

УДК 536.375:543.3:543.42

А.В.Крайский, Н.Н.Мельник.

*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН,
Москва, Ленинский пр. 53.
E-mail: kraiski@sci.lebedev.ru*

ПРОЯВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ И СПЕКТРАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ, НАБЛЮДАЕМЫЕ ПО НИЗКОЧАСТОТНЫМ СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СЛАБЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И В ВОДЕ

АННОТАЦИЯ

В докладе представлены результаты исследования НЧ спектров комбинационного рассеяния межмолекулярных колебаний воды и слабых водных растворов перекиси водорода. Показано разложение спектра в этой области на четыре компонента, которое полностью описывается девятью параметрами, и для растворов перекиси водорода приведены концентрационные зависимости этих параметров. Обсуждаются различия между частотами ИК поглощения и комбинационного рассеяния одних и тех же колебаний и взаимозависимости их частоты и ширины. Впервые для объяснения этих эффектов предложена модель свободных затухающих колебаний. С помощью этой модели показано, что наблюдаемые линии неоднородно уширены. Из спектров комбинационного рассеяния были определены частоты ИК поглощения и значения естественных ширин линий межмолекулярных колебаний.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ, ВОДА, РАСТВОР ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СЕТКИ СВЯЗЕЙ, НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ, ВРЕМЯ ЗАТУХАНИЯ СВОБОДНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Молекулы воды в конденсированном состоянии связаны друг с другом водородной связью, которая образует трехмерную водородную сетку (см., например, [1]). В жидком состоянии время жизни связей ограничено – связи не существуют постоянно, они рвутся и образуются новые. Это обеспечивает воде текучесть. Поэтому вполне понятно, что гидродинамические свойства определяются свойствами водородной связи.

Комбинационное рассеяние (КР) света – мощный и один из старейших методов исследования молекулярных связей. На это обратил внимание еще академик Г.С. Ландсберг в 1932 г. [2], через 4 года после открытия КР. Спектр низких частот (НЧ) КР (до нескольких сот см^{-1}) позволяет определять динамические свойства межмолекулярных связей. Некоторым важным особенностям НЧ КР воды и слабых растворов перекиси водорода и посвящен настоящий доклад. Одним из достоинств КР является то, что ему в условиях одной установки при одних и тех же источнике и приемнике видимого света в образце макроскопических размеров по всем трем измерениям доступен широкий диапазон частот межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний от единиц до тысяч см^{-1} . Суть метода состоит в том, что монохроматический свет, как правило, когерентный, проходит через

вещество, модулируется внутренними колебаниями поляризуемости вещества, рассеивается, далее анализируется спектральным прибором в видимом диапазоне, и по наблюдаемым частотным сдвигам и другим признакам делается заключение о внутреннем строении вещества.

В свободной молекуле воды длина связи О-Н 0.0957 нм, угол Н-О-Н 104°.5. Спектр жидкой воды показан на рис. 1. У молекулы 3 собственных колебания: 2 валентных, расположенных в полосе 3200 – 3600 см⁻¹, когда протоны движутся в фазе или противофазе по линии, соединяющих их с ионом кислорода, и в области 1600 – 1700 см⁻¹ находится деформационное колебание с положением максимума около 1640 см⁻¹, когда протоны в плоскости молекулы колеблются друг по отношению к другу. Весь спектр нормировался на значение интенсивности в полосе валентных колебаний на частоте 3400 см⁻¹, которой приписывалось значение 10000. В конденсированных фазах каждая молекула образует 4 водородные связи: 2 – как донор протонов и 2 – как акцептор протонов. С ними она образует тетраэдрическую структуру, в центре которой находится. Колебания этих связей и наблюдаются в низкочастотных спектрах. Средняя длина связей в кристаллических модификациях льда и кристаллогидратах ~0.28 нм. В области НЧ (0 – 350 см⁻¹) лежит полоса межмолекулярных колебаний.

