

02 Определение собственных частот и однородных ширин линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС

© А.В. Крайский, Н.Н. Мельник

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 18.12.2017 г.

Исследованы низкочастотные спектры комбинационного рассеяния межмолекулярных колебаний слабых водных растворов перекиси водорода и воды. Обсуждены различия между наблюдаемыми частотами комбинационного рассеяния и литературными данными о частотах ИК поглощения тех же колебаний и взаимозависимости частот и ширин контуров лоренцианов, аппроксимирующих колебательные спектры динамической восприимчивости. Впервые эти эффекты объяснены на основе модели свободных затухающих колебаний классического осциллятора с неоднородным уширением. Были определены однородные ширины линий и времена затухания межмолекулярных колебаний, а также вычислены собственные частоты этих колебаний, которые хорошо совпали с литературными данными по частотам ИК поглощения воды. Показаны различия этих параметров межмолекулярных колебаний для воды и водных растворов перекиси водорода.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45943.300-17

Вопросы динамики взаимодействия молекул в жидкости играют большую роль во многих физических процессах. В настоящей работе показано, как с помощью спектров комбинационного рассеяния (КР) можно получить информацию о свойствах осцилляторов на примере межмолекулярных колебаний молекул воды в чистой воде и слабых водных растворах перекиси водорода. Здесь впервые рассматриваются некоторые важные особенности низкочастотных (НЧ) спектров КР воды и слабых водных растворов перекиси водорода, касающиеся структуры линий межмолекулярных колебаний воды, определения частот собственных колебаний и времен релаксации межмолекулярных колебаний.

Молекулы воды в конденсированном состоянии связаны друг с другом водородной связью, которая образует трехмерную водородную сетку. В жидком состоянии время жизни связей ограничено — они рвутся и образуются новые (например, [1]). При этом в зависимости от условий образуются более или менее большие области связанных молекул. Комбинационное рассеяние света — мощный и один из старейших методов исследования межмолекулярных связей [2]. Низкочастотный спектр КР (от единиц до нескольких сотен cm^{-1}) позволяет определять динамические свойства межмолекулярных связей. Параметры НЧ спектров важны, например, для определения термодинамических параметров воды и водных растворов, в частности, их теплоемкости [3,4].

Спектр КР воды при нормальных условиях хорошо известен (например, [5–7]). Он отражает свойства как среды, так и процесса рассеяния. Для описания свойств среды вводится динамическая восприимчивость (ДВ) [8,9]. В рамках этих представлений ДВ $\chi''(\nu)$ и интенсивность

комбинационного рассеяния $I(\nu)$ связаны соотношением

$$\chi''(\nu) = (\nu_i - \nu)^{-4} [n(\nu) + 1]^{-1} I(\nu), \quad (1)$$

где $n(\nu) = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$ — бозе–эйнштейновский множитель, ν_i — частота возбуждающего лазерного излучения в cm^{-1} , T — температура, $(\nu_i - \nu)^{-4}$ — релеевский множитель. В полученном спектре динамической восприимчивости в области низких частот (рис. 1) наблюдаются два характерных горба и в НЧ части НЧ горба — характерный излом. Высокочастотный (ВЧ) горб связан с движением молекул воды вдоль межмолекулярной связи, НЧ — с изгибающим водородную связь движением этих молекул, излом — с медленным хаотическим поворотным движением молекулы [9].

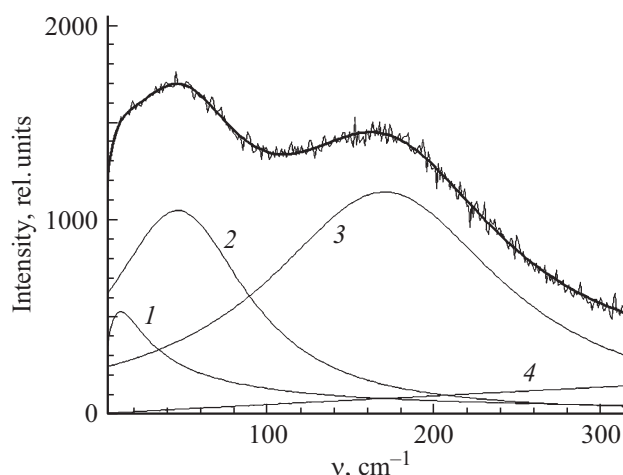


Рис. 1. Низкочастотный спектр ДВ воды и его разложение на компоненты: релаксационный член (1), лоренцианы НЧ (2) и ВЧ (3), фон (4).

