

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей физики

Выпускная квалификационная работа специалиста
по направлению «Физика»

Компьютерный анализ колебательных спектров
водно-спиртовых растворов

Студент 605 группы
Курчатов Иван Сергеевич

Научный руководитель:
старший преподаватель,
кандидат физико-математических наук
Пацаева Светлана Викторовна

Зав. кафедрой общей физики
профессор
Салецкий Александр Михайлович

МОСКВА, 2010 г.

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы.....	5
Метод разложения спектрального контура с помощью генетических алгоритмов (ГА)..	5
Метод разложения спектрального контура: симплекс-метод.....	7
Выводы по методам разложения спектрального контура	10
Спектры комбинационного рассеяния света – краткая теория, поляризованный и деполяризованный спектр, изотропный и анизотропный спектры	13
Спектры ИК поглощения	14
3. Экспериментальная часть.....	16
Измерение спектров КР света и их нормировка.....	16
Измерение спектров ИК поглощения и их нормировка	17
4. Выработка алгоритма решения обратной задачи	17
Определение количества полос.....	17
Выбор начального приближения для положения и ширины полос	21
Оценка качества разложения спектра.....	22
Проверка единственности и устойчивости решения	24
5. Экспериментальные результаты и их обсуждение	26
Анализ спектров ИК поглощения	26
Анализ спектров КР света.....	28
6. Заключение	39
7. Литература	41

1. Введение

Разложение спектрального контура на составляющие – важная спектроскопическая задача. В экспериментальных исследованиях часто встречаются спектральные контуры с неразрешенной внутренней структурой, обусловленной перекрытием соседних линий. Перекрытие спектральных линий в спектре характерно, например, для колебательных спектров вещества в конденсированном состоянии. Особенность колебательных спектров воды и водных растворов в том, что взаимодействия молекул в жидкости приводят к уширению полос в спектре, при этом для полосы валентных колебаний гидроксильных ОН-групп с частотой $3100 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается значительное перекрывание линий [1]. До сих пор не выяснены в полной мере механизмы формирования валентной полосы колебаний ОН-групп [2-3]. Многочисленные попытки определить вклады в валентную полосу внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а также резонанса Ферми не привели к однозначным выводам [4-6]. Сложность исследования валентной полосы в колебательном спектре воды заключается в том, что контур полосы представляет собой широкую, практически бесструктурную кривую. Такие спектры без дальнейшей обработки не очень информативны, так как интересную информацию можно получить, лишь определив параметры индивидуальных полос, входящих в состав сложного спектра. В связи с этим возникает задача о нахождении числа полос, их формы, ширины, амплитуды и положения в шкале частот для отдельных составляющих сложного спектрального контура.

Эта обратная задача спектроскопии относится к классу некорректно поставленных задач, поскольку удовлетворяет не всем условиям корректности задачи (по А.Н.Тихонову) – не выполняются условие однозначности (единственности) решения и не выполняется условие устойчивости (решение в общем случае зависит от начального приближения). Поэтому для получения решения необходимо привлекать дополнительную информацию о возможной структуре сложного спектра или форме составляющих его полос. И в

зависимости от характера такой информации можно сформулировать тот или иной алгоритм решения задачи.

Целью настоящей работы является проведение компьютерного анализа колебательных спектров водно-этанольных растворов с целью выявления главных спектральных компонентов валентной полосы колебаний ОН-групп и построения модели структуры этой составной полосы. В работе изучались спектры инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) света в водно-этанольных растворах при изменении концентрации спирта от 0 до 90% по массе. В отличие от спектра ИК поглощения, в котором проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента молекулы, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением ее поляризуемости [7,8]. То есть, спектроскопия ИК поглощения и спектроскопия КР света являются независимыми, взаимно дополняющими друг друга спектральными методами.

Водно-спиртовые растворы представляют собой сложную систему, свойства которой нелинейно зависят от количественного соотношения компонентов. Предполагается, что в чистой воде и в разбавленных растворах существует непрерывная трехмерная случайная сетка водородных связей [9]. Каждая молекула воды может образовывать четыре водородные связи, а каждая молекула спирта – две. В бинарных системах воды и этанола водородной связью могут быть соединены молекулы воды между собой, молекулы спирта между собой (при этом образуются линейные цепочечные ассоциаты), а также молекулы спирта и воды [10].

В качестве основных алгоритмов разложения использовались два независимых математических метода: метод генетических алгоритмов, дополненный методом градиентного спуска (использовалась надстройка GeneHunter компании Ward Systems Group, Inc. для Microsoft Excel)), и симплекс-метод, реализованный программой Deconv (автор – Курчатov И.С.).

Работа была разбита на следующие этапы:

- Аналитический обзор литературы по методам разложения спектрального контура;
- Разработка программы, реализующей симплекс-метод для разложения спектрального контура на составляющие;
- Выработка алгоритма решения обратной задачи по разложению спектрального контура математическими методами, изучение зависимости конечного результата от характера используемой априорной информации (форма и число спектральных компонент, начальное приближение);
- Применение полученного алгоритма для обработки колебательных спектров (ИК-поглощения, интегральных спектров КР и их изотропной и анизотропной составляющих);
- Проверка полученных решений на устойчивость;
- Критический анализ полученных зависимостей параметров спектральных полос от концентрации этанола в водном растворе, сравнение полученных результатов с результатами, известными по литературным данным, их обсуждение и выводы.

2. Обзор литературы

Метод разложения спектрального контура с помощью генетических алгоритмов (ГА)

Генетический алгоритм (ГА) в качестве программы был впервые описан в 1989г. Гольдбергом [11] на основе работ Холланда, который в 1975г. предложил схему генетического алгоритма [12]. ГА представляет собой метод оптимизации, основанный на концепциях естественного отбора и генетики. В этом подходе переменные, характеризующие решение, представлены в виде «генов» в «хромосоме». ГА оперирует конечным множеством решений («популяцией») - генерирует новые решения как различные комбинации частей решений (популяций), используя такие операции, как «отбор», «рекомбинация» (скрещивание) и «мутация». Новые решения располагаются в «по-

пуляции» в соответствии с их положением на поверхности исследуемой функции.

Допустим нам нужно оптимизировать некоторую функцию $F(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Пусть мы ищем ее глобальный минимум. Тогда, для реализации ГА нам нужно придумать, как мы будем хранить решения. По сути, нам нужно поместить все X_1 - X_n в некоторый вектор, который будет играть роль хромосомы. Пусть каждая особь состоит из массива X и значения функции F на переменных, извлеченных из этого массива.

Метод ГА состоит из следующих шагов [12], проиллюстрированных на рис. 1:

1. Генерация начальной «популяции» - заполнение популяции «особями», в которых элементы массива X («хромосомы») заполнены случайным образом. Выбор «родительской пары» - нескольких решений с наилучшими значениями F .

2. «Скрещивание» - берем случайную точку t на массиве X ($0..L-1$).

Теперь, все элементы массива с индексами $0-t$ новой особи («потомка») заполняем элементами с теми же индексами, но из массива X первой родительской особи. Остальные элементы заполняются из массива второй родительской особи. Для второго потомка делается наоборот - элементы $0-t$ берут от второго потомка, а остальные - от первого.

3. Новые особи с некоторой вероятностью «мутируют», при этом меняются местами значения случайного параметра массива X этой особи. Вероятность «мутации» обычно полагают порядка 1%.

4. Полученные особи-потомки добавляются в популяцию после переоценки. Обычно новую особь добавляют взамен самой плохой старой особи, при условии что значение функции на новой особи выше значения функции на старой (плохой) особи. Степень обновления обычно настраивают так, чтобы как можно большее количество особей заменялось.

5. Если самое лучшее решение в популяции нас не удовлетворяет, то переходим на шаг 2.

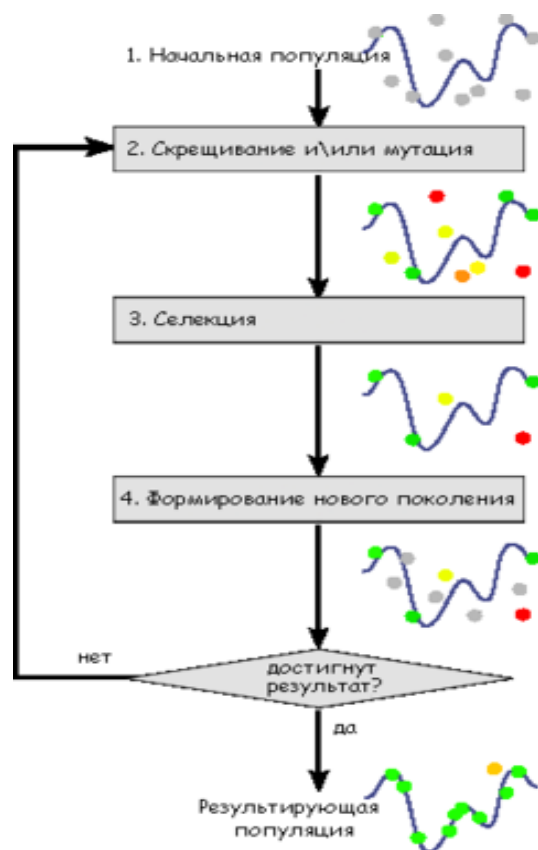


Рис. 1 Схема работы генетического алгоритма.

Такой метод реализован в программе GeneHunter, которую можно настроить для решения задачи разложения спектрального контура на составляющие. В задаче разложения спектра переменными являются частота, полуширина и площадь пятнадцати элементарных кривых гауссовой формы (45 переменных), а функцией, которую нужно минимизировать – суммарное квадратичное отклонение их огибающей от экспериментального спектра. В этой программе можно задать значения минимального и максимального значения каждого из параметров, выбрав область изменения каждой из переменных. Именно таким способом GeneHunter используется для разложения спектрального контура в данной работе.

Метод разложения спектрального контура: симплекс-метод

Метод Нелдера — Мида, также известный как метод деформируемого многогранника и симплекс-метод, — метод безусловной оптимизации функции от нескольких переменных, не использующий производной (точнее —

градиентов) функции, а поэтому легко применим к негладким и/или зашумлённым функциям.

Множество $(n + 1)$ -й равноудаленной точки в n -мерном пространстве называется регулярным симплексом. Эта конфигурация рассматривается в методе Спендли, Хекста и Химсворта, линейном варианте симплекс метода. Следовательно, в двумерном пространстве симплексом является равносторонний треугольник, а в трехмерном пространстве — правильный тетраэдр. Идея метода состоит в сравнении значений функции в $(n + 1)$ вершинах симплекса и перемещении симплекса в направлении оптимальной точки с помощью итерационной процедуры. В симплексном методе, предложенном первоначально, регулярный симплекс использовался на каждом этапе. Нелдер и Мид предложили несколько модификаций этого метода, допускающих, чтобы симплексы были неправильными. Таким образом, суть метода заключается в последовательном перемещении и деформировании симплекса вокруг точки экстремума.

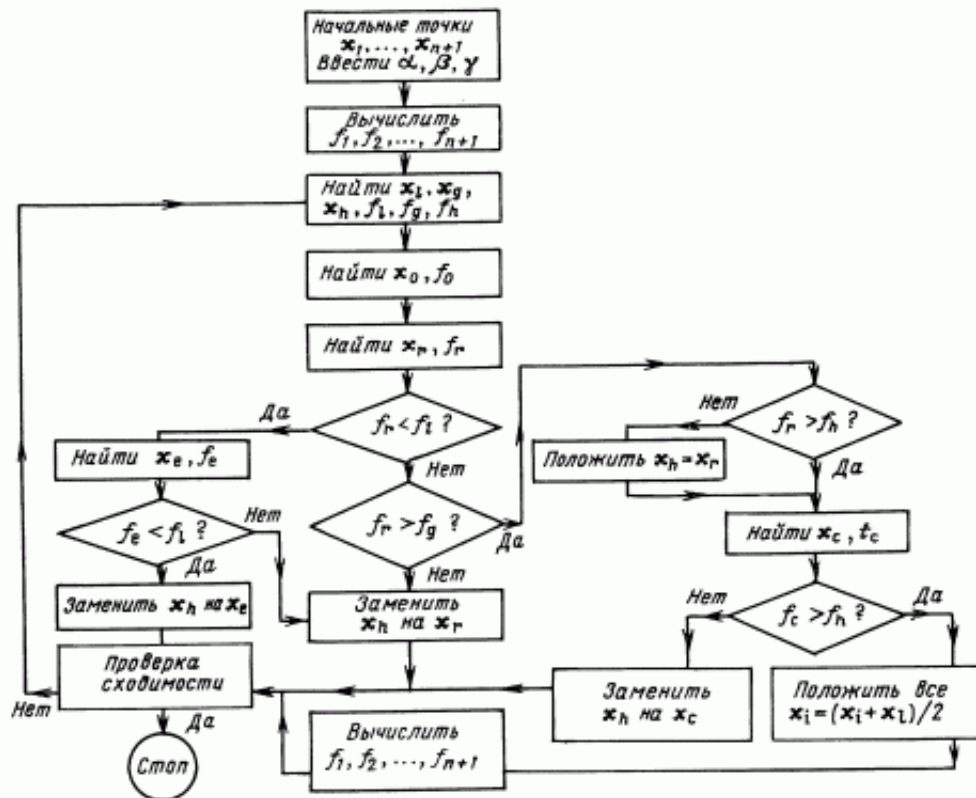


Рис. 2 Схема работы метода Нелдера – Мида.