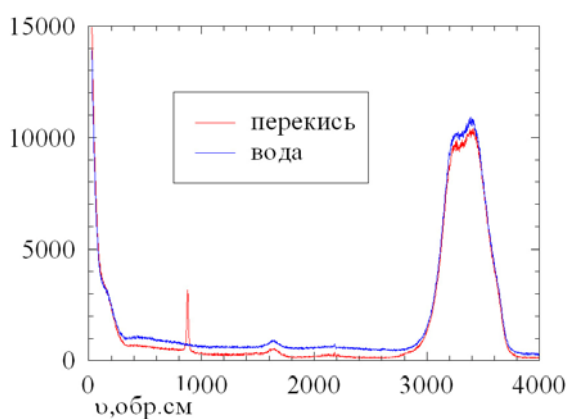


Рис.1. Спектр воды и перекиси водорода

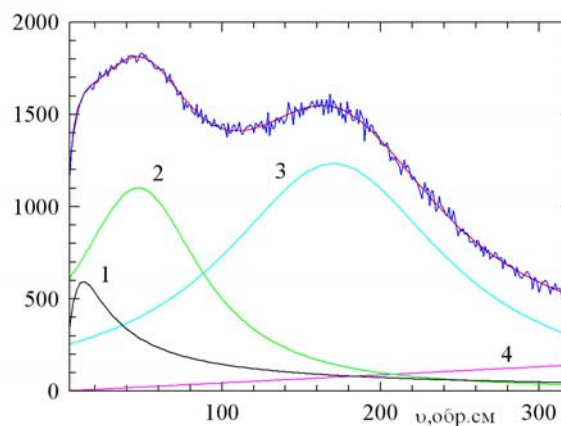


Рис.2. НЧ спектр ДВ воды и его разложение на компоненты: релаксационный член (1), НЧ (2) и ВЧ (3) лоренцианы, фон (4)

Молекула перекиси состоит из иона O_2^{++} , а с каждым ионом кислорода соединяется почти под прямым углом к оси иона O_2^{++} протон. Протоны лежат в разных плоскостях, угол между которыми 120°. Спектр ее показан на рис.1. По интенсивности характеристической линии колебаний иона O_2^{++} с частотой 1775 см⁻¹ проводился контроль концентрации перекиси в растворе от 3% до 0,04%, в которой она оказалась с хорошей точностью линейной.

В [3, 4] описана методика работы со спектром ДВ χ'' . В рамках этой модели 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 см⁻¹, T – температура, $(\nu_i - \nu)^{-4}$ – рэлеевский множитель. В спектре динамической восприимчивости в области НЧ (рис.2) наблюдаются два характерных горба и в низкочастотной части низкочастотного горба – характерный излом. Высокочастотный (ВЧ) горб связан с движением молекул воды вдоль межмолекулярной связи, низкочастотный (НЧ) – с изгибным движением этих молекул, излом – с медленным хаотическим поворотным

движением молекулы [4]. Широко применяется представление этих горбов в виде лоренцевского контура. Аппроксимирующую функцию мы записывали в виде [3]

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

Она содержит набор 9 подгоночных параметров $I_r, \delta\nu_r, I_{low}, \nu_{low}, \delta\nu_{low}, I_h, \nu_h, \delta\nu_h, I_c$. В этом выражении 2-е и 3-е слагаемые – соответственно, низкочастотный (около 50 см^{-1}) и высокочастотный (около 180 см^{-1}) лоренцианы, характеризующиеся интенсивностью, положением максимума и шириной; последнее слагаемое связано с постоянным фоном в спектре, которое после произведенной Бозе-коррекции по формуле (1) преобразуется в пропорциональную зависимость; первое слагаемое связано с хаотическим поворотным движением молекулы в поле своих соседей [3 – 4]. Эти спектральные параметры определялись подгонкой по методу наименьших квадратов кривой, вычисляемой по формуле (2) к спектру ДВ (пример приведен на рис. 2).

Был исследован ряд образцов воды. Точность измерения большинства базовых параметров для запаянной в ампулу воды для инъекций составила 1 – 4%, кроме интенсивности фона (относительная точность до 10%). Для частот лоренцианов относительная точность составляла около 0,1 %.