Широко применяется представление этих двух горбов в виде лоренцева контура (например, [8,9]). В [5–7] описана наша методика работы со спектром ДВ χ'' . Аппроксимирующую функцию мы записывали в виде

$$\chi'' = \frac{I_r \nu}{1 + (2\nu/\delta\nu_r)^2} + \frac{I_{low}}{1 + (2(\nu - \nu_{low})/\delta\nu_{low})^2} + \frac{I_h}{1 + (2(\nu - \nu_h)/\delta\nu_h)^2} + I_c \nu, \quad (2)$$

где имеется 9 подгоночных параметров: I_r , $\delta\nu_r$, I_{low} , ν_{low} , $\delta\nu_{low}$, I_h , ν_h , $\delta\nu_h$, I_c . В (2) второе и третье слагаемые — соответственно НЧ (около 50 cm^{-1}) и ВЧ (около 180 cm^{-1}) лоренцианы, характеризующиеся интенсивностью, положением максимума и шириной. Последнее слагаемое связано с постоянным фоном в спектре (его относим к люминесценции) и после произведенной бозе-коррекции по формуле (1) в рассматриваемом диапазоне преобразуется в практически пропорциональную зависимость. Первое слагаемое связано с хаотическим поворотным движением молекулы в поле своих соседей [5–7] — его будем называть релаксационным членом. Эти спектральные параметры определялись подгонкой кривой (2) по методу наименьших квадратов к спектру ДВ (пример разложения на компоненты приведен на рис. 1). Подгонка осуществлялась в диапазоне частот $4\text{--}320 \text{ cm}^{-1}$ [5–7].

Запись спектров проводилась на спектрометре U-1000 фирмы Jobin–Yvon при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны 488 nm и мощностью $20\text{--}50 \text{ mW}$ в геометрии 90° при комнатной температуре. Перед записью каждого спектра проводилась юстировка прибора. Запись спектров перекиси водорода проводилась в растворах, приготовленных из медицинской 3% перекиси водорода и дистиллята воды. Спектр раствора перекиси похож на спектр воды и отличается на-

личием характеристической линии колебаний иона O_2^{++} с частотой 875.5 cm^{-1} , по относительной интенсивности которой проводился контроль концентрации перекиси в растворе [6,7,10].

В качестве независимой переменной можно рассматривать объемную концентрацию, но при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий более важно иметь представление о расстоянии между взаимодействующими молекулами. Для этого мы рассчитываем линейную концентрацию $C_{\text{лин}} = C_{\text{об}}^{1/3}$ и вычисляем обратную величину $N_{\text{лин}} = 1/C_{\text{лин}}$, которая является средним расстоянием между молекулами примеси, нормированным на средний размер молекулы растворителя [6,7,10]. При этом $N_{\text{лин}} - 1$ фактически означает, сколько молекул растворителя в среднем разделяют молекулы растворенного вещества. Здесь мы представляем зависимости от $N_{\text{лин}}$. Были проведены три группы измерений с использованием трех различных исходных растворов [6,7,10]. Измерения проводились в нескольких сериях в диапазоне концентраций $3.00\text{--}0.32\%$, что соответствует $N_{\text{лин}}$ от 3.2 до 6.8 соответственно.

Концентрация перекиси мала. Поэтому вклад в измеряемый сигнал от водородных связей между молекулами перекиси и несколькими соседними молекулами воды мал вследствие малости числа таких связей по сравнению с числом связей между молекулами воды, которые и вносят основной вклад в рассеяние. Поскольку у молекул перекиси и воды различны геометрия и силовые константы, то возле молекулы перекиси в некоторой области происходит изменение расположения молекул воды, что оказывает влияние на наблюдаемые нами спектральные параметры [6,7,10].

На рис. 2, а показаны зависимости положения максимума и ширины ВЧ лоренциана от среднего расстояния между молекулами перекиси. Хотя определенная зависимость частотных параметров от среднего расстояния