Метод находит локальный экстремум и может «застрять» в одном из них. Если всё же требуется найти глобальный экстремум, можно пробовать выбирать другой начальный симплекс. Более развитый подход к исключению локальных экстремумов предлагается, к примеру, в эволюционных алгоритмах, одним из которых являются генетические алгоритмы [13].

Другие методы разрешения спектрального контура

Метод высших производных

Использование производных от спектров поглощения по длине волны было впервые описано Френчем с соавторами. В дальнейшем производная спектроскопии проявила себя как эффективный метод тонкого разрешения слабо выраженных УФ и видимых спектров. Она предусматривает вычисление первой, второй или высших порядков производных интенсивности поглощения по длине волны. Дифференцирование функции спектра по волновому числу приводит к тому, что на первой и на всех нечетных производных точки их пересечения – с осью волновых чисел, а на второй и на всех четных производных положение отрицательного максимума соответствует положению максимума на исходной спектральной кривой. Поскольку с ростом порядка производной полуширина полос заметно уменьшается, производные высоких порядков ($n \geq 2$) позволяют решать значительно более сложные задачи, связанные не только с разделением перекрывающихся сигналов на отдельные полосы, но и с количественным их изучением. Вместе с тем сравнение спектров производных высших порядков показало, что использование для анализа спектров вторых производных достаточно информативно. Так, практически для всех случаев положение максимумов индивидуальных полос с точностью 7–12% полуширины полосы может быть определено, если полосы разрешены по второй производной и их вклад в суммарный контур не менее 16% [14].

Метод Фурье-деконволюции

Метод Фурье-деконволюции спектров состоит в следующем. Исходный спектр $S(x)$ можно представить в виде свертки некоторого спектра $S_i(x)$ и функции $T(x)$, обуславливающей уширение спектральных линий и называемой в методе деконволюции «пробной функцией»:

$$S(x) = T(x) * S_i(x), \text{ где значком } * \text{ обозначена операция свертки.}$$

Метод Фурье-деконволюции сводится к нахождению Фурье-образа спектра исходной функции $s(y)$ и пробной функции $t(y)$, получению Фурье-образа спектра $s_i(x)$ как частного при делении $s_i(y) = s(y)/t(y)$ и, наконец, к нахождению $S(x)$ как обратного Фурье-преобразования функции $s(y)$. Формально способ решения записывается равенством:

$$S_i(x) = S(x) * T(x).$$

Спектр $S_i(x)$ называется «деконволюированным» с помощью функции $T(x)$, или «спектром с улучшенным разрешением», или просто «разрешенным» спектром. Термин «деконволюция» происходит от convolution, что означает «свертка», соответственно «деконволюция» - операция, обратная свертке.

Заметим, что данный метод обеспечивает полное разделение компонентов, если точно известна пробная функция. Однако на практике для улучшения разрешения спектра его можно применять без априорного знания формы линий, используя различные пробные функции. Постоянство числа выделенных компонентов и их параметров при выборе различных $T(x)$ говорит о достоверности получаемых результатов. Обычно $T(x)$ выбирают в виде гауссовой или лоренцевой функции или их свертки [15].

Выводы по методам разложения спектрального контура

Генетический алгоритм (ГА) является нелинейным, как и все семейство эволюционных алгоритмов оптимизации. Принцип его работы основан на отборе случайных величин, по критериям, заданным в качестве начального

приближения. Поэтому на него мало влияет распределение локальных минимумов. Генетические алгоритмы в приложении к конкретной задаче разложения спектра в качестве начального приближения используют не отдельные значения, а подборку значений, набранных случайным образом из определенного диапазона.

Симплекс метод (СМ), напротив, является линейным – в основе его работы лежит поиск некоего «пути», ведущего к уменьшению результирующей функции. В данном случае – отклонения экспериментального и теоретического графиков. Из-за этого он больше, чем ГА подвержен влиянию локальных минимумов, при большом количестве параметров, но все равно является лучшим в семействе линейных алгоритмов. В противоположность генетическим алгоритмам, СМ принимает в качестве начального приближения единичные значения, т.е. является локальным.

Оба метода являются итерационными, т.е. получение конечного результата происходит не после единичного вычисления, как в чисто математических методах, а шаг за шагом. У ГА – через смену значений, выбираемых из диапазона, у СМ – через сдвиг значений от одного локального минимума к другому.

Другие математические методы, такие, как метод высших производных или метод Фурье-деконволюции, не являются итерационными в прямом смысле, и соответственно, не подвержены воздействию локальных минимумов и максимумов, а также не требуют какого либо начального приближения. При этом для метода высших производных не требуются даже данные о форме элементарной полосы, как в Фурье-деконволюции. На результативность этих методов сильно влияют корреляция сигнала в соседних по частоте точках и общая зашумленность спектра.

Для удобства характеристики рассматриваемых методов занесены в табл. 1.

Табл. 1. Краткие характеристики математических методов разложения спектрального контура на составляющие

Название метода	Общие характеристики	Априорная информация	Устойчивость к изменению априорной информации	Начальное приближение
ГА	Итерационный Нелинейный комплексный	Форма полос	\pm	Частота полос Ширина полос Интенсивность
		Число полос	+	
СМ	Итерационный Линейный Локальный	Форма полос	\pm	Частота полос интенсивность
		Число полос	-	
Высших производных	-	Корреляция сигнала в соседних точках по частоте	-	-
		ширина полос	+	
Фурье-деконволюции	-	Корреляция сигнала в соседних точках по частоте	-	-
		форма полос	-	

Спектры комбинационного рассеяния света – краткая теория, поляризованный и деполяризованный спектр, изотропный и анизотропный спектры

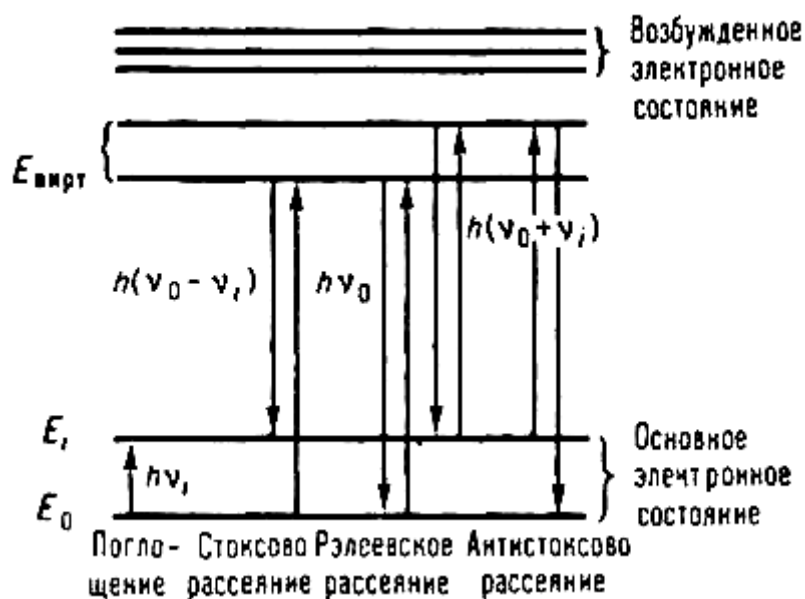


Рис. 3 Схема энергетических уровней молекулы с обозначением типов наблюдаемых спектров при переходе между уровнями

Комбинационное рассеяние (КР) света— неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния, в спектрах КР появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) излучения. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества [7].

Линии КР поляризованы в той или иной степени. Если возбуждающий свет имеет линейную поляризацию, различают *поляризованный* спектр КР – спектр, отражающий зависимость от длины волны интенсивности света с направлением поляризации параллельно поляризации возбуждающего света, и *деполяризованный* спектр, отражающий соответственно зависимость интенсивности света, поляризованного в плоскости перпендикулярной поляризации возбуждающего света.

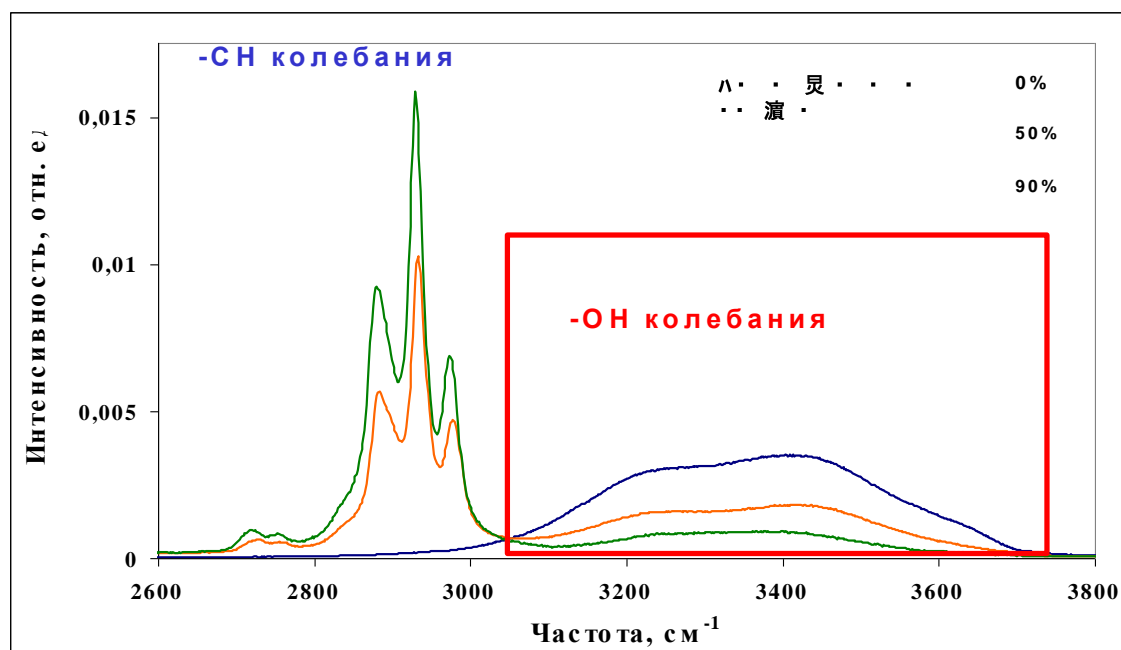


Рис. 4 Примеры спектров КР света в водно-спиртовых растворах для концентраций этанола 0, 50 и 90%.

Спектры комбинационного рассеяния подразделяют на *изотропные* спектры, отражающие зависимость интенсивности так называемого скалярного (не зависящего от направления, в данном случае – от положения молекулы) рассеянного света, и *анизотропные* спектры – зависимость интенсивности рассеянного света, обусловленного наличием анизотропии молекул [7].

Спектры ИК поглощения

Инфракрасные (ИК) спектры возникают в результате колебательного и отчасти вращательного движения молекул, а именно — в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул [8]. При прохождении ИК излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решётки. В результате интенсивность ИК излучения на этих частотах падает — образуются полосы поглощения. Число полос поглощения в спектре ИК излучения, их положение, ширина и форма, величина поглоще-

ния определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества и зависят от его агрегатного состояния, температуры, давления и других параметров. Изменения параметров ИК спектра (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, при растворении, изменении температуры, давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий [8].

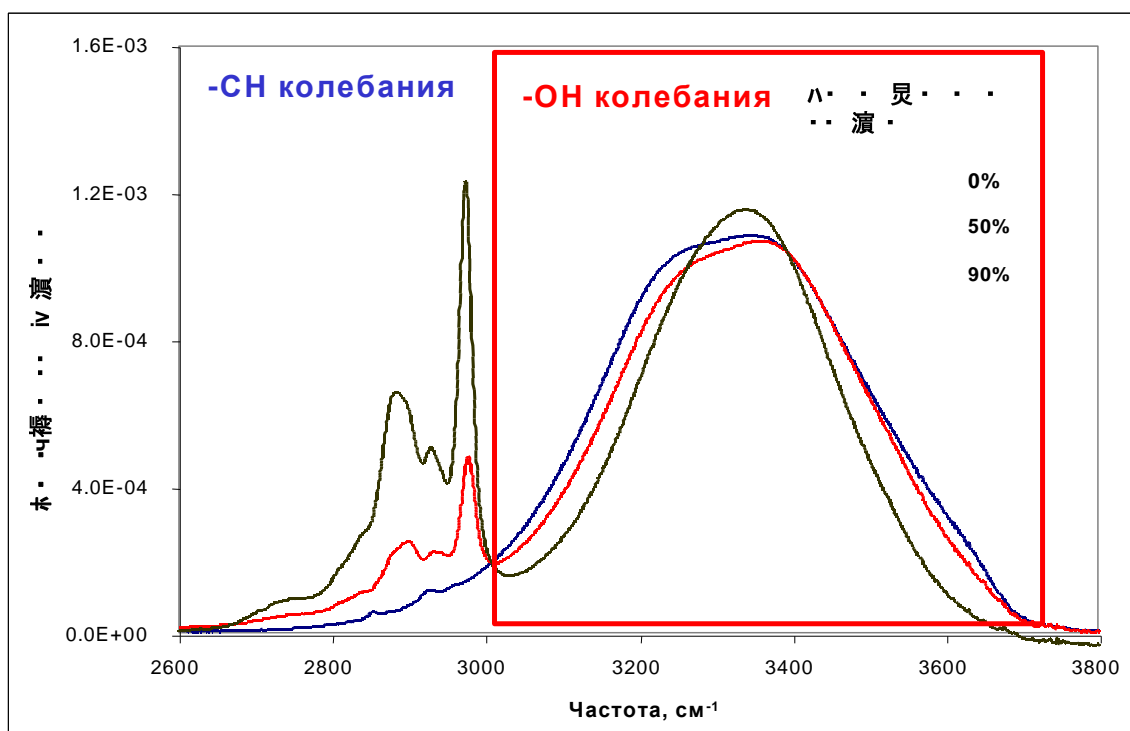


Рис. 5 Примеры спектров ИК поглощения в водно-спиртовых растворах для концентраций этанола 0, 50 и 90%.

