nu_{\text{вал}}^{\text{HB}} = (3430 \pm 2) \text{ см}^{-1}$. Эта точка пересечения соответствует гипотетической ситуации, когда из-за отсутствия внутримолекулярных взаимодействий OH групп в молекулах HDO нет разделения на симметричные и антисимметричные колебания (на изотропный и анизотропный спектры).

В п.3.3.2 представлены результаты определения «расщепленных» частот симметричных валентных колебаний и обертона деформационных колебаний. В настоящей работе это было сделано с помощью разложения изотропных валентных полос на составляющие гауссовой формы, так как пока не существует адекватных моделей жидкой воды и надежных методов расчета частот колебаний связанных молекул воды.

Резонанс Ферми возникает между симметричными валентными колебаниями и обертоном деформационных колебаний. Согласно общепринятым представлениям, наиболее вероятным типом симметрии молекул жидкой воды является C_{2v}. При этом всегда существует некоторое количество молекул с другой симметрией (например, C_s), которые также вносят вклад в изотропный спектр. Так как резонанс Ферми возникает между колебаниями одинаковой симметрии, наиболее вероятным является резонанс между симметричными валентными колебаниями молекул с симметрией C_{2v} и обертоном деформационных колебаний. В соответствии с такими представлениями мы предположили, что изотропная валентная полоса КР воды состоит из четырех компонент: 1) обертона деформационных колебаний; 2)

симметричные валентные колебания молекул с симметрией C_{2v} , участвующие в резонансе Ферми; 3) симметричные валентные колебания молекул с другой симметрией, не участвующие в резонансе; 4) колебания несвязанных (или слабосвязанных) молекул симметрии C_{2v} , которые не участвуют в резонансе, так как их частоты слишком сильно смещены от обертона деформационных колебаний в сторону высоких частот.

Задача разложения изотропной валентной полосы КР на контуры является некорректной. Чтобы обеспечить большую надежность и устойчивость решения этой обратной задачи, разложение на гауссовы контуры осуществлялось с помощью метода генетических алгоритмов и метода обобщенного градиентного спуска.

Согласно теории резонанса Ферми положения компонент Ферми-дублета смещены относительно невозмущенных колебаний следующим образом: $\nu_{\text{оберт.}}^{\text{расщепл.}} < \nu_{\text{оберт.}}^{\text{нв}} = 3272 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{вал.}}^{\text{расщепл.}} > \nu_{\text{вал.}}^{\text{нв}} = 3430 \text{ см}^{-1}$. В качестве «расщепленных» частот обертона деформационных и симметричных валентных колебаний были выбраны гауссовы компоненты, удовлетворяющие этим условиям. С помощью найденных значений «невозмущенных» и «расщепленных» частот были получены величины Δ_0 и Δ .

Константа взаимодействия резонанса Ферми была рассчитана из соотношения $\Delta^2 = \Delta_0^2 + 4W^2$. Для дистиллированной воды она оказалась равной $W = (79 \pm 9) \text{ см}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с литературными данными, полученными другими методами.

В §3.4 приведены результаты исследования резонанса Ферми в водных растворах солей KI, KBr, KCl, KF при изменении их концентрации. Зависимости рассчитанных констант W от концентрации солей в растворах представлены на рис.11. Расчеты показали, что при увеличении концентрации от 0 М до 4-5 М для растворов KBr, KCl и KI константа взаимодействия резонанса Ферми уменьшается примерно в 1.2 – 1.3 раза. Это объясняется тем, что в растворе неорганических солей с отрицательно гидратированным анионом, как было указано ранее, подвижность молекул воды в гидратных оболочках анионов

увеличивается, водородные связи между молекулами ослабляются, и частоты валентных колебаний увеличиваются. Валентная полоса смещается в сторону высоких частот, в то время как деформационная остается практически неподвижной. Это приводит к тому, что «расстройка» частот обертона деформационных колебаний и симметричных валентных колебаний Δ_0 увеличивается, резонанс ослабляется. Показано