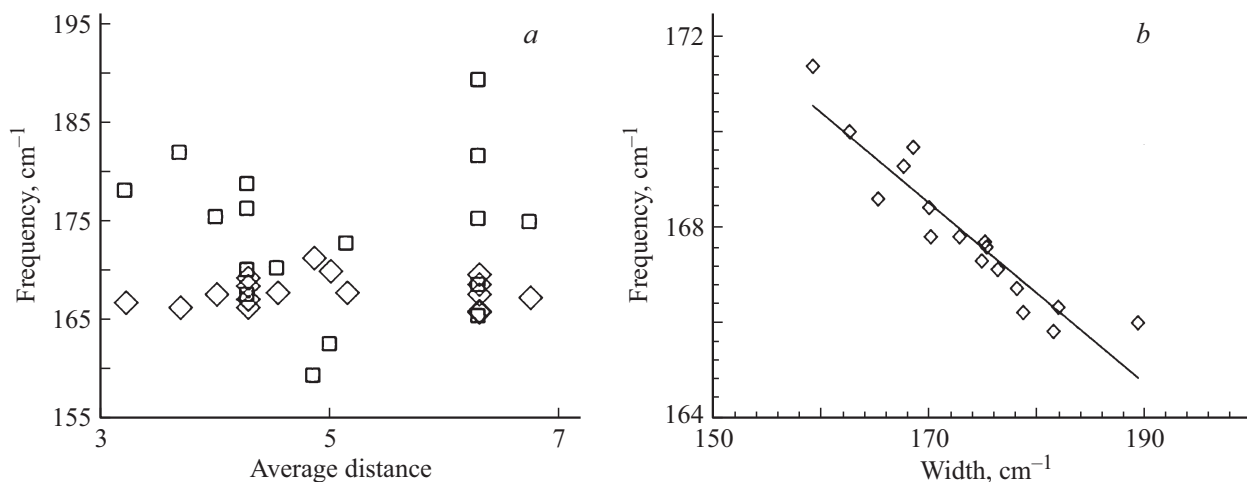


Рис. 2. (а) Зависимости положения максимума ВЧ лоренциана (ромбы) и ширины (квадраты) от среднего расстояния между молекулами перекиси водорода (в расстояниях между молекулами воды). (б) Зависимость положения максимума ВЧ лоренциана от ширины в перекиси водорода (ромбы) и ее аппроксимация (сплошная прямая) зависимостью $y = -0.1906x + 200.9$, $R_2 = 0.869$.

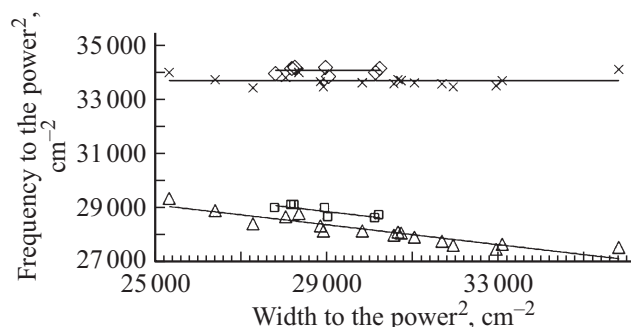


Рис. 3. Зависимости квадратов положения максимума ВЧ лоренциана (квадратики — вода, треугольники — перекись водорода) и вычисленной СЧ (ромбы — вода, крестики — перекись водорода) от квадрата его наблюдаемой ширины и их аппроксимация (сплошные прямые) зависимостями $y = -0.1804x + 34099$ (квадратики), $y = -0.1834x + 33699$ (треугольники), $y = -0.0004x + 34099$ (ромбы), $y = -2E - 06x + 33699$ (крестики).

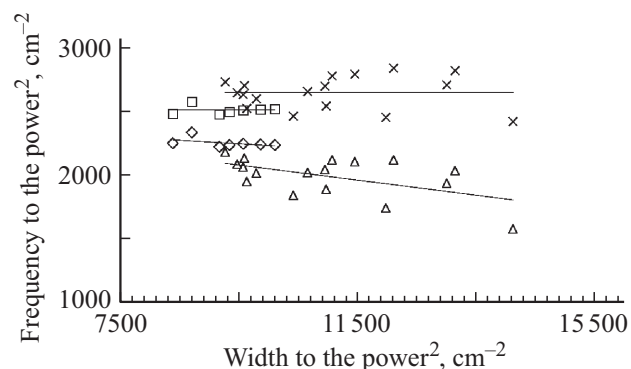


Рис. 4. Зависимости квадратов положения максимума НЧ лоренциана (ромбы — вода, треугольники — перекись водорода) и вычисленной СЧ (квадратики — вода, крестики — перекись водорода) от квадрата его наблюдаемой ширины и их аппроксимация (сплошные прямые) зависимостями $y = 5E - 06x + 2636.8$ (крестики), $y = -0.0269x + 2494.6$ (ромбы), $y = 0.0007x + 2494.6$ (квадратики), $y = -0.0592x + 2636.8$ (треугольники).