3. Экспериментальная часть

Измерение спектров КР света и их нормировка

Приготовление растворов и измерение спектров КР света проводили сотрудники кафедры квантовой электроники с.н.с. Доленко Т.А. и м.н.с. Буриков С.А. на лазерном КР-спектрометре [16]. Растворы приготавливали из предварительно очищенных этилового спирта и воды. Концентрация этанола в растворах выражалась в процентах по массе. Возбуждение спектров КР осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм и мощностью около 350 мВт. Для подавления рассеяния на несмещенной частоте использовался интерференционный фильтр (Semrock), позволяющий приблизиться до 200 см^{-1} к линии лазерного возбуждения. Регистрация спектров проводилась ПЗС-камерой - после прохождения сигнала через двойной монохроматор Acton (решетка 900 штр/мм, фокусное расстояние 500 мм). Практическое разрешение КР-спектрометра при этом составляло 4 см^{-1} , время накопления одного спектра составляло 2 с. Температура проб во время эксперимента поддерживалась равной $22.0 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. В эксперименте измеряли поляризованные и деполяризованные спектры (с различной ориентацией поляризатора, установленного перед монохроматором) и интегральные спектры, которые регистрировались без поляризатора. Спектры нормировались на мощность лазерного излучения и время накопления спектра.

Из поляризованных и деполяризованных спектров КР в дипломной работе были рассчитаны изотропные и анизотропные спектры. Расчет производился по формуле [7]:

$$I_{\text{iso}} = I_{\parallel} - (4/3)I_{\perp}, I_{\text{aniso}} = (4/3)I_{\perp}$$

Дальнейшая математическая обработка заключалась в нормировке спектров. Изотропные и анизотропные спектры КР нормировались на суммарную интенсивность двух типов спектров, зарегистрированных для одного и того же раствора, в области валентных СН- и ОН-полос. Интегральные спектры КР нормировались на суммарную интенсивность СН- и ОН-полос для этого типа спектра.

Измерение спектров ИК поглощения и их нормировка

Спектры ИК поглощения были измерены ассистентом кафедры общей физики Старокуровым Ю.В. Для измерений использовались те же растворы, что и для измерения спектров КР света. Регистрация спектров проводилась на интерференционном Фурье-спектрометре фирмы VARIAN 3100 FT-IR. Интерференционный Фурье-спектрометр – это вариант интерферометра Майкельсона, на выходе которого при линейном изменении оптической разности хода двух пучков каждое монохроматическое излучение модулируется с частотой, пропорциональной волновому числу [17]. Регистрируемый фотоприемником сигнал представляет собой Фурье-образ исследуемого оптического спектра. Спектральный состав излучения воссоздается путем обратного преобразования Фурье этого сигнала на компьютере [18].

В дипломной работе спектры ИК поглощения нормировались на суммарную интенсивность (оптическую плотность) в области валентных колебаний СН- и ОН-групп.

4. Выработка алгоритма решения обратной задачи

Определение количества полос

Независимо от выбора алгоритма разложения необходимо, прежде всего, установить число элементарных полос, входящих в состав сложного спектра. Проблема числа полос принципиальная, так как результат разложения определяется в первую очередь выбранным числом спектральных компонентов. Что касается методики нахождения числа элементарных полос, то ее выбор зависит от характера и объема информации, которой располагает экспериментатор. К примеру, в случае, когда известно, что элементарные полосы имеют вид гауссовых или лоренцевых кривых с одинаковой полушириной, можно использовать метод Фурье-деконволюции [15]. Если же форма полос неизвестна, то для приблизительной оценки количества полос можно использовать метод высших производных, для которого не требуется какая-либо априорная информация. Однако метод высших производных в силу своего

алгоритма очень уязвим к шумам в спектре, и в случае, скажем, спектра комбинационного рассеяния или ИК поглощения с его помощью можно определить только число полос и их примерное положение по частоте.

Спектр водно-спиртового раствора в области валентных колебаний содержит полосы валентных колебаний СН-групп, расположенные в диапазоне $2650...3050\text{ см}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния и ИК поглощения, и полосу валентных колебаний гидроксильных ОН групп (как воды, так и спирта), которая находится в диапазоне $3000...3700\text{ см}^{-1}$ в колебательных спектрах. Полоса ОН в спектре комбинационного рассеяния, согласно наиболее часто используемой в литературе модели [1], состоит из нескольких широких перекрывающихся линий. Это низкочастотная линия с максимумом около $\sim 3200\text{ см}^{-1}$, линия с максимумом, близким к максимуму огибающей валентной полосы $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ и высокочастотная полоса $\sim 3630\text{ см}^{-1}$. Низкочастотная полоса приписывается синфазным колебаниям ОН-осцилляторов с наиболее прочной водородной связью. Высокочастотная полоса 3630 см^{-1} относится к колебаниям ОН-осцилляторов с наименее прочной водородной связью (или разорванной водородной связью).

Хотя до сих пор различные исследователи применяли разные математические методы для разложения валентной ОН-полосы в колебательных спектрах воды на составляющие, в научной литературе нет однозначного мнения не только о положении максимумов и ширине индивидуальных спектральных компонентов валентной полосы, но даже о точном количестве таких компонентов и их природе.

Изучение температурной зависимости валентной полосы в спектрах КР привело исследователей к выводу, что полоса с максимумом около 3450 см^{-1} является составной, т.е. состоит из двух близких линий, изменение относительной интенсивности которых приводит к сдвигу максимума огибающей валентной полосы с изменением температуры воды. Таким образом, по литературным данным, валентная ОН полоса должна состоять как минимум из четырех главных линий.

Для определения, количества главных спектральных компонентов в ОН-полосе, можно как уже говорилось выше, прибегнуть к методу дифференцирования спектра. При этом рассматриваются вторая производная (умноженная на коэффициент -1) или четвертая производная. Применение метода дифференцирования спектров к колебательным спектрам водно-спиртовых растворов с концентрацией этанола от 0 до 90% позволило в данной работе определить количество главных компонентов и их примерное положение по частоте в изотропных и анизотропных спектрах КР и спектрах ИК поглощения. Оказалось, что в спектральном диапазоне 3100...3700 см^{-1} главных полос не более 5 (4 – в анизотропных спектрах КР и ИК поглощения, 5 – в остальных типах спектров).



Рис. 6. Результат обработки анизотропного спектра КР 10%-го раствора этанола в воде методом дифференцирования. Вертикальными линиями отмечены положения четырех главных полос.

Гауссова форма кривых для спектральных компонентов была выбрана из соображения неоднородного уширения колебательных спектров [4].

При работе с симплекс-методом следует выбрать произвольное начальное приближение, используя минимальное число кривых гауссовой формы. Ориентиром служит визуальное совпадение экспериментальной кривой и линейной аппроксимации кривых гауссовой формы. Когда начальное приближение задано, следует включить в работу собственно симплекс-метод, и улучшить разложение до максимально возможного уровня.

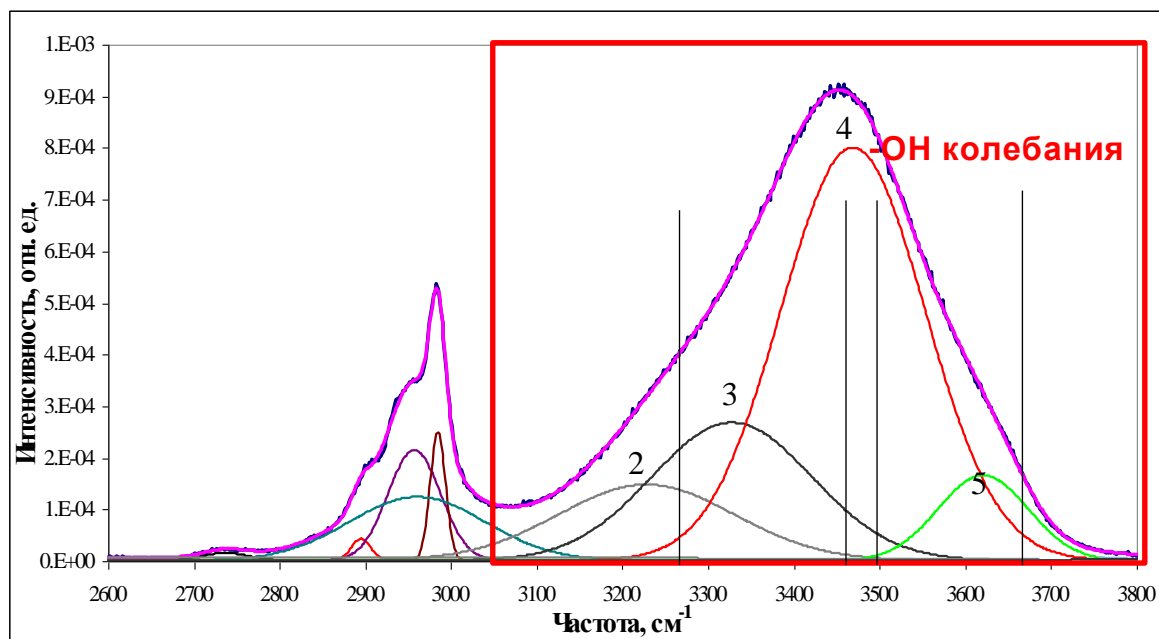


Рис. 7. Результат разложения симплекс-методом на компоненты анизотропного спектра КР 10% раствора этанола в воде. Вертикальными линиями показано положение пиков в спектре производной 4-го порядка.

При работе с ГА следует наоборот использовать максимально возможное количество полос, задав минимальные ограничения (самый широкий диапазон возможных значений) по их параметрам.

После того как программа генетических алгоритмов закончит работу, для уточнения параметров разложения следует использовать метод Ньютона (метод обобщенного градиентного спуска, Generalized Reduced Gradient, GRG2). Метод Ньютона – линейный метод оптимизации, встроенный в программу Excel. Взяв производную от функции по какому-либо из ее параметров, следует по ней вдоль функции в сторону уменьшения оптимизируемой функции до ближайшего локального экстремума.

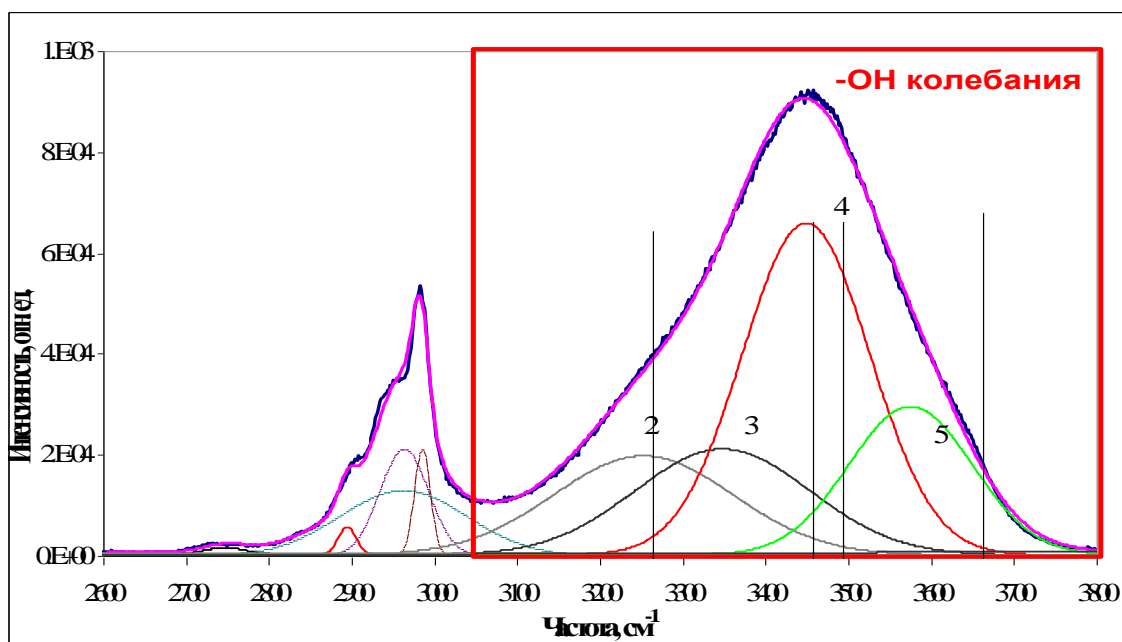


Рис. 8. Результат разложения методом ГА на компоненты анизотропного спектра КР 10% раствора этанола в воде. Вертикальными линиями показано положение пиков в спектре производной 4-го порядка.