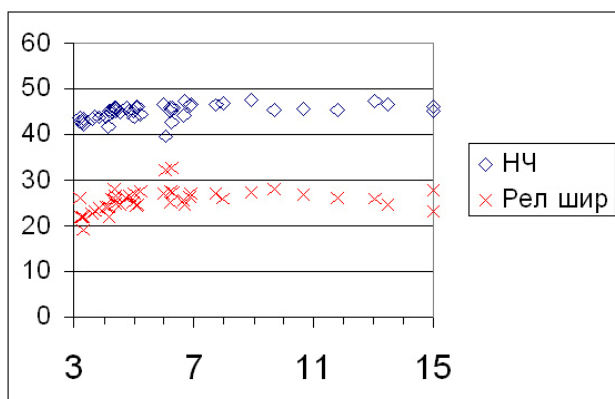


Рис. 3. Зависимость положения максимума НЧ лоренциана и релаксационной ширины от среднего расстояния между молекулами перекиси водорода

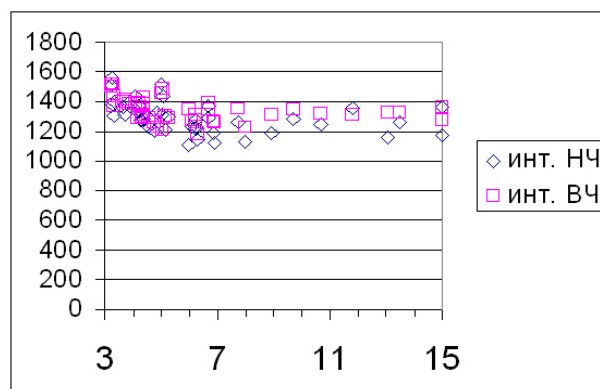


Рис. 4. Зависимость интенсивности НЧ и ВЧ лоренцианов от среднего расстояния между молекулами перекиси водорода

Измерения перекиси водорода проводились в растворах, приготовленных из медицинской 3% перекиси водорода и дистиллята воды. Мы рассматривали зависимость от среднего числа молекул растворителя между молекулами примеси $N_{лин}$ ($N_{лин}-1$ фактически есть число молекул растворителя разделяющих молекулы растворенного вещества) [5, 4].

Были проведены три серии измерений на трех различных исходных растворах [5]. На рис. 3 показано поведение интенсивностей всех компонент от $N_{лин}$. Видно, что обе зависимости заметно возрастают к $N_{лин} = 5-6$. Измерения проводились в диапазоне объемных концентраций $C_{обь}$ от 3% до 0,04%, что соответствует $N_{лин}$ от 3,22 до 13,5 соответственно. Т.о. среднее расстояние между молекулами перекиси в исследуемом интервале концентраций изменялось в 4 раза, и соседние молекулы перекиси в наиболее разбавленном растворе разделялись 12,5 молекулами воды. На рис.4 показаны зависимости интенсивностей обоих лоренцианов. Они убывают с увеличением $N_{лин}$ до того же значения $N_{лин} = 5-6$. Остальные параметры ведут себя аналогично, т.е. на зависимостях всех параметров от среднего расстояния между молекулами перекиси в растворе, выраженного в средних расстояниях между молекулами воды (0,31 нм), изменения заметны до расстояний не превышающих 5 – 6, что соответствует значениям 1,5 – 1,8 нм. Кажется вполне естественным предположение, что это связано с наличием вокруг молекулы перекиси

водорода на некотором расстоянии искаженной структуры межмолекулярных связей молекул воды вследствие различных силовых констант и геометрии молекул перекиси и воды.