между молекулами примеси и наблюдается в более широком диапазоне концентраций [6,7,11], но эти зависимости сильно зашумлены. Однако в координатах частота-ширина те же точки выстраиваются с гораздо меньшим разбросом [6,7,11] (рис. 2, *b*). Результатом является следующее: 1) эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией, 2) угловой коэффициент отрицателен и составляет -0.19 , 3) стандартное отклонение (СО) от линейной аппроксимирующей прямой уменьшается в 2.8 раза по сравнению с СО для концентрационной зависимости. Это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что в условиях эксперимента существует некоторый неконтролируемый фактор, влияющий как на положения максимума линии, так и на ее ширину одновременно и в значительной степени коррелированно.

Цель настоящей работы: объяснить наблюдаемые эффекты, получить экспериментальные спектры воды и представить зависимость их спектральных параметров в координатах частота положения максимума лоренцианов—ширина лоренцианов, сопоставить полученные результаты для воды и перекиси водорода между собой и с известными данными по частоте ИК поглощения в воде.

В настоящей работе были проведены 2 серии записи НЧ спектров воды. Как для раствора перекиси, так и для воды сопоставление положений максимумов обеих колебательных линий в спектре КР и ИК поглощения показывает, что в спектре ДВ частота максимума всегда меньше положения максимума в спектре ИК поглощения. Для воды в наших измерениях положения максимумов были 47.4 cm^{-1} при $\text{CO } 0.4 \text{ cm}^{-1}$ для НЧ компоненты и 169.9 cm^{-1} при $\text{CO } 0.6 \text{ cm}^{-1}$ для ВЧ. Для ИК поглощения по данным, приведенным в [12], эти величины составляют соответственно 50 и 183.4 cm^{-1} . Расхождение существенно выходит за ошибки эксперимента. На наш взгляд, эти два отмеченные выше факта (коррелированное поведение ширины и частоты и частота КР всегда меньше положения частоты ИК поглощения для того же колебания) важны для понимания сущности КР и требуют рассмотрения. Объяснению их и посвящена наша работа. Отметим, что этот вопрос в литературе практически не обсуждался. Лишь в работе [13] проведено сопоставление положений максимумов ИК поглощения и НЧ спектра КР в смеси ацетоннитрил/ CCl_4 , где частоты КР также меньше частот ИК поглощения. Авторы цитируемой работы связывают это с меньшей чувствительностью КР к комплексообразованию. В нашем случае подобное поведение частоты при увеличении затухания характерно для поведения частоты свободных затухающих колебаний классического возбужденного осциллятора. Его движение описывается уравнением

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma' \frac{dx}{dt} + kx = F(t), \quad (3)$$

где m — масса, γ' связано с диссипацией, k — коэффициент упругости, $F(t)$ — внешнее воздействие. Собственная частота ν'_0 и затухание δ' даются выражениями

$$\nu'_0 = \sqrt{k/m}, \quad \delta' = \gamma'/(2m). \quad (4)$$

Движение осциллятора при возбуждении мгновенным сообщением ему в состоянии равновесия импульса относится к затухающим свободным колебаниям и описывается выражением

$$x(t) = A \exp(-\delta't) \sin(\nu'^2_{fr} t), \quad (5)$$

где ν'_{fr} — частота свободных колебаний, δ' — затухание. Собственная частота колебаний ν'_0 , затухание и частота свободных колебаний при этом связаны соотношением

$$\nu'^2_0 = \nu'^2_{fr} + \delta'^2.$$

Переходя к волновым числам для работы со спектрами, имеем

$$\nu_0^2 = \nu_{\text{н}}^2 + \delta^2. \quad (6)$$

Здесь δ — полуширина спектра движения (5), связанная с затуханием. Далее мы будем ее называть также затуханием. Таким образом, в координатах δ – ν при неизменном ν_0 и при изменении затухания возможные значения частот свободных колебаний находятся на окружности радиуса ν_0 . Предположим, что максимум наблюдаемого спектра колебательного лоренциана совпадает с максимумом спектра мощности соответствующего колебательного движения. Под спектром мощности, как это принято, понимается квадрат амплитуды спектра движения (5). Максимум в спектре мощности колебаний лежит на меньшей частоте ν_m , определяемой выражением, похожим на (6):

$$\nu_0^2 = \nu_m^2 + 2\delta^2. \quad (7)$$

Эта частота совпадает с частотой резонанса амплитуды осцилляций. Положим

$$\gamma = 2\delta, \quad (8)$$

где γ связана с шириной на половине высоты спектра движения (5). В координатах δ , ν_m при неизменном ν_0 и при изменении затухания возможные значения частот свободных колебаний будут сжаты по оси ширин в $\sqrt{2}$ раз, т.е. будут находиться не на окружности (6), а на эллипсе (7).