Выбор начального приближения для положения и ширины полос

Выбор начального приближения для положения и ширины полос является следующей важной стадией разложения. Это начальная точка работы для любого из используемых алгоритмов разложения – начальное расположение гаусс-кривых в пределах спектрального контура, их ширина и площадь. При этом, как уже упоминалось, лучше сводить количество полос к минимуму, чтобы избежать чрезмерного усложнения задачи.

Для симплекс-метода оптимальным начальным приближением являются несколько равномерно распределенных по частоте гаусс-кривых с примерно одинаковыми значениями площади и полуширины. С целью сокращения времени разложения можно увеличить или уменьшить их амплитуду, ориентируясь на визуальный контур огибающей линии.

В методе генетических алгоритмов начальное приближение задается в виде граничных условий для каждого из трех параметров гаусс-кривой – частоты максимума, полуширины и площади. Начиная работу по разложению, следует задать максимально возможные интервалы для положения и пара-

метров каждой полосы, а затем поэтапно сужать их, с каждым новым разложением все точнее разрешая спектр.

Оценка качества разложения спектра

После того как разложение конкретного спектра на составляющие получено, нужно оценить качество разложения. В качестве количественной оценки погрешности разложения методами использовалась величина суммарного квадратичного отклонения интенсивности огибающей спектральных компонентов от исходного экспериментального спектра. Эта погрешность нормировалась на площадь под графиком для получения относительной величины погрешности, не зависящей от максимальной амплитуды спектра. Это делалось для того, чтобы иметь возможность, сравнить погрешность разложения спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния или спектров с любой нормировкой интенсивности. Такая оценка является чисто математической, формальной, поскольку отсутствует единственность решения данной обратной задачи, и при наличии шумов в спектре можно получить решения, не имеющие физического смысла.

Одним из тривиальных критериев качества разложения является отсутствие дублирующих друг друга гаусс-кривых. Типичные признаки дублирования: точное совпадение частот максимумов гаусс-кривых, гаусс кривые одинаковой амплитуды, неразрешенные друг относительно друга (пересекающиеся выше половины амплитуды), в более редких случаях – гаусс-кривая, частота максимума которой находится точно на пересечении двух соседних кривых.

Для оценки качества разложения также обязательно требуется привлекать существующие в научной литературе сведения, полученные независимыми методами, оценивая полученные разложения не только по значению погрешности, но и проверяя их на так называемую физическую адекватность. Например – из литературных данных известно, что молекула воды имеет симметрию C_{v2} . В газовой фазе колебательный спектр воды состоит из трех

узких линий с частотами 1595 см^{-1} (деформационные колебания), 3656 см^{-1} и 3756 см^{-1} (валентные колебания групп ОН) [1]. В конденсированном состоянии колебательный спектр молекул воды в области валентных колебаний имеет аномально большую ширину – порядка 400 см^{-1} . Такое уширение полосы происходит благодаря внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействиям ОН-групп. Существуют различные модели структуры валентной полосы ОН [1,2,4,15]. Для обоснования той или иной модели привлекаются как физические методы, такие как изучение температурных зависимостей, концентрационных зависимостей при добавлении примесей в воду, сравнение спектров КР жидкой воды, льда и кристаллогидратов, так и математические методы разложения спектрального контура на составляющие.

Сначала рассмотрим применявшиеся ранее математические методы. Полосу ОН колебаний спектра КР воды можно разложить с помощью Фурье-деконволюции на три главных полосы, из которых средняя, широкая, имеет два плеча [15]. Частоты этих максимумов равны 3240 , 3420 и 3630 см^{-1} .

Теперь рассмотрим модели структуры валентной полосы ОН, опирающиеся на физические эксперименты. Например, исследования ИК спектра жидкой воды показывают наличие, по крайней мере, трех полос. Их максимумы расположены на частотах 3290 , 3450 и 3600 см^{-1} . Первую из них относят к колебаниям обертона $2\nu_2$, вторую – к валентным симметричным колебаниям ν_1 , а третью к валентным симметричным колебаниям ν_3 [19]. Другая модель, в основе которой лежит совместное рассмотрение ИК спектров и изотропных КР спектров жидкой воды для разных температур, дает схожий результат [6].

Сравнение литературных данных и результатов данной дипломной работы показывает сходство полученных нами разложений с уже известными из опубликованных источников [1,2,4,6,15]. Так, высокочастотная полоса, относящаяся к колебаниям ОН-осцилляторов с наименее прочной водородной связью, присутствует во всех разложениях. На рисунках с разложением спектров она обозначена цифрой 5.

Проверка единственности и устойчивости решения

Как ранее говорилось, задача разложения спектрального контура является некорректно поставленной, так как не удовлетворяет второму и третьему условию корректности (условию единственности решения и условию устойчивости решения, по формулировке А.Н.Тихонова). Проверка единственности решения в задаче разложения контура на составляющие – нахождение ответа на вопрос, совпадают ли решения, полученные разными методами? А чтобы понять, устойчиво ли решение, нужно ответить на вопросы – является ли решение единственным в рамках выбранного начального приближения? И насколько решение устойчиво к изменениям начального приближения и шумам в спектре?

Чтобы ответить на первый вопрос, следует проверить единственность решения в рамках начального приближения, или конкретнее – проверить, будут ли два разложения одного и того же спектра, выполненные с одним и тем же начальным приближением, одинаковыми.

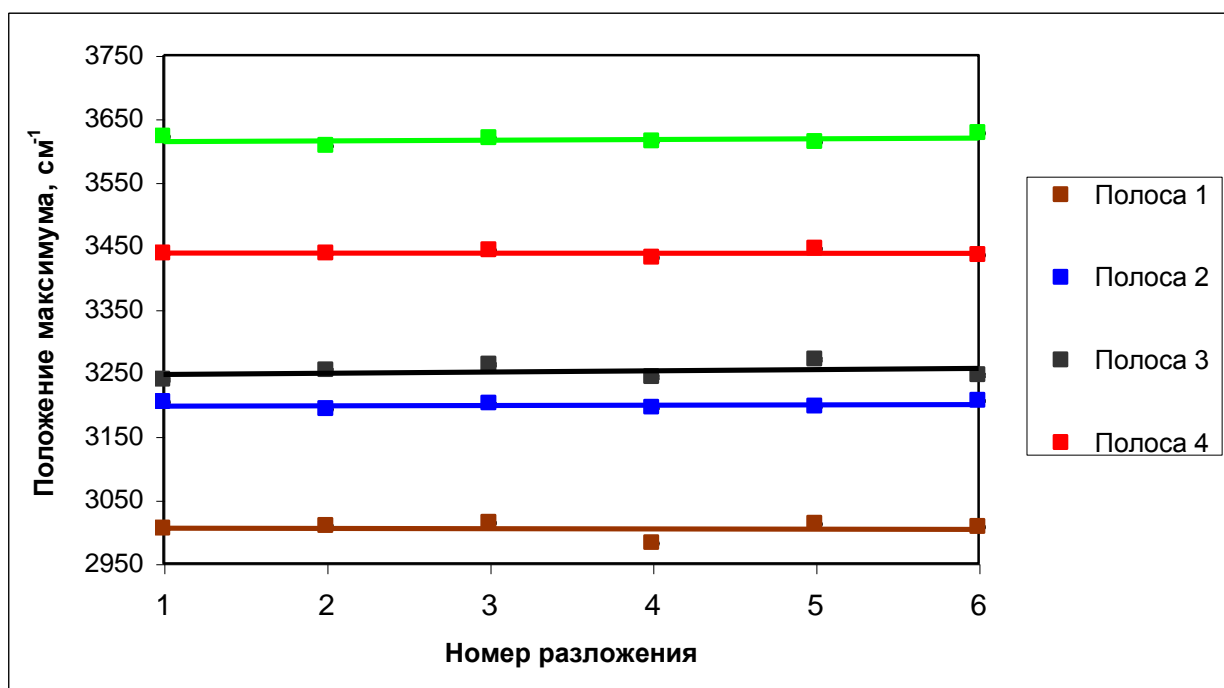


Рис 9. Вариации положения максимумов спектральных полос при многократном разложении симплекс-методом интегрального спектра КР 10%-го раствора этанола в воде.

На рис 9 приведены положения максимумов полос разложения при обработке симплекс-методом интегрального спектра КР 10%-го водного раствора этанола. На результаты отдельных разложений наложена линия тренда методом линейной аппроксимации. Индивидуальная погрешность на рисунке не видна, так как отличие между разными результатами, к примеру, по частоте проявляется в третьем, реже втором знаке после запятой. Учитывая, спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} для спектров комбинационного рассеяния и примерно 0.5 см^{-1} для спектров ИК поглощения, можно считать, что в рамках начального приближения и указанной погрешности разложения симплекс-метод выдает единственное решение.

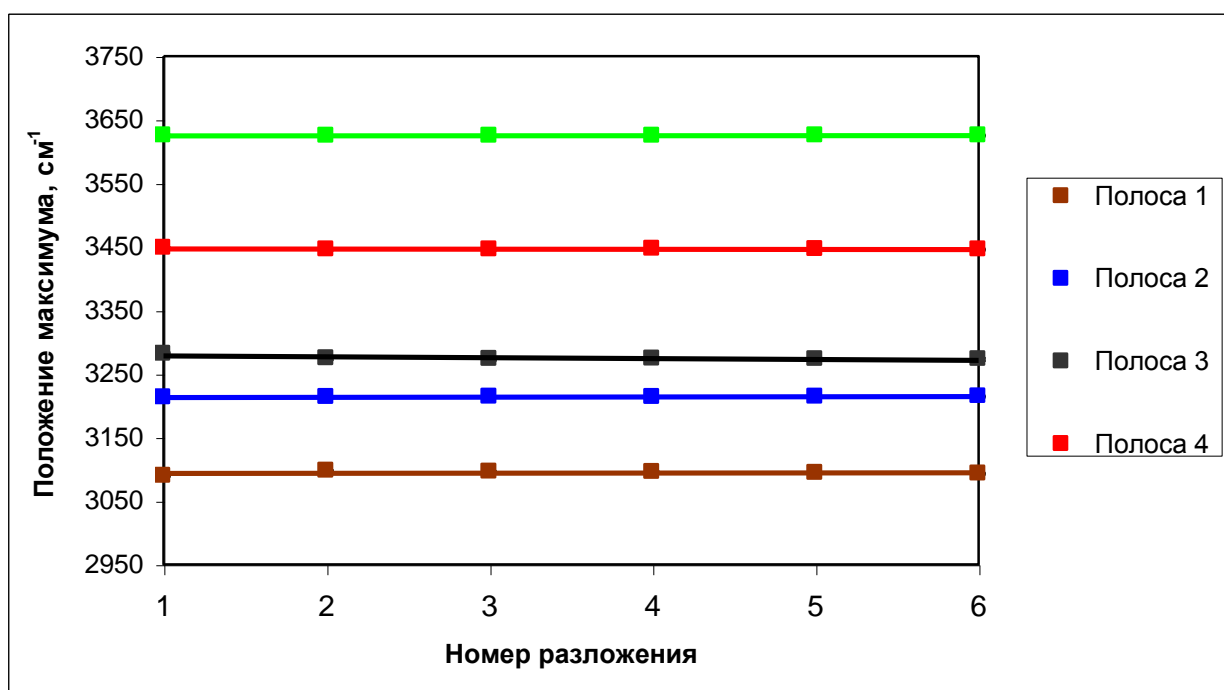


Рис 10. Вариации положения максимумов спектральных полос при многократном разложении методом ГА интегрального спектра КР 10%-го раствора этанола в воде.

На рис 10 приведены аналогичные результаты для разложений методом генетических алгоритмов. Как отражает рис. 10, для ГА изменения от разложения к разложению не только индивидуальны для каждой полосы, но и имеют в среднем большую величину. Так, для полос максимальной устойчивости отклонение от среднего составляет $2-3 \text{ см}^{-1}$, а для наименее устойчивых достигает $5-7 \text{ см}^{-1}$. Это составляет погрешность $0.2-0.3\%$ от измеряемой ве-

личины, и находится в пределах диапазона, покрываемого погрешностью разложения. Таким образом, мы можем заключить, что в рамках начального приближения метод генетических алгоритмов также выдает единственное решение.

5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ спектров ИК поглощения

В спектрах ИК поглощения водно-этанольных растворов форма полосы ОН колебаний видна гораздо лучше, чем в спектрах КР, так как в ИК спектрах относительная интенсивность полосы СН-колебаний меньше, чем в спектрах комбинационного рассеяния. Это связано с тем, что гидроксильная ОН группа более полярна и легче изменяет дипольный момент, чем СН-группа. Именно поэтому для подбора начального приближения в настоящей работе использовали спектры ИК поглощения. На рис. 11 приведен вид разложения ИК-спектра водно-спиртового раствора с 10% содержанием этанола.