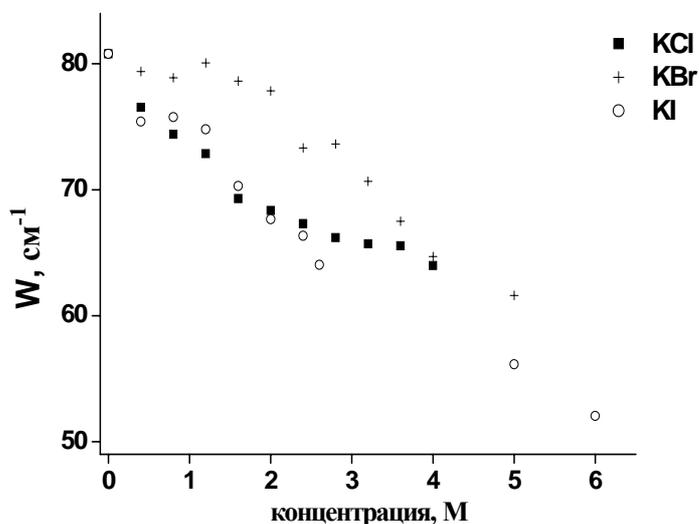


Рис.11. Зависимость константы резонанса Ферми W от концентрации солей

особое поведение зависимости $W(C)$ для растворов KF.

В **§3.5** представлены результаты оценки вклада резонанса Ферми в формирование низкочастотной области валентной полосы КР воды. С помощью найденных «невозмущенных» и «расщепленных» частот симметричных валентных колебаний и обертона деформационных колебаний можно оценить этот вклад по формуле:

$I_{\text{осн.т}}/I_{\text{оберт.}} = (\Delta + \Delta_0)/(\Delta - \Delta_0)$, где $I_{\text{осн.т}}/I_{\text{оберт.}}$ – искомое отношение интенсивностей компонент Ферми-дублета.

Было получено, что для валентной полосы КР воды интенсивность «расщепленного» обертона деформационных колебаний на частоте 3210 см^{-1} составляет примерно 1/6 часть от интенсивности «расщепленного» основного тона. Если принять во внимание, что основной вклад в интенсивность высокочастотной области изотропной валентной полосы КР воды дают симметричные валентные колебания молекул воды с симметрией C_{2v} , то можно считать, что компонента дублета Ферми, соответствующая обертому деформационных колебаний, составляет около 20% от интенсивности низкочастотной области валентной полосы КР. В растворах солей KI, KBr, KCl вклад обертона деформационных колебаний в валентную полосу КР уменьшается с ростом концентрации. Таким образом, резонанс Ферми является одним из механизмов формирования низкочастотной области валентной полосы КР воды.

Четвертая глава посвящена решению прикладных обратных задач спектроскопии комбинационного рассеяния света – определению типа и концентрации солей в многокомпонентных водных растворах.

В **§4.1** главы обоснована возможность идентификации типа соли и определения ее концентрации по спектральному образу валентной полосы комбинационного рассеяния воды.

В **§4.2** приведены результаты определения концентрации соли в водном растворе по зависимости величины χ_{21} от концентрации C . Зависимость $\chi_{21}(C)$ может быть с хорошей точностью аппроксимирована прямой в диапазоне концентраций от 0 до 2 – 3 М. Показано, что этим методом можно определить концентрацию солей галогенидов щелочных металлов с точностью 0.05 М, хлоридов двух- и трехвалентных металлов - с точностью 0.06 М.

В **§4.3** обосновано применение искусственных нейронных сетей (ИНС) для решения задач определения типа и концентрации солей в одно- и многокомпонентных растворах по валентной полосе КР воды. Рассмотрены два подхода в использовании ИНС - «от эксперимента» и «квазимодельный». Подход «от эксперимента» заключается в том, что для обучения ИНС используются экспериментальные спектры КР воды. Недостаток этого подхода -- невысокая представительность наборов из-за необходимости получения большого объема экспериментальных данных. Основное преимущество -- при обучении ИНС на экспериментальных кривых учитываются все взаимодействия в растворах и аппаратурные факторы. В «квазимодельном» подходе для

обучения ИНС используются смоделированные спектры. Основное преимущество -- можно получить достаточное количество кривых для хорошей представительности наборов. Недостатки подхода: точность решения обратной задачи в большой степени зависит от адекватности модели реальным процессам в растворах.