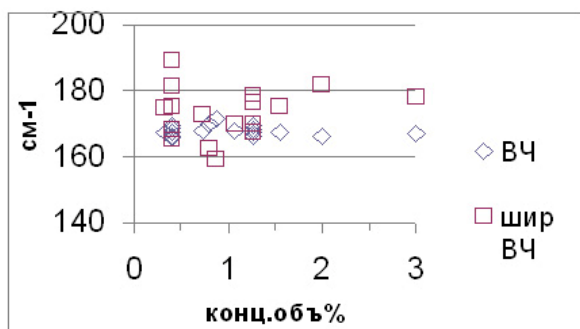


Рис. 5. Зависимость положения максимума ВЧ лоренциана и ширины от объемной концентрации перекиси водорода

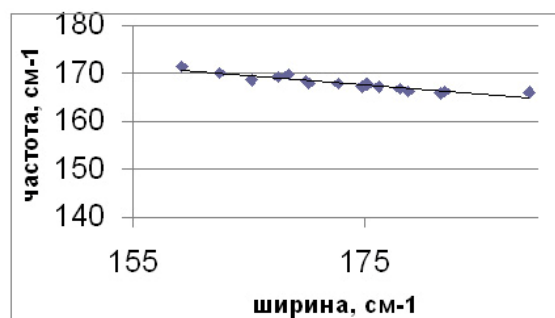


Рис. 6. Зависимость положения максимума ВЧ лоренциана от его ширины в перекиси водорода

На рис. 5 показаны зависимости положения максимума и ширины ВЧ лоренциана от объемной концентрации перекиси. Измерения проводились в нескольких сериях в диапазоне концентраций 0,4 – 3%. Хотя определенная зависимость частотных параметров от среднего расстояния между молекулами примеси и наблюдается, но они сильно зашумлены. Однако, в координатах частота – ширина те же точки выстраиваются с гораздо меньшим разбросом [6, 4] (рис. 6). Результатом является то, что 1) эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией, 2) угловой коэффициент отрицателен и составляет $-0,19$, 3) дисперсия отклонения от линейной аппроксимирующей прямой уменьшается в 2,8 раза по сравнению с дисперсией 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.

Кроме того, 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 $44,5 \text{ см}^{-1}$ с дисперсией $1,8 \text{ см}^{-1}$ для НЧ компоненты и $167,9 \text{ см}^{-1}$ с дисперсией $1,5 \text{ см}^{-1}$ для ВЧ. Для ИК поглощения по данным, приведенным в [7], эти величины составляют соответственно 50 см^{-1} и $183,4 \text{ см}^{-1}$. Расхождение существенно выходит за ошибки эксперимента. Этот вопрос в литературе не обсуждается.

Подобное поведение частоты при увеличении затухания характерно для поведения частоты свободных колебаний возбужденного осциллятора. Его движение при возбуждении мгновенным сообщением ему в состоянии равновесия импульса описывается выражением

$$x(t) = A \exp(-\delta' t) \sin(\omega'_{fr} t), \quad (3)$$

где ω' – частота свободных колебаний, δ' – затухание. Собственная частота колебаний ω'_0 , затухание и частота свободных колебаний при этом связаны соотношением

$$\omega_0'^2 = \omega_{fr}'^2 + \delta'^2.$$

Переходя к волновым числам, имеем

$$v_0'^2 = v_{fr}'^2 + \delta'^2. \quad (4)$$

Т.о. в координатах $\delta - \nu$ при неизменном ν_0 и при изменении затухания возможные значения частот свободных колебаний находятся на окружности радиуса ν_0 . Однако, максимум в спектре мощности колебаний лежит на меньшей частоте ν_m , определяемой выражением, похожим на (4)

$$\nu_0^2 = \nu_m^2 + 2\delta^2. \quad (5)$$

Положим

$$\gamma = 2\delta, \quad (6)$$

где γ связана с шириной спектра движения (3).

В координатах δ, ν_m при неизменном ν_0 и при изменении затухания возможные значения частот свободных колебаний будут вытянуты по оси частот в $\sqrt{2}$ раз, т.е. будут находиться на эллипсе.

Следует отметить, что при этом максимальное значение мощности, отбираемой от вынуждающей гармонической силы осциллятором, находится на собственной частоте ν_0 . Эта частота и наблюдается в спектрах ИК поглощения. В некоторой малой области изменения частота свободных колебаний линейно уменьшается с увеличением затухания и всегда меньше частоты собственных колебаний осциллятора. Это очень похоже на поведение нижней зависимости на рис. 7.