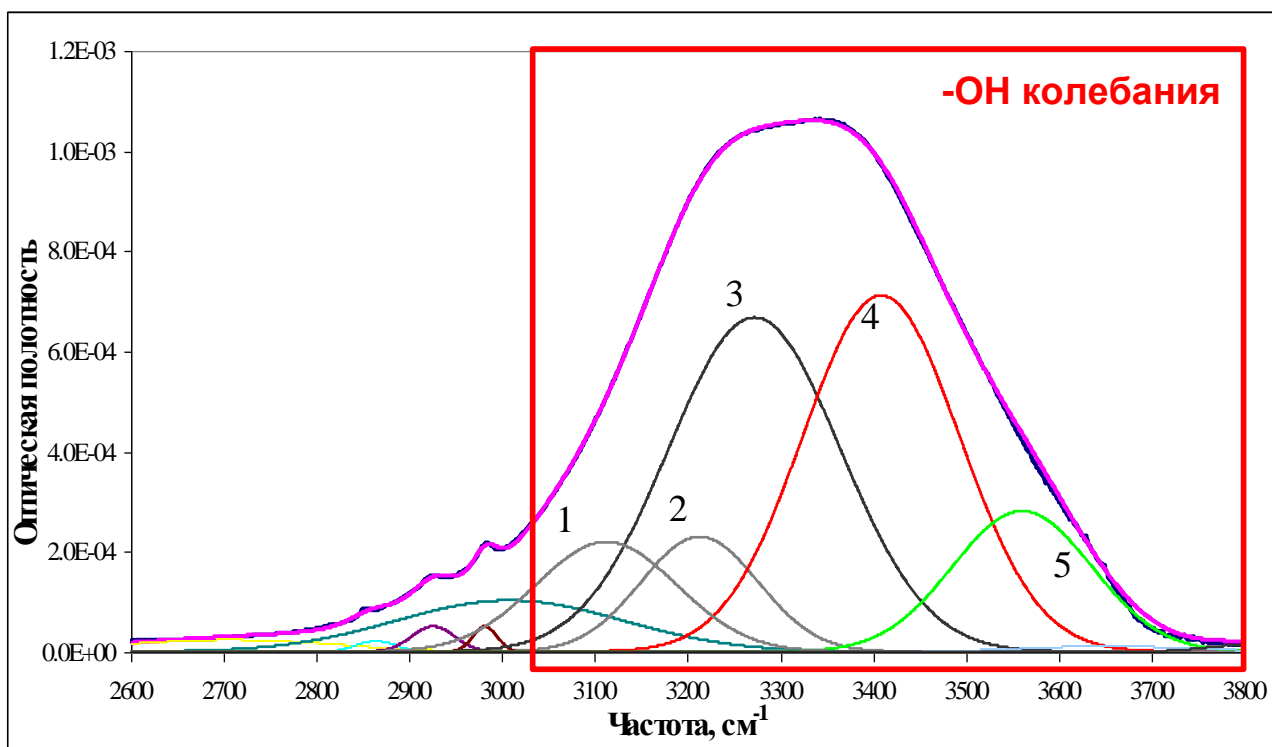


Рис 11. Разложение симплекс-методом на составляющие валентной полосы ИК спектра 10% раствора этанола в воде.

Разложение выполнено разработанной в дипломе программой, реализующей симплекс-метод; результирующее значение нормированной погрешности составляет 0.02%. (Нормированная погрешность – суммарное квадратичное отклонение экспериментального спектра от теоретической кривой, нормированное на суммарную площадь спектра для получения относительной безразмерной величины).

Аналогичное разложение, выполненное методом ГА программой GeneHunter, имеет такое же положение и параметры полос, но при этом конечное значение погрешности для этого же спектра составляет 0.04%, т.е. примерно в 2 раза выше.

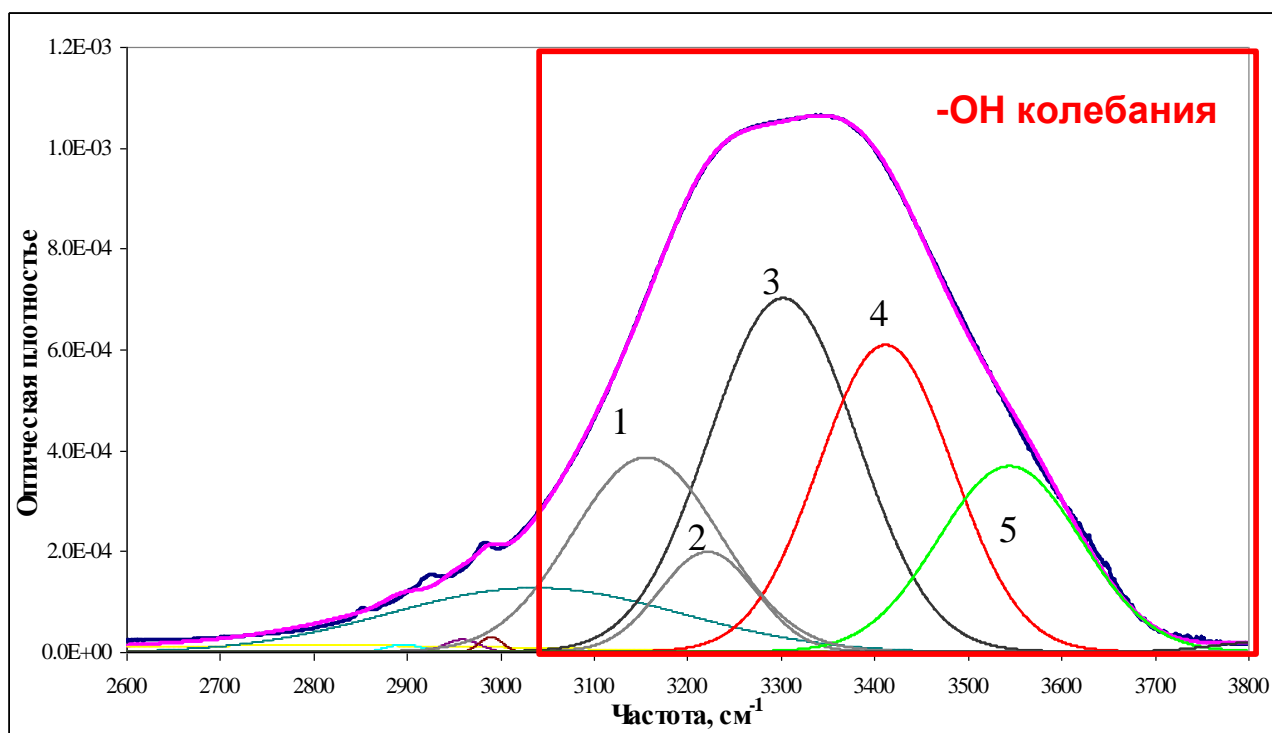


Рис 12. Разложение методом ГА на составляющие валентной полосы ИК спектра 10% раствора этанола в воде.

Из рис. 11 и 12 видно, что положение главных пиков, определенное методами ГА и СМ, совпадает, в частности, в контуре ОН полосы выделено пять основных гаусс-кривых. Это служит еще одним подтверждением достоверности данного начального приближения.

Подобным образом были обработаны спектры ИК поглощения для серии водных растворов с различной концентрацией этанола - от 0 до 90% с шагом

в 10% - и получены концентрационные зависимости параметров отдельных полос. На рисунке 13 приведена зависимость положения максимума каждой из 5 главных полос разложения от концентрации спирта в воде. Номер полосы обозначен цветом соответствующей линии, а маркерами – метод, с помощью которого была получена последовательность. Как видно из графика, при изменении концентрации спирта в растворе максимумы полос либо остаются неподвижными, как в случае полос 2 и 4, либо равномерно сдвигаются на небольшую (около 20 см^{-1}) величину. При этом сдвиг имеет место в основном в разложениях симплекс-методом, а в разложениях методом ГА все полосы кроме 2 неподвижны. Это является следствием более высокой, чем у ГА, чувствительности симплекс-метода к локальным минимумам, о которой упоминалось ранее.

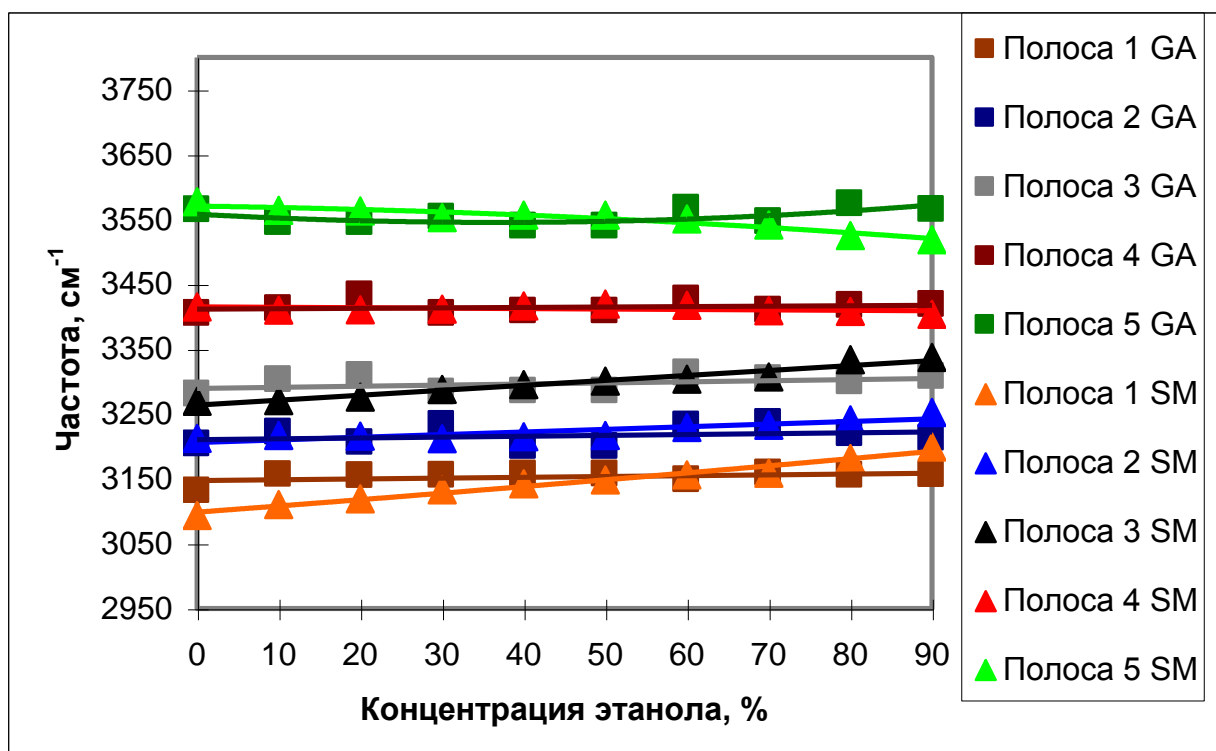


Рис 13. Зависимость положения максимумов спектральных компонент от концентрации этанола в растворе. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

Анализ спектров КР света

В спектрах комбинационного рассеяния полоса ОН имеет меньшую интенсивность относительно СН-полосы, чем спектрах ИК поглощения, для

раствора одной и той же концентрации этанола. При увеличении концентрации спирта в растворе уменьшается интенсивность как всей валентной ОН-полосы, так и составляющих ее перекрывающихся полос, и поэтому затрудняется задача их разрешения. Кроме того, из-за меньшей гладкости спектра КР по сравнению с ИК спектром, измеренным на Фурье-спектрометре, он гораздо хуже обрабатывается градиентными методами, к которым относится и метод Ньютона, что негативно влияет на качество разложения программой GeneHunter.

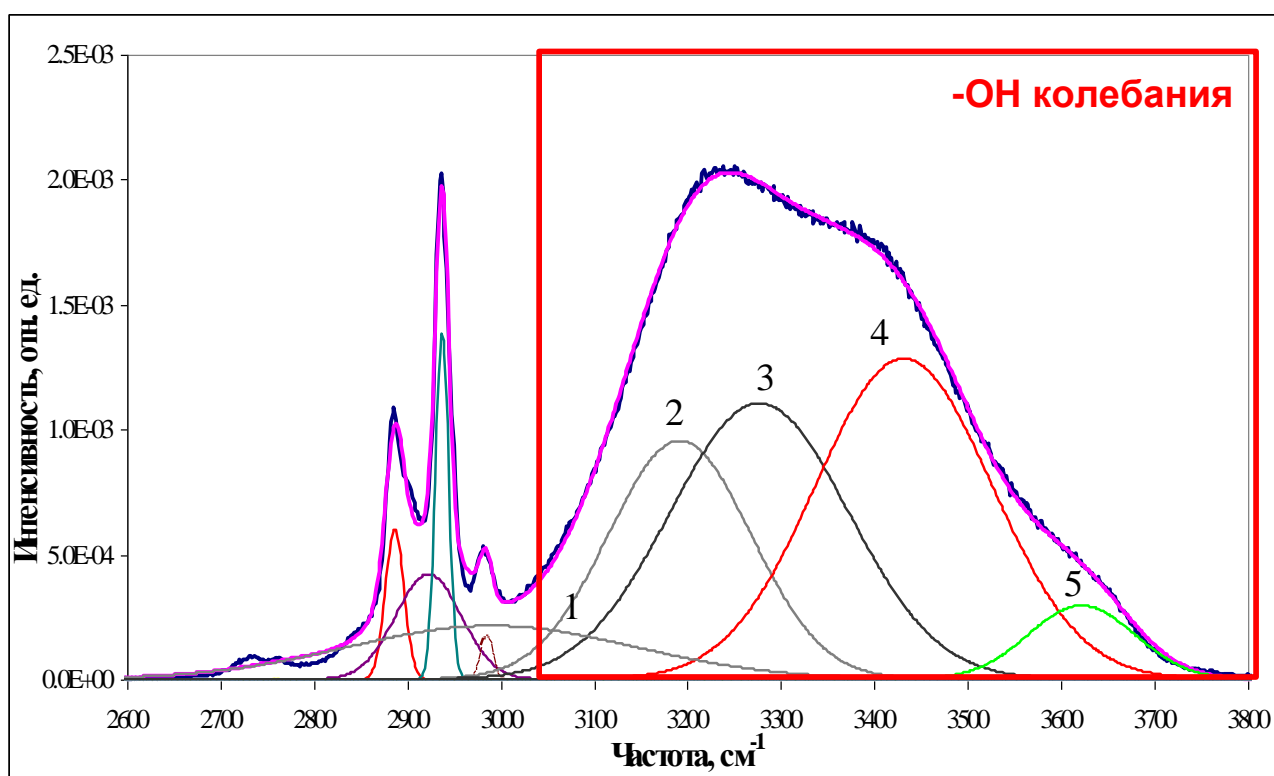


Рис. 14 Разложение на полосы изотропного спектра КР 10%-го водного раствора этанола методом генетических алгоритмов

На рис. 14 показано разложение изотропного спектра комбинационного рассеяния 10% раствора этанола в воде, проведенное с помощью GeneHunter. Начальное приближение по частоте выбрано таким же, как и при работе с ИК-спектрами. Погрешность для данного разложения составляет 0.09%. При разложении этого же спектрального контура программой Deconv погрешность составляет 0.04%. Общий вид разложения аналогичен.