Использовались два варианта «квазимодельного» подхода. В «линейном квазимодельном» подходе спектры многокомпонентных растворов были рассчитаны как линейные комбинации спектров однокомпонентных растворов с учетом концентрации компонентов. В «МГУА – квазимодельном» подходе для моделирования спектров к полученным экспериментально валентным полосам КР воды в многокомпонентных растворах применялся специальный алгоритм моделирования – метод группового учета аргументов (МГУА). С помощью МГУА была построена полиномиальная модель зависимости интенсивности сигнала КР в каждой точке спектра от концентрации растворенных солей. Полученные зависимости использовались для создания модельных спектров КР растворов.

В **§4.4** приводятся результаты решения задачи идентификации неорганических солей и определения их концентрации в однокомпонентных водных растворах галогенидов щелочных металлов.

Первая часть этой задачи представляла собой задачу классификации - по валентной полосе КР воды раствора предстояло определить, какая соль из 5 исследованных (NaI, NaCl, KCl, KBr, KI) растворена в воде. Применялся подход «от эксперимента». Было установлено, что четыре соли (NaI, KI, NaCl и KCl) ИНС идентифицирует с вероятностью 80...100%, а соль KBr -- с вероятностью 30 %. Полученные результаты проанализированы и объяснены с точки зрения установленных ранее закономерностей проявления гидратации ионов в спектрах КР.

Вторая часть обратной задачи заключалась в определении концентрации солей. Установлено, что с помощью подхода «от эксперимента» можно определить концентрацию солей NaI, NaCl, KCl, KBr, KI в воде со средней абсолютной ошибкой 0.07 М во всем диапазоне их растворимости.

В **§4.5** представлены результаты решения задачи определения концентрации неорганических солей в двухкомпонентных водных растворах с помощью подхода «от эксперимента» и «линейного квазимодельного» подхода.

Были исследованы три раствора (NaCl+KI), (NaCl + NaF), (NaI + KCl) с компонентами, которые отличались по гидратационным свойствам в диапазонах концентраций (0 – 0.7) М и (0 – 1) М. Такой выбор был сделан, чтобы установить границы применимости «линейного квазимодельного» подхода и максимальную точность определения концентрации обоими подходами.

Подход «от эксперимента» обеспечивает точность определения концентрации иодидов и хлоридов 0.03-0.05 М в обоих диапазонах. Как и ожидалось, с большей точностью можно определить концентрацию иодидов. Точность определения концентрации NaF – 0.14 М, так как фториды очень слабо изменяют форму валентной полосы КР воды.

"Линейный квазимодельный" подход в данной задаче себя не оправдал. Он позволяет определить лишь концентрацию соли KI в двухкомпонентном растворе точно 0.07 М.

В §4.6 приводятся результаты определения концентрации солей в трехкомпонентных водных растворах (NaCl+KI+NH₄Br) с помощью подхода «от эксперимента» и «линейного квазимодельного» подхода в диапазоне изменения концентраций 0- 0.5 М.

Полученные результаты показывают, что в трехкомпонентных растворах концентрации всех солей с помощью подхода «от эксперимента» можно определить с точностью: NaCl и KI – 0.05 М, NH₄Br – 0.07М.

Обнаружено, что с помощью «линейного квазимодельного» подхода решение указанной обратной задачи невозможно. С помощью метода группового учета аргументов была создана более сложная и адекватная модель, описывающая зависимость интенсивности КР в каждой точке спектра от концентрации всех трех компонент раствора.

В §4.7 приводятся результаты решения задачи идентификации неорганических солей и определения их концентрации в многокомпонентных водных растворах с использованием «МГУА-квазимодельного подхода». Задача была решена для растворов (NaCl + KI) и (NaCl + KI + NH₄Br).

В двухкомпонентном растворе солей концентрация определяется с точностью 0.06-0.08 М в диапазоне 0 –0.7 М. В трехкомпонентном растворе – с точностью 0.08 – 0.09 М в том же диапазоне концентраций.

В §4.8 проведен сравнительный анализ методов определения концентрации солей в одно- и многокомпонентных растворах по валентной полосе КР воды с помощью зависимости $\chi_{21}(C)$ и ИНС (подходы «от эксперимента» и «квазимодельный»).

В заключении сформулированы основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ:

Впервые выполнено сравнительное исследование влияния неорганических соединений, набор и диапазоны изменения концентраций которых сформированы с учётом характеристик гидратации ионов, на валентную, деформационную и трансляционные (низкочастотные) полосы в спектре КР воды.