Связь квадрата наблюдаемой частоты с квадратом наблюдаемой ширины должна носить линейный характер. Экспериментальная зависимость в этих координатах показана на рис.8 и вполне удовлетворительно описывается прямой линией.

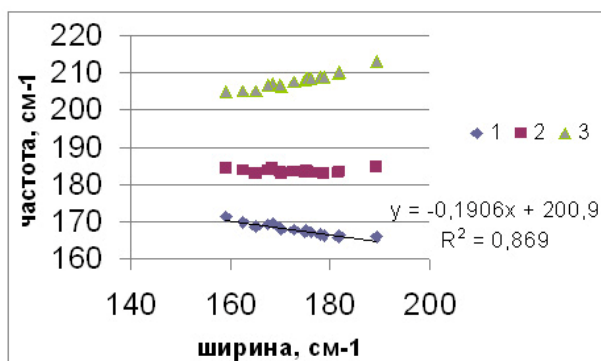


Рис. 7. Связь между частотой и шириной ВЧ колебания для перекиси водорода -1, расчет частоты по выражению (5) – 3, расчет собственной частоты по выражению (8)

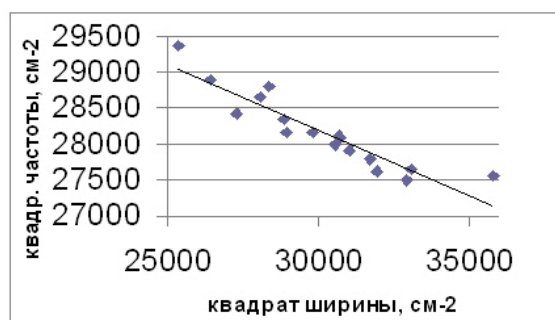


Рис. 8. Связь между квадратами частоты и ширины ВЧ колебания для перекиси водорода

В предположении, что наблюдаемый в спектре ДВ частотный максимум – есть частота максимума спектра мощности свободных колебаний осциллятора, а ширина линии – связана с величиной его затухания, по выражению (5) при известных значениях частоты и ширины можно определить частоту собственных колебаний осциллятора. Верхняя совокупность точек на рис. 7 показывает зависимость вычисленной по выражению (5) величины, когда в качестве значения δ берется полуширина наблюдаемого контура линии ДВ. Все значения лежат существенно выше ($205 - 215 \text{ см}^{-1}$), чем положение максимума линии инфракрасного поглощения ($183,4 \text{ см}^{-1}$), и вряд ли имеют отношение к действительности.

Примем во внимание, что вокруг молекулы примеси (перекиси водорода) образуется слой воды радиусом в 2,5 – 3 молекулы воды с искаженными связями. Вследствие этого 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 различных групп осцилляторов. Это представляется достаточно очевидным, поскольку молекулы перекиси также участвуют в водородной связи, геометрия же ее и молекулы воды различны. На основании совокупности вышеизложенного сделаем предположение, что собственная частота всех осцилляторов, относящихся к какой-либо группе, составляющей большинство связей, и, вследствие этого формирующих наблюдаемый максимум в спектре, при изменении затухания не изменяется, что может осуществляться при неизменности массы и силовых констант, и изменяющейся диссипации.

Предполагая, что отношение ширины линии КР, обозначенной Γ , к ширине спектральной линии свободных колебаний осциллятора, определяемой затуханием, составляет величину k , имеем

$$\Gamma = k \gamma. \quad (7)$$

Величину γ , определенную в выражении (6), будем называть естественной шириной. В этом случае выражение (5) принимает вид

$$v_0^2 = v_m^2 + \frac{\Gamma^2}{2k^2}, \quad (8)$$

т.е. в координатах v_m^2, Γ^2 зависимость (7) должна выглядеть на небольшом участке изменения ширин как прямая линия (рис. 8). В предположении постоянства независимости резонансных частот от затухания мы получаем выражение для определения коэффициента k (отношение неоднородного уширения к однородному, т.е. вызванному затуханием колебания вследствие диссипации):

$$k^2 = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_m^2}{\partial \Gamma^2} \right)^{-1}. \quad (9)$$

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

Полученное таким образом значение величины k составляет 1,65. Пересечение аппроксимирующей зависимости с осью частот при этом дает значение резонансной (собственной) частоты осциллятора, которое составляет $183,6 \text{ см}^{-1}$, которое очень хорошо соотносится с известными данными по ИК поглощению. Зная величину k , мы можем для каждой пары значений положения максимума и ширины определить по выражению (12) значение соответствующей резонансной частоты. Эта зависимость для экспериментальных точек, рассчитанная по (7) показана на рис.7 (кривая 2). Естественно, что среднее резонансной частоты будет тем же, но по этому ряду позволяет оценить точность определения собственной частоты. Стандартное значение ошибки составляет $0,5 \text{ см}^{-1}$. Для каждой пары значений частоты и наблюдаемой ширины линии можно определить и значение естественной ширины линии. Она составляет $105,0 \text{ см}^{-1}$ со стандартной ошибкой $4,6 \text{ см}^{-1}$. На основании этого можно достаточно уверенно считать, что экспериментальная совокупность данных хорошо описывается моделью набора осцилляторов с неоднородной шириной линии, собственные частоты которых не зависят от наблюдаемых ширин, отношение наблюдаемых ширин к естественной ширине постоянно (не зависит от изменения ширины), изменения наблюдаемой ширины вызываются изменением затухания осцилляторов.

Та же процедура была проделана для линии 50 см^{-1} . Коэффициент k для нее составляет 2,91. Значение собственной частоты – $51,3 \text{ см}^{-1}$ с дисперсией $1,3 \text{ см}^{-1}$, что неплохо совпадает

с табличным значением 50 см^{-1} [7]. Среднее значение естественной ширины линии, связанное с затуханием, составляет $36,0 \text{ см}^{-1}$ с дисперсией $2,4 \text{ см}^{-1}$.

Были проведены 2 серии записи спектров запаянной в ампулы воды для инъекций. Они были обработаны по этой же методике (см. таблицу 1).

Время затухания τ амплитуды колебаний до уровня 0,5 обратно пропорциональна параметру δ и дается выражением

$$\tau = \frac{\ln 2}{\pi c \gamma} . \quad (10)$$

Собственная ВЧ в перекиси чуть выше, чем в воде, на уровне слегка превосходящем дисперсии. Естественные ширины этих линий и, следовательно, времена затухания в пределах дисперсии не различаются. Также в пределах дисперсий практически не различаются низкие частоты воды и перекиси. Естественные ширины же их значительно различаются: в перекиси естественная ширина НЧ линии в 1,5 раза шире, чем в воде. Так же различаются и времена. Это, видимо, свидетельствует о том, что изгибные межмолекулярные колебания заметно рассеиваются на примесных молекулах перекиси, в то время как для ВЧ колебаний, совершающихся вдоль линии водородной связи, увеличения рассеяния по сравнению с водой не происходят.

Таблица 1. Параметры межмолекулярных колебаний

	ИК (Chaplin) см^{-1}	КР собс см^{-1}	Дисп см^{-1}	Ширина см^{-1}	Дисп см^{-1}	КР набл.кол см^{-1}	КР св.кол. см^{-1}	время затух. пс
пер. НЧ		51,3	1,3	36	2,4	44,5	48,05	0,204
пер. ВЧ		183,6	0,5	105	4,6	167,9	173,3	0,070
вода НЧ	50	49,9	0,3	22	0,7	47,4	48,6	0,326
вода ВЧ	183,4	184,6	0,4	102,1	1,9	169,9	177,4	0,072

Т.о. в предположении неизменности собственной частоты всех осцилляторов из экспериментальной зависимости положения максимума спектральной линии высокочастотного колебания и сопоставления его с положением максимума поглощения ИК поглощения для воды следует вывод о том, что

наблюдаемые линии КР связаны со свободными затухающими межмолекулярными колебаниями;

линии КР НЧ колебаний