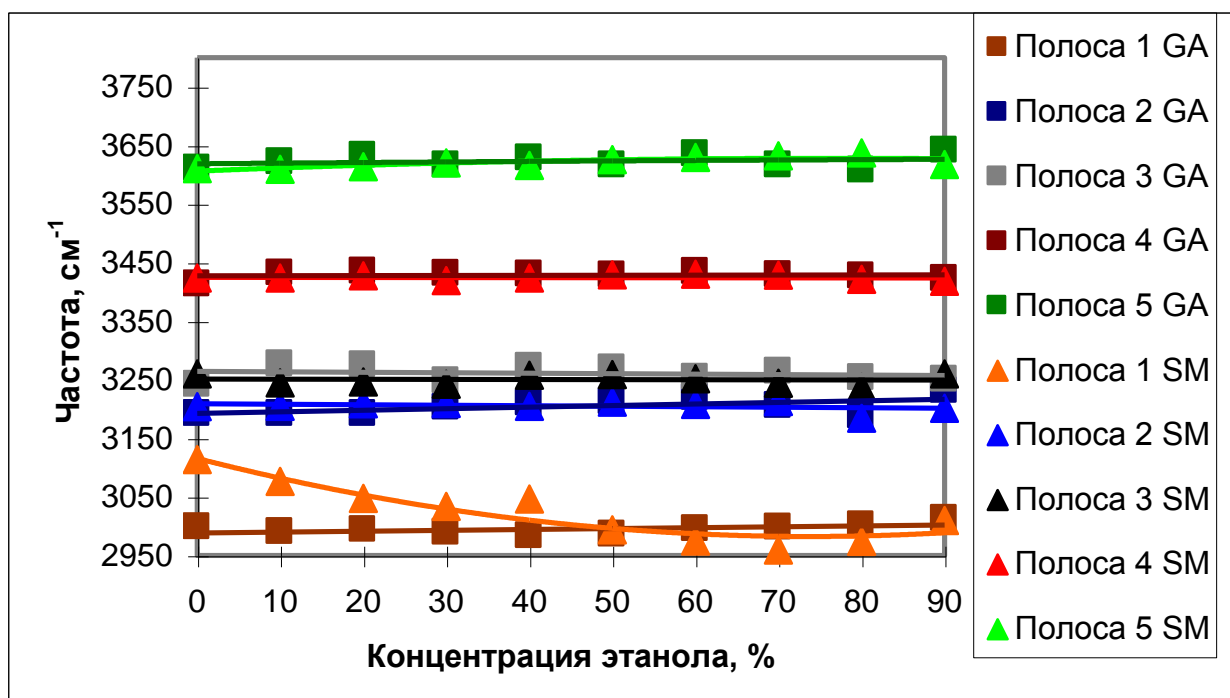


Рис. 15 Концентрационная зависимость положения максимумов главных полос. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

На рисунке 15 приведены концентрационные зависимости частоты максимумов индивидуальных полос, полученные при компьютерном анализе спектров КР водных растворов с концентрацией этанола в диапазоне 0...90%. По шкале ординат отложены положения максимумов пяти главных полос, полученные разными методами. На рисунке хорошо видно, что в разложении, полученном с помощью симплекс-метода, все полосы кроме полосы 1 остаются неподвижными при изменении концентрации. В разложении, полученном с помощью ГА, все пять полос остаются неподвижными. Полоса 1 примерно наполовину перекрывается СН полосой, и изменение ее максимума в разложении симплекс методом может быть вызвано, учитывая его меньшую устойчивость к локальным минимумам, изменением интенсивности СН полосы.

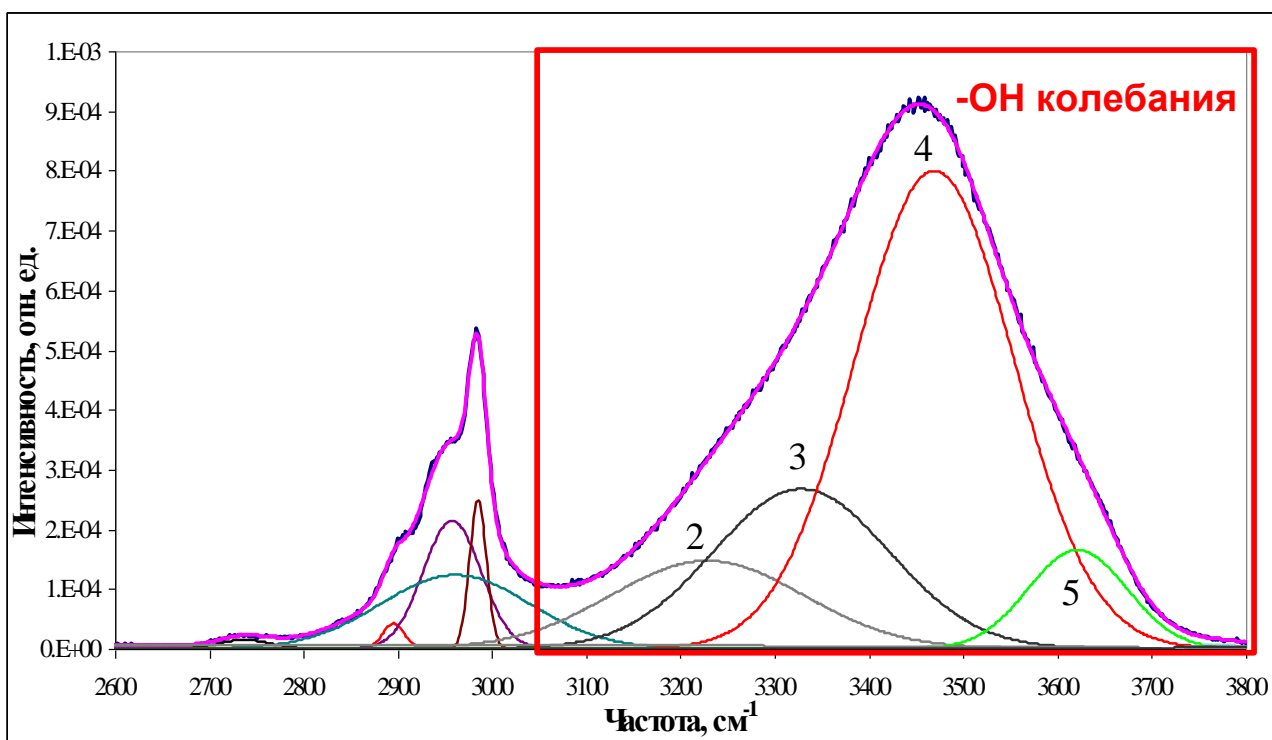


Рис. 16 Разложение на полосы Анизотропный спектр КР 10%-го водного раствора этанола симплекс-методом.

На рисунке 16 приведено разложение анизотропного спектра 10% -го раствора этанола в воде. Погрешность разложения около 0.1%. Следует отметить, что в данном разложении, в отличие от разложений изотропной составляющей спектра и разложений спектров ИК поглощения, отсутствует полоса 1, из чего следует, что эта полоса характеризуется высокой степенью симметрии колебаний, и поэтому не проявляется в анизотропном спектре.

На рисунке 17 изображены концентрационные зависимости положений максимумов, полученные методом генетических алгоритмов и симплекс-методом. Как уже упоминалось ранее, полосы 1 в разложении анизотропного КР спектра нет. Полосы 2, 4 и 5 неподвижны для обоих методов, а полоса 3 в разложении симплекс метода сдвигается при росте концентрации спирта с 0 до 30%, а после остается неподвижной.

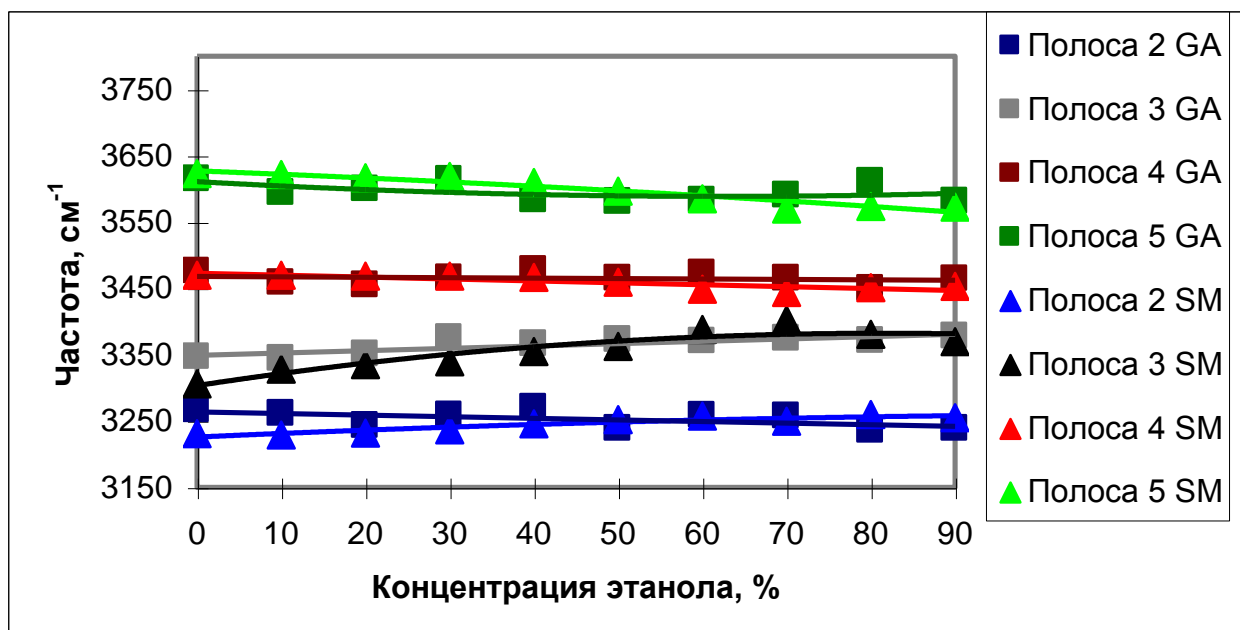


Рис. 17 Концентрационная зависимость положения максимумов главных полос. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

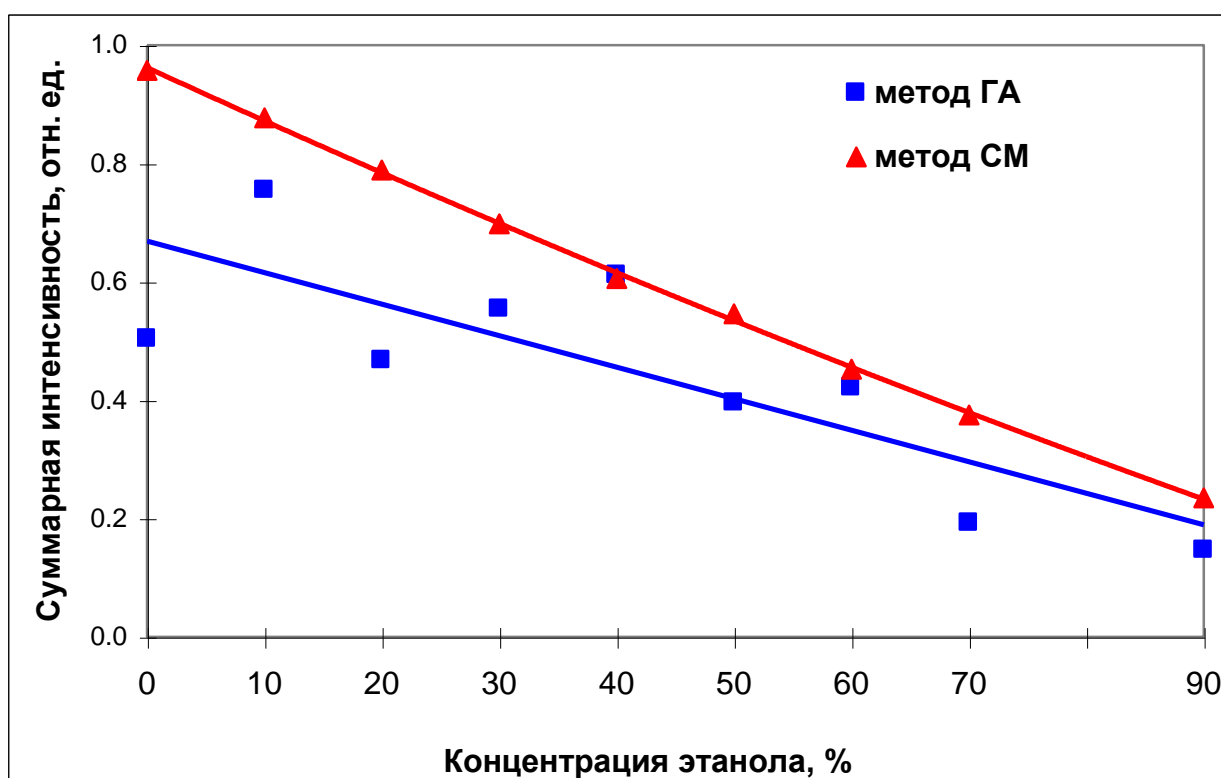


Рис. 18 Концентрационная зависимость суммарной интенсивности ОН полос разложения изотропного спектра КР. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

На рисунке 18 представлена концентрационная зависимость суммарной интегральной интенсивности главных ОН полос разложения изотропного спектра комбинационного рассеяния. Поведение зависимостей для результатов, полученных обоими методами качественно совпадает.