1. Выявлены следующие закономерности проявления гидратации ионов в характеристиках этих полос:

1.1. Анионы влияют на валентную полосу КР воды гораздо сильнее катионов. Сила влияния анионов увеличивается в ряду: $F^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- \approx NO_3^-$. Катионы щелочных металлов влияют практически одинаково, катионы двухвалентных металлов – по-разному, в соответствии с рядом $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$. В поведении валентной полосы КР воды в растворах проявляется тип гидратации ионов, смена типа гидратации при изменении температуры, образование ионных пар и других ассоциатов. Предложено объяснение полученных зависимостей с точки зрения теории гидратации, оно

подтверждается расчетами параметров гидратации – гидратных чисел, коэффициентов активности ионов, параметров Бьеррума. Причём для определения гидратных чисел предложено использовать значение концентрации ионов, при которой концентрационная зависимость частоты максимума валентной полосы выходит на плато.

1.2. Деформационная полоса подвержена меньшему влиянию ионов, чем валентная. Катионы щелочных металлов слабо изменяют характеристики деформационной полосы, влияние анионов усиливается в ряду: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Направление смещения максимума полосы с ростом концентрации ионов противоположно таковому для валентной полосы, а величина смещения растёт с увеличением силы гидратации ионов. Полученные зависимости объясняются искривлением водородных связей, которое увеличивается под воздействием гидратированных ионов.

1.3. На полосы, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями, – полосы низкочастотных трансляционных колебаний – влияют и анионы, и катионы. Сила влияния ионов соответствует рядам: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. Полученные ряды соответствуют рядам Хофмейстера по изменению параметров гидратации ионов. Полученные зависимости объясняются перераспределением углов водородных связей.

2. Определены константа взаимодействия резонанса Ферми в дистиллированной воде $W=(79\pm 9) \text{ см}^{-1}$ и вклад обертона деформационных колебаний (в дублете Ферми) в интенсивность низкочастотной области валентных колебаний, равный 20 %, что свидетельствует о заметной роли резонанса Ферми в формировании валентной полосы КР воды. В растворах неорганических солей значение константы взаимодействия Ферми и вклада резонанса Ферми в формирование низкочастотной области валентной полосы КР уменьшаются с увеличением концентрации солей.

3. На основе выявленных закономерностей влияния неорганических соединений на спектр КР воды разработан метод идентификации типа солей и определения их концентрации в многокомпонентных водных растворах по изменениям валентной полосы КР воды с использованием искусственных нейронных сетей. Установлено, что наибольшую точность определения концентрации солей обеспечивает подход «от эксперимента»: в среднем 0.04 М для двух- и 0.06 М для трехкомпонентных растворов в диапазоне 0 – 0.7 М; 0.04 М для двух- и 0.10 М для трехкомпонентных растворов в диапазоне 0 – 1 М.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. С.А. Буриков, Д.В. Климов, П.Н. Литвинов, Д.В. Маслов, В.В. Фадеев. Лидар берегового базирования для мониторинга прибрежных морских акваторий. Квантовая электроника, 2001, т.31, №8, с.745-750.
2. С.А.Буриков, Т.А.Доленко, П.А.Великотный, А.В.Сугоняев, В.В.Фадеев. Проявление гидратации ионов неорганических солей в форме валентной полосы комбинационного рассеяния молекул воды. Оптика и спектроскопия, 2005, т.98, №2, с.275-279. S.A. Burikov, T.A. Dolenko, P.A. Velikotny, A.V.

Sugonyaev, and V.V. Fadeev. The Effect of Hydration of Ions of Inorganic Salts on the Shape of the Raman Stretching Band of Water. *Optics and spectroscopy*, 2005, vol. 98, № 2, pp. 235-239.

3. С.А.Доленко, Т.А. Доленко, И.Г.Персианцев, В.В.Фадеев, С.А. Буриков. Решение обратных задач оптической спектроскопии с помощью искусственных нейронных сетей. *Нейрокомпьютеры: разработка, применение*, 2005, №1-2, с. 89-97.