При ИК поглощении процесс происходит при движении осциллятора под действием вынуждающей силы. При этом максимальное поглощение происходит при той частоте, при которой вынуждающей гармонической силой осциллятору сообщается максимальное значение мощности. Эта частота является, как нетрудно показать, собственной частотой осциллятора (СЧ) ν_0 . Передаваемая осциллятору мощность, как хорошо известно, рассчитывается как произведение силы, действующей на осциллятор, на его скорость. Поэтому ν_0 можно называть частотой резонанса поглощения. Из (7) легко получить, что при линеаризации его в некоторой малой области изменения затухания частота свободных колебаний линейно уменьшается с увеличением затухания и всегда меньше частоты собственных колебаний осциллятора. Это очень похоже на поведение зависимости на рис. 2, *b*. В сущности, точки лежат вблизи касательной к эллипсу. Связь квадрата наблюдаемой частоты с квадратом наблюдаемой ширины в силу (7) при неизменной СЧ во всей области ширин носит линейный характер, что предпочтительнее при обработке экспериментальных данных. Экспериментальная зависимость точек, показанных на рис. 2, в квадратичных координатах показана на рис. 3 и вполне удовлетворительно аппроксимируется прямой линией. Таким образом, по выражению (7) при известных значениях частоты и ширины можно вычислить предполагаемую частоту собственных колебаний

осциллятора. Если при этом в качестве значения δ берется полуширина наблюдаемого контура линии ДВ, то все вычисленные значения лежат существенно выше (205 – 213 cm^{-1} при $\text{CO } 2 \text{ cm}^{-1}$), чем положение максимума линии инфракрасного поглощения (183.4 cm^{-1}) и вряд ли имеют отношение к действительности.

Вследствие показанного нами ранее факта [6,7,10], что вокруг молекулы примеси (перекиси водорода) образуется слой воды толщиной в 2.5–3 молекулы воды с искаженными связями, параметры осцилляторов, в том числе и частоты, могут изменяться по мере приближения к молекуле перекиси. Следовательно, мы должны наблюдать неоднородное уширение, т.е. ширина определяется не только затуханием, но и изменением собственных частот и, возможно, затуханий различных групп осцилляторов. Это представляется достаточно очевидным, поскольку молекулы перекиси также участвуют в водородной связи, а геометрии их и молекул воды различны, поэтому параметры сетки должны изменяться. Исходя из вышеизложенного, сделаем предположение, что собственные частоты всех осцилляторов, относящихся к какой-либо группе, при изменении затухания остаются постоянными, что может осуществляться при постоянстве массы и силовых констант. Это же относится и к группе, составляющей большинство связей и вследствие этого формирующей наблюдаемый максимум в спектре.

Предполагая на этом этапе работы, что отношение ширины линии КР, обозначенной Γ , к ширине спектральной линии свободных колебаний осциллятора, определяемой затуханием, составляет величину K , которая одинакова для всей совокупности рассматриваемых точек, имеем

$$\Gamma = K\gamma. \quad (9)$$

Величину γ , определенную в выражении (8), будем называть однородной шириной. В этом случае выражение (7) с учетом (9) принимает вид

$$\nu_0^2 = \nu_m^2 + \Gamma^2 / (2K^2), \quad (10)$$

т.е. в координатах ν_m^2 , Γ^2 зависимость (10) должна выглядеть как прямая линия (рис. 3). В предположении постоянства СЧ, независимости их от затухания и постоянства K (коэффициента неоднородности) для всех точек получаем выражение для определения коэффициента K (отношение неоднородного уширения к однородному, т.е. вызванному затуханием колебания вследствие диссипации):

$$K^2 = -0.5(\partial \nu_m^2 / \partial \Gamma^2)^{-1}. \quad (11)$$

По величине углового наклона $\partial \nu_m^2 / \partial \Gamma^2$, полученного из этой экспериментальной зависимости, нетрудно определить значение K^2 и, следовательно, K , т.е. отношение наблюдаемой неоднородной ширины линии к однородной ширине.

Полученное таким образом значение K по угловому наклону аппроксимирующей прямой для рассматриваемой совокупности точек составляет 1.65. В подписи

Параметры межмолекулярных колебаний

Вещество	Тип колебания	ИК частоты поглощения, cm^{-1}	КР собственные частоты, cm^{-1}	СО, cm^{-1}	Однородные ширины, cm^{-1}	СО, cm^{-1}	КР, наблюдаемые частоты, cm^{-1}	Степень неоднородности	Время затухания, ps
Перекись	НЧ		51.3	1.3	36	2.4	44.5	2.91	0.204
Перекись	ВЧ		183.6	0.5	105	4.6	167.9	1.65	0.070
Вода	НЧ	50	49.9	0.3	22	0.7	47.4	4.39	0.326
Вода	ВЧ	183.4	184.6	0.4	102.1	1.9	169.9	1.67	0.072

к рис. 3 приведены параметры аппроксимирующих прямых. Из (10) видно, что свободный член такой прямой (точка пересечения прямой с осью квадрата частот) есть квадрат СЧ. Отсюда СЧ для перекиси составляет 183.6 cm^{-1} , что очень хорошо соотносится с известными данными по ИК поглощению воды [12] (183.4 cm^{-1} , таблица). На наш взгляд, это является основным и самым убедительным подтверждением верности развитых в настоящей работе представлений.

Экспериментальные точки достаточно близки к аппроксимирующей прямой. Среднеквадратичное отклонение от этой прямой составляет 0.6%. Назовем идеальным такой набор точек, в котором все точки расположены строго на аппроксимирующей прямой. Для такого набора для всех точек одинаковы СЧ и степень неоднородности. Разброс точек вдоль прямой обусловлен лишь изменениями затухания. Видимые на рисунке отклонения точек от прямой могут быть вызваны изменением как СЧ, так и степени неоднородности K , однако разброс вдоль линии значительно больше, чем в поперечном направлении. Поскольку отклонения точек от прямой невелики, можно предполагать, что с большой степенью вероятности невелики отклонения этих величин от рассчитанных выше. При изменении СЧ и сохранении того же значения степени неоднородности в квадратичных координатах точка должна перейти на прямую, параллельную исходной, отклонение от которой мы определяем, поскольку угловой коэффициент, связанный с K , не изменился. Таким образом, можно оценить среднеквадратичный разброс СЧ при постоянной степени неоднородности. Если изменяется степень неоднородности при сохранении того же значения СЧ, то точка будет ложиться на прямую с другим угловым наклоном и тем же свободным членом. Таким образом, можно оценить среднеквадратичный разброс степени неоднородности при постоянной СЧ.

Следовательно, мы не можем судить о причине отклонения одной точки от аппроксимирующей прямой, мы можем лишь оценивать величину отклонения одного из параметров, обеспечивающего такое отклонение. В случае достаточно большого и заметного отклонения ряда точек может стать явным, что некоторые точки принадлежат другому набору точек с другой СЧ и/или другой степенью неоднородности.

Итак, считая величину K одинаковой для всех точек, можно для каждой пары значений положения максимума и наблюдаемой ширины определить по выражению (10) значение соответствующей СЧ. Эта зависимость показана на рис. 3. Естественно, что среднее значение СЧ будет тем же, но при расчете значений СЧ по всему этому ряду можно оценить разброс значений СЧ. Значение СО для представленного набора точек составляет 0.5 cm^{-1} . Для каждой пары значений частоты и наблюдаемой ширины линии можно по формуле (9) определить и значение однородной ширины линии. Она составляет 105.0 cm^{-1} при СО 4.6 cm^{-1} . Подобную процедуру можно проделать и для степени неоднородности при одинаковой для всего набора СЧ. В этом случае среднее значение величины K составляет 1.65 при СО 0.03, что составляет 1.85%, т.е. среднеквадратичный разброс действительно невелик.

На основании этого можно достаточно уверенно считать, что экспериментальная совокупность данных для ВЧ колебания водного раствора перекиси водорода вполне удовлетворительно описывается моделью набора осцилляторов с неоднородной шириной линии, для которых выполняются следующие условия. Собственные частоты осцилляторов не зависят от наблюдаемых ширин, отношение наблюдаемых ширин к однородной ширине постоянно (не изменяется при изменении наблюдаемой ширины), изменения наблюдаемой ширины вызываются в основном в силу каких-то причин изменением затухания осцилляторов. Точки для такой модели в координатах квадрат наблюдаемой ширины — квадрат наблюдаемой частоты должны лежать на прямой линии. Для выяснения причин наблюдаемого отклонения точек от аппроксимирующей прямой требуются специальные исследования. Полученные числа являются средними значениями параметров для данной совокупности экспериментальных точек.

Та же процедура была проделана для линии 50 cm^{-1} (рис. 4). Коэффициент K для перекиси составляет 2.91. Значение собственной частоты составляет 51.3 cm^{-1} с СО при постоянной степени неоднородности 1.3 cm^{-1} , что неплохо совпадает с известным значением 50 cm^{-1} для воды [12]. При одинаковой для всего набора СЧ среднее значение величины K составляет 2.94 при СО 0.27, что составляет 9.3% от среднего значения. Среднее значение однородной ширины линии, связанное с затуханием

ханием, составляет 36.0 см^{-1} при $\text{СО } 2.4 \text{ см}^{-1}$. Степень неоднородности для НЧ колебания в перекиси больше, чем для ВЧ колебания.

Были проведены 2 серии записи спектров запаянной в ампулу воды для инъекций. Полученные точки приведены на рис. 3, 4. Они были обработаны по этой же методике (таблица). Из приведенных в подписях к рисункам уравнений аппроксимирующих прямых видно, что и в перекиси, и в воде для каждого из колебаний совпадают свободные члены этих прямых, аппроксимирующих зависимости наблюдаемых частот, со свободными членами соответствующих аппроксимирующих прямых для вычисленных СЧ. Среднее значение соответствующей СЧ, вычисленное по полученным данным для каждого из спектров, также хорошо совпадает с корнем из свободного члена соответствующей аппроксимирующей прямой. Из рис. 3 и таблицы видно, что данные для ВЧ колебания воды близки к данным по перекиси. Наклон, который определяет степень неоднородности, практически совпадает: 1.67 для воды и 1.65 для перекиси. Для воды и наблюдаемые частоты и СЧ идут выше соответствующих частот в перекиси. Значение СЧ для воды составляет 184.6 см^{-1} (с $\text{СО } 0.4 \text{ см}^{-1}$ при постоянной степени неоднородности). При одинаковой для всего набора СЧ среднее значение величины K составляет 1.67 при $\text{СО } 0.02$, что составляет 1.3% от среднего значения. Разброс по ширине для перекиси существенно больше, чем для воды. Соответственно и для частот он также больше: СО наблюдаемых частот для воды составляет 0.65 см^{-1} , а для перекиси — 1.55 см^{-1} . Отметим, что СЧ ВЧ колебания для воды на 1.2 см^{-1} больше, чем известные данные для ИК поглощения [12], при $\text{СО } 0.4 \text{ см}^{-1}$, а для перекиси СЧ ВЧ колебания практически совпадают со значением частоты ИК поглощения для воды.

Область ширин для ВЧ колебаний воды значительно меньше области ширин, занимаемой перекисью, и полностью лежит внутри последней. Это же относится и к соответствующим областям наблюдаемых частот. Средние значения СЧ для воды и перекиси различаются незначительно — на 1 см^{-1} . При этом СО для значений СЧ в воде 0.4 см^{-1} , а для перекиси 0.5 см^{-1} , т.е. отклонение точек от аппроксимирующих прямых для верхней пары зависимостей сравнительно невелико. В целом расположение точек таково, что с большой вероятностью можно полагать, что они принадлежат к семействам с очень близкими параметрами. Однородная ширина составляет 102.1 см^{-1} для воды при $\text{СО } 1.9 \text{ см}^{-1}$ и 105 см^{-1} со значительно большим $\text{СО } 4.6 \text{ см}^{-1}$ для перекиси. Таким образом однородные ширины ВЧ колебания перекиси и воды практически мало различимы.

Для НЧ колебаний картина иная (рис. 4). Здесь точки воды тоже концентрируются около общей аппроксимирующей прямой. Значительно отстоит лишь одна точка. Здесь заметно больше степень неоднородности: коэффициент K равен 4.39. Значение СЧ составляет 49.9 см^{-1} при $\text{СО } 0.3 \text{ см}^{-1}$, что составляет 0.7% от среднего значения, при одинаковой степени неоднородности. При

одинаковой для всего набора СЧ среднее значение K составляет 4.35 при $\text{СО } 0.35 \text{ см}^{-1}$, что составляет 8.1% от среднего значения.

Для перекиси мы также строили общую для всех точек аппроксимирующую прямую, но здесь отклонение точек от аппроксимирующей прямой значительно больше. По характеру расположения точек складывается впечатление, что они принадлежат различным семействам с заметно различающимися параметрами аппроксимирующей прямой (СЧ и, возможно, степенью неоднородности K). Возможно, одной из причин этого является то, что здесь смешаны точки для достаточно большого диапазона концентраций. Для выяснения этого вопроса требуются более подробные исследования. Здесь также область наблюдаемых ширин для воды значительно меньше области ширин перекиси. Наклон прямой значительно меньше, чем для ВЧ колебаний перекиси, и больше наклона для НЧ колебания воды. Однородная ширина составляет 22 см^{-1} для воды при $\text{СО } 0.7 \text{ см}^{-1}$ и 36 см^{-1} также с большим $\text{СО } 2.4 \text{ см}^{-1}$ для перекиси. Наблюдаемые частоты для перекиси лежат ниже, чем для воды.

Время затухания τ амплитуды колебаний до уровня 0.5 обратно пропорционально параметру δ и дается выражением

$$\tau = (\ln 2) / (\pi c \gamma). \quad (12)$$

Однородные ширины воды и перекиси значимо различаются: в перекиси однородная ширина НЧ линии в 1.5 раза больше, чем в воде. Также различаются и времена релаксации.

Рассматриваемые колебания активны как в ИК поглощении, так и в КР. Следует отметить, что во многих случаях линии, активные в КР, не активны в ИК поглощении. Рассмотренный здесь эффект дает метод уточнения значения СЧ колебаний, полученных из спектров КР, в том числе и не активных в ИК поглощении.

Выводы

1. Изучены спектры ДВ межмолекулярных колебаний, полученные из низкочастотных спектров КР, в воде и в слабых водных растворах перекиси водорода. Проведена аналогия между обнаруженной ранее линейной взаимозависимостью положения максимума частоты и наблюдаемой ширины полос спектра ДВ и зависимостью частоты свободных затухающих колебаний осциллятора от величины затухания при постоянной СЧ. Сделано предположение, что спектр ДВ пропорционален спектру мощности свободных затухающих колебаний соответствующего осциллятора.

2. Для согласования параметров спектров, полученных в эксперименте, с развитыми в работе представлениями требуется принять предположение о наличии неоднородного уширения спектральных полос.

3. Из зависимостей квадрата положения максимума наблюдаемой частоты от квадрата наблюдаемой ширины

полосы для соответствующего колебания определены степень неоднородности спектральной полосы, СЧ, однородная спектральная ширина и время релаксации свободных затухающих межмолекулярных колебаний. Полученные таким образом СЧ обоих (НЧ и ВЧ) колебаний для воды и для раствора перекиси практически совпадают с известными максимумами линий ИК поглощения.

4. Полученные в этих представлениях средние значения степени неоднородности, однородной ширины линии и времени затухания для ВЧ колебания воды и раствора перекиси водорода практически совпали. Для НЧ колебания степень неоднородности значительно больше, чем для ВЧ колебания, причем для воды она больше, чем для раствора перекиси, соответственно и однородная ширина для воды меньше, чем для раствора перекиси. По этой же причине и время затухания для НЧ колебания значительно больше, чем для ВЧ колебания, причем для воды оно больше, чем для раствора перекиси.

Список литературы

- [1] Маленков Г.Г. // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. 5.
- [2] Ландсберг Г.С. // Успехи химии. 1932. Т. 1. № 4. С. 464.
- [3] Lishchuk S.V., Malomuzh N.P., Makhlaichuk P.V. // Phys. Lett. A. 2011. V. 375. P. 2656.
- [4] Makhlaichuk P.V., Malomuzh N.P., Zhiganiuk I.V. // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. P. 113.
- [5] Kraiski A.V., Mel'nik N.N. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2005. V. 32. N 12. P. 21. Крайский А.В., Мельник Н.Н. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2005. № 12. С. 26.
- [6] Kraiski A.V., Mel'nik N.N. // Biophysics. 2012. V. 57. P. 750. Крайский А.В., Мельник Н.Н. // Биофизика. 2012. Т. 57. В. 6. С. 965. doi 10.1134/S0006350912060073
- [7] Крайский А.В., Мельник Н.Н. // В сб. „Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований: Коллективная монография“ / Под ред. Горелика В.С. М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 2008. С. 339–351.
- [8] Walrafen G.E., Chu Y.C., Carlon H.R. // In: Proton transfer in hydrogen-bonded systems / Ed. By Bountis T. N.Y.: Plenum Press, 1992.
- [9] Yuko Ato, Yasunori Tominaga // Physica A. 2000. V. 276. P. 401.
- [10] Kraiski A.V., Mel'nik N.N. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2006. V. 33. N 1. P. 30. Крайский А.В., Мельник Н.Н. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2006. № 1. С. 42.
- [11] Kraiski A.V., Mel'nik N.N. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2006. N 1. P. 34. Крайский А.В., Мельник Н.Н. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2006. Т. 33. N 1. С. 49.
- [12] Martin Chaplin. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html> Water Absorption Spectrum, in <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html> Water Structure and Science
- [13] Perova T.S., Christensen D.H., Nielsen O., Faurskov // Vibr. Spectrosc. 1997. V. 15. P. 61.