Аналогичная концентрационная зависимость, но для суммарной интегральной интенсивности главных ОН-полос разложения анизотропного спектра КР, представлена на рисунке 19. Поведение зависимостей для результатов, полученных обоими методами совпадает даже лучше, чем в случае изотропного спектра.

Для наглядности, нормировка интенсивностей выполнена не на суммарную интенсивность изотропного и анизотропного спектров, а на их собственную интенсивность. Из поведения представленных зависимостей следует, что при повышении концентрации спирта в растворе относительная интенсивность ОН полосы уменьшается.

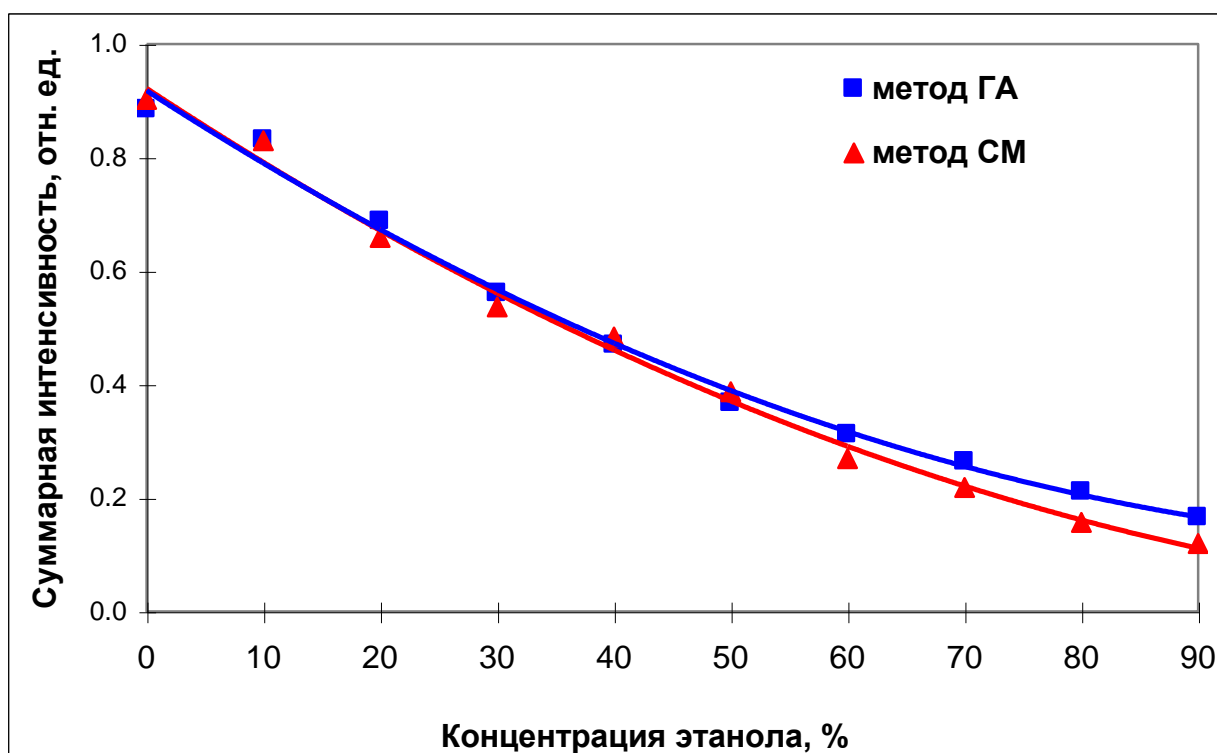


Рис. 19. Концентрационная зависимость суммарной относительной интенсивности ОН-полос разложения анизотропного спектра КР. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

На рисунках 20, 21 и 22 представлены концентрационные зависимости отношения интенсивностей различных полос разложений. На рисунке 20 – отношения суммы интенсивностей полос 2 и 3 к интенсивности полосы 4 в изотропном спектре, на рисунке 21 – аналогичная зависимость для анизотропного спектра. В случае анизотропного спектра поведение зависимостей, полученных по данным разных методов, отличаются сильнее, чем для изотропного спектра, но все равно имеют схожую направленность. На рисунке 22 представлена концентрационная зависимость отношения интенсивности полосы 1 к интенсивности полосы 4 в разложениях изотропного спектра.

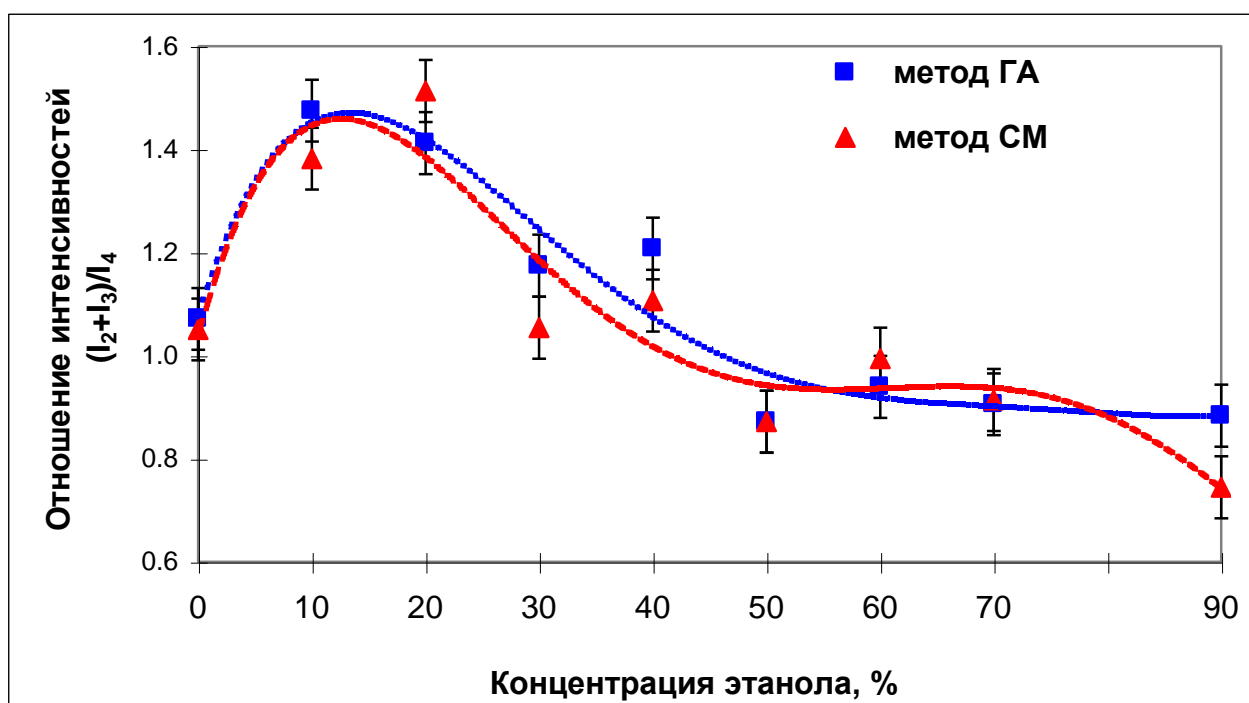


Рис. 20. Концентрационная зависимость отношения суммы интенсивностей полос 2 и 3 к интенсивности полосы 4 разложения изотропного спектра КР. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

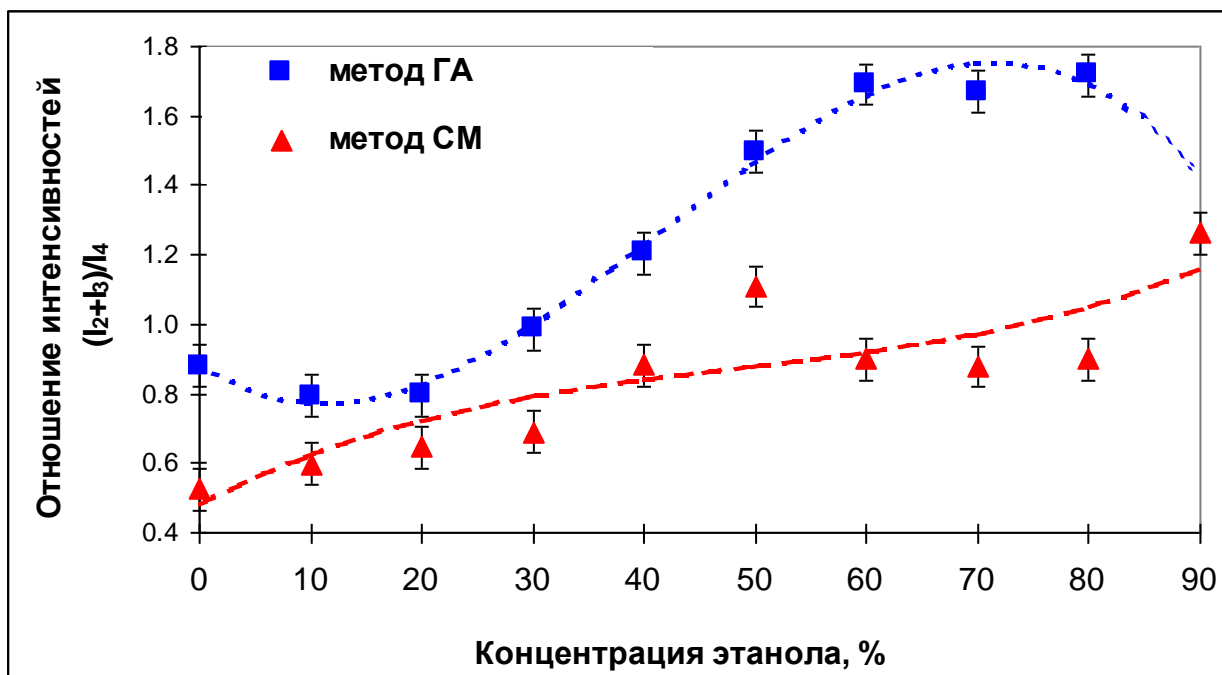


Рис. 21. Концентрационная зависимость отношения суммы интенсивностей полос 2 и 3 к интенсивности полосы 4 разложения анизотропного спектра КР. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

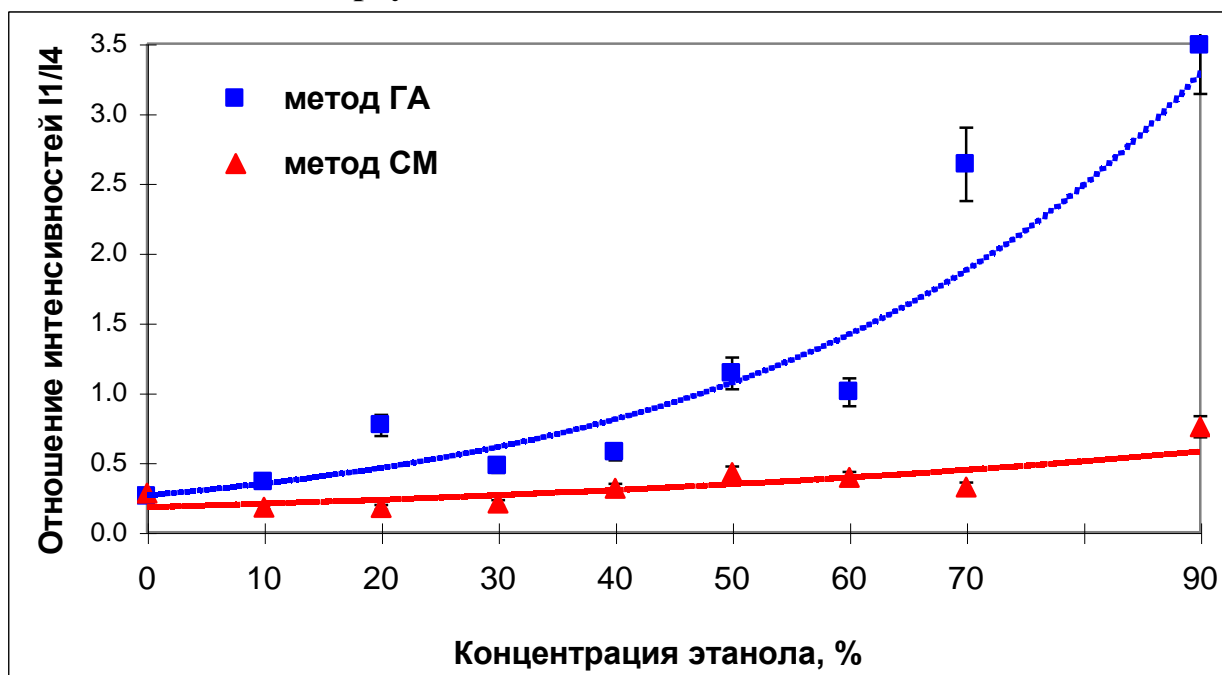


Рис. 22. Концентрационная зависимость отношения интенсивности полосы 1 к интенсивности полосы 4 разложения изотропного спектра КР. Квадратами обозначены результаты разложения методом ГА, треугольниками – симплекс-методом.