4. S.A.Burikov, T.A.Dolenko, V.V.Fadeev, A.V.Sugonyaev. Identification of inorganic salts and determination their concentrations in water solutions from the water Raman valence band using artificial neural networks. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 2005, №1-2, pp.516-519.

5. S.A.Burikov, T.A.Dolenko, V.V.Fadeev, A.V.Sugonyaev. Simultaneous determination of temperature and salinity of seawater by Raman laser spectroscopy using artificial neural networks. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 2005, №1-2, pp. 520-522.

6. S.A. Burikov, T.A. Dolenko, V.V. Fadeev, and A.V. Sugonyaev. New opportunities in determination of inorganic compounds in water by method of laser Raman spectroscopy. *Laser Physics*, vol. 15, № 8, 2005, pp. 1-5.

7. S.Burikov, T.Dolenko, A.Sugonjaev, V.Fadeev. Identification of inorganic salts and determination of their concentrations in water solutions over Raman valence band using artificial neural networks. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 2005, v.15, N 2, pp.524-526.

8. С.А. Буриков, Т.А. Доленко, В.В.Фадеев. Идентификация неорганических солей и определение их концентраций в многокомпонентных водных растворах по валентной полосе КР воды с помощью искусственных нейронных сетей. *Нейрокомпьютеры: разработка, применение*, 2007, №5, с.62-72.

9. S.A.Burikov, T.A.Dolenko, V.V.Fadeev. Identification of inorganic salts and determination of their concentrations in water solutions from the Raman valence band using artificial neural networks. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 2007, v.17, N4, pp.554-559.

10. S.A.Burikov, T.A.Dolenko, V.V.Fadeev, and I.I.Vlasov. Revelation of Ions Hydration in Raman Scattering Spectral Bands of Water. *Laser Physics*, 2007, v.17, N9, pp.1-7.

11. S.A. Burikov, T.A. Dolenko, V.V. Fadeev. The Role of Fermi Resonance in formation of valence band of water Raman scattering. *Research Letters in Optics*, Volume 2008 (2008), ID 204828, 4 pages, doi: 10.1155/2008/204828.

12. S.A. Burikov, I.V. Churina, S.A. Dolenko, T.A. Dolenko, V.V. Fadeev. New approaches to determination of temperature and salinity of seawater by laser Raman spectroscopy. *EARSeL eProceedings 3*, №3, 2004, p.298-305.

13. S.A.Burikov, T.A.Dolenko, V.V.Fadeev, A.V.Sugonyaev. Identification of inorganic salts and determination their concentrations in water solutions above the water Raman valence band using artificial neural networks. *Proc. in 7-th Int. Conf. on Pattern Recognition and Image Analysis: New Information Technologies*, St.Petersburg, 18-23 Oct. 2004, v.2, p. 631-634.

14. S.A.Burikov, T.A.Dolenko, V.V.Fadeev, A.V.Sugonyaev. Simultaneous determination of temperature and salinity of seawater by Raman laser spectroscopy using artificial neural networks. Proc. in 7-th Int. Conf. on Pattern Recognition and Image Analysis: New Information Technologies, St.Petersburg, 18-23 Oct. 2004, v.2, p. 635-638.
15. S.Burikov, N.Barinova, T.Dolenko, A.Sugonjaev. About the possibility of determination of ions hydration parameters by Raman spectroscopy. Opto Ireland, Conference on Spectroscopy (IRE10), Proc of SPIE on CD-ROM, 2005, v.5826, pp.281-289.
16. T.Dolenko, S.Burikov, A.Sugonjaev. Neural network technologies in Raman spectroscopy of water solutions of inorganic salts. Proc of SPIE on CD-ROM, 2005, v.5826, pp.298-305.
17. S.Burikov, T.Dolenko, A.Sugonjaev, V.Fadeev. About possibilities of the salts determination in natural waters by the method of Raman spectroscopy using neural networks technologies. In Proc. of III Intern. Conf. "Current Problems in Optics of Natural Waters" (St.Petersburg, Sept. 12-16, 2005), 2005, pp. 249 – 253.

Напечатано с готового оригинала-макета

Издательство ООО «МАКС Пресс»

Лицензия ИД № 00510 от 01.12.99

Подписано к печати 23.05.2008 г.

Формат 60x90 1/16 Усл.печ л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ 248.

Тел. 939-3890. Тел/Факс 939-3891

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.