Поведение полученных концентрационных зависимостей для спектров КР подтверждается проводившимися ранее исследованиями водно-

спиртовых растворов [20] без использования алгоритмов разложения спектрального контура на компоненты.

Поведение концентрационных зависимостей интенсивностей полос в разложениях ИК спектров совпадает с уже показанными зависимостями для спектров КР и поэтому не приведено в данной работе.

Таким образом, можно сделать следующие выводы из полученных нами разложений колебательных спектров водных растворов этанола.

Структуру валентной полосы ОН можно описать пятью главными спектральными компонентами для спектров ИК поглощения, изотропных и интегральных спектров КР (см. рис. 23). Это низкочастотная линия с максимумом около $\sim 3000\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ (Полоса 1), линия с максимумом около $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ (Полоса 2), линия с максимумом около $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ (Полоса 3), интенсивная линия с максимумом, близким к максимуму огибающей валентной полосы $\sim 3450\text{ см}^{-1}$ (Полоса 4) и высокочастотная полоса (Полоса 5), максимум которой в спектрах КР проявляется при частоте $\sim 3630\text{ см}^{-1}$, а в спектрах ИК поглощения – при частоте $\sim 3550\text{ см}^{-1}$.

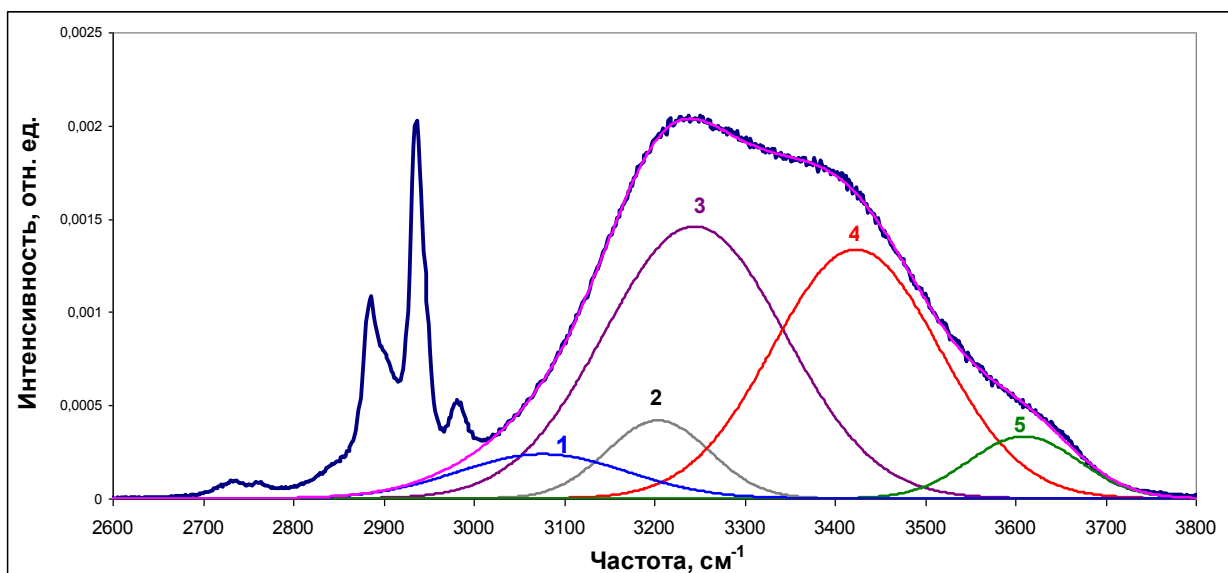


Рис. 23. Модель валентной полосы колебаний ОН-групп, полученная в результате компьютерного анализа спектрального контура.

Ширина всех полос, кроме самой высокочастотной, не менее 100 см^{-1} , что сопоставим с расстоянием между максимумами полос, поэтому их невозможно различить в исходных колебательных спектрах даже при использовании спектральной аппаратуры с очень высоким разрешением.

Высокочастотная полоса 3630 см^{-1} (Полоса 5) относится к колебаниям ОН-групп с разорванной водородной связью. Возможно, в ИК спектрах она также существует, но примененные нами методы не смогли ее выделить на фоне более интенсивной полосы с максимумом 3550 см^{-1} .

Полоса 4, самая интенсивная в интегральных спектрах КР, может быть отнесена к колебаниям ОН-групп с более слабыми (изогнутыми) водородными связями. Положение максимума этой полосы немного отличается в изотропных и анизотропных спектрах КР, что говорит о том, что эта полоса сама может быть составлена из нескольких полос, мало отличающихся по положению максимума и по ширине, и потому не различимых при спектральном разложении контура.

Низкочастотное плечо в колебательных спектрах в районе 3240 см^{-1} в литературе приписывается синфазным колебаниям ОН-осцилляторов, соединенных сильной водородной связью. Следовательно, и проявляться эти колебания должны сильнее в изотропных спектрах КР, чем в анизотропных. Вблизи частоты 3240 см^{-1} расположены две перекрывающиеся полосы - Полоса 2 и Полоса 3.

Полоса 3 - самая интенсивная в ИК спектрах и в изотропных спектрах КР, а в спектрах КР другой поляризации она менее интенсивна, чем полоса 4. Положение ее максимума в разных типах спектров варьируется сильнее, чем положение максимума для полос 2, 4 и 5. Следовательно, колебания разной симметрии дают заметно отличающийся вклад в эту полосу. По положению максимума (3270 см^{-1} в изотропных, 3340 см^{-1} в анизотропных спектрах КР и 3300 см^{-1} в ИК спектрах) данная полоса близка к удвоенной частоте деформационных колебаний ν_2 молекул воды (1640 см^{-1}) [1]. Поэтому с высокой долей вероятности резонанс Ферми должен приводить к расщеплению дан-

ной полосы. По-видимому, Полоса 2 с максимумом 3200 (изотропные спектры КР) - 3240 (анизотропные спектры КР) - 3220 см^{-1} (ИК спектры) как раз и обусловлена таким расщеплением.

Самая низкочастотная Полоса 1 с максимумом около 3000-3100 см^{-1} отсутствует в анизотропных спектрах КР. Следовательно, эта полоса обусловлена колебаниями с высокой степенью симметрии. Это могут быть ассоциаты молекулы воды, соединенные наиболее прочной водородной связью с тетраэдрической координацией подобно тому, как это происходит при кристаллизации жидкой воды в лед. Частота данной полосы близка к максимуму частоты валентных колебаний ОН во льду. Однако положение максимума этой полосы определено с наибольшей погрешностью из-за ее низкой интенсивности и из-за того, что она сильно перекрывается с колебаниями СН-групп этого же диапазона.

Концентрационные зависимости частоты максимумов спектральных компонентов (см. рис. 13, 15, 17) показывают практически постоянное положение главных полос для каждого типа спектра, практически не меняющееся при увеличении концентрации этанола в растворе. Находясь в рамках представления о том, что частота колебаний ОН-группы однозначно связана с силой водородной связи этой группы с соседними молекулами, из поведения положений максимумов полос можно заключить, что изменение концентрации спирта в растворе не приводит к существенному изменению типов молекул (разделение по энергии водородной связи), а происходит лишь количественное перераспределение доли молекул, относящихся к той или иной группе.

Таким образом, мы делаем вывод, что увеличение концентрации этанола не приводит к образованию новых структурных группировок молекул воды или молекул воды с этанолом по сравнению с теми, которые существуют при небольших концентрациях.

6. Заключение

В результате проведенных исследований были получены следующие основные результаты.

1. Выполнен **аналитический обзор литературы** по математическим методам разложения спектрального контура на составляющие.
2. **Разработана программа**, реализующая симплекс-метод для разложения спектрального контура на составляющие.
3. **Проведено разложение на составляющие** спектров комбинационного рассеяния света (изотропная и анизотропная компоненты) и ИК поглощения водно-этанольных растворов **тремя независимыми методами**: симплекс-методом, методом генетических алгоритмов с градиентным спуском и методом высших производных. Полученные **решения исследованы на устойчивость**. Показано, что симплекс-метод более устойчив к изменению начального приближения и наличию случайного фона, чем метод генетических алгоритмов с градиентным спуском.
4. Получены концентрационные зависимости параметров разложения **в диапазоне концентраций этанола 0...90% в водном растворе**. Предложена модель структуры валентной полосы колебаний ОН-групп на основе анализа колебательных спектров различного типа. Согласно этой модели, существуют 5 главных спектральных компонентов, которые обусловлены колебаниями ОН-групп с различной силой водородной связи и симметрией колебаний. Увеличение концентрации этанола не приводит к образованию новых структурных группировок по сравнению с теми, которые существуют при небольших концентрациях, но обуславливает изменение доли того или иного типа молекулярной структуры.

Я признателен сотрудникам кафедры квантовой электроники с.н.с. Татьяне Альдефонсовне Доленко и м.н.с. Сергею Алексеевичу Бурикову за предоставленные для дипломной работы спектры комбинационного рассеяния и советы по их обработке. Я благодарю ассистента кафедры общей физики Юрия Владимировича Старокурова, предоставившего для анализа спектры ИК поглощения. Выражаю благодарность своему научному руководителю, старшему преподавателю Светлане Викторовне Пацаевой за помощь в работе и ценные указания.

7. Литература

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды, Ленинград: Гидрометеиздат, 1975, 230 с.
2. Буриков С.А., Доленко Т.А., Карпов Д.М. Вклад резонанса Ферми в формирование валентной полосы спектра комбинационного рассеяния воды. Оптика и спектроскопия, 2010, т. 109, № 2, с.306-312.
3. Буриков С.А., Доленко Т.А., Великотный П.А., Сугоняев А.В., Фадеев В.В. Проявление гидратации ионов неорганических солей в форме валентной полосы комбинационного рассеяния молекул воды. Опт. и спектр. 2005. Т. 98. № 2. с. 275 - 279.
4. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. Распределение валентных частот и термодинамика водородных связей в воде, вычисленные на основе флюктуационной модели из ИК спектров. ЖСХ, 2000, т.41, № 3, с. 532-539.
5. Гоголинская Т.А, Пацаева С.В., Фадеев В.В. О закономерностях изменения полосы $3100...3700\text{ см}^{-1}$ КР воды в водных растворах солей. Доклады АН СССР. 1986. Т.290. № 5. с. 1099-1103.
6. Ефимов Ю.Я. Асимметрия молекул H_2O в жидкой фазе и ее следствия, Журнал структурной химии, 2001, т. 42, № 6, с.1122-1132.
7. Сущинский М.М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М: Наука, 1969, 576 с.
8. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М: Мир, 1991, 536 с.
9. Наберухин Ю.И. Загадки воды. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. с. 41-48.
10. Nose A., Hojo M., Ueda T. Effects of Salts, Acids, and Phenols on the Hydrogen-Bonding Structure of Water-Ethanol Mixtures. J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 798—804.

11. Goldberg D. Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning, Addison Wesley, 1989.
12. Holland H. Adaptation in natural and artificial systems. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975.
13. William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian p. Flannery. Numerical Recipes in C. Downhill Simplex Method in Multidimensions, Cambridge University Press, 1992, p. 408-412.
14. Михайленко В.И., Михальчук В.В. Методы разложения спектров с неразрешенной структурой. ЖПС, 1987, т.46, № 4, с. 535-543.
15. Пацаева С.В., Обратные задачи спектроскопии комбинационного рассеяния света в жидкой воде. Дисс. ...канд. физ.-мат. наук, МГУ, 1989.
16. Буриков С.А., Доленко Т.А., Пацаева С.В., Южаков В.И. Лазерный анализатор жидкостей с комплексным программным обеспечением. Вода: химия и экология, 2010, №1, с.31-37.
17. Блинов А.М., Применение инфракрасной спектроскопии для качественного анализа полимерных материалов и оценки пористости поверхностей, Дипломная работа, 2009, МГУ
18. Белл Р. Дж. Введение в Фурье-спектроскопию. М: Мир, 1975. – 380 с.
19. Использование инфракрасного анализатора ИКАР в медицине, экологии и фармации/ Под ред. А.В. Каргаполова. – Тверь: ООО Издательство «Триада», 2003. – 216с.
20. Буриков С.А., Доленко Т.А., Пацаева С.В., Южаков В.И. Диагностика водно этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Оптика атмосферы и океана, 2009, т.22, №11, с.1082-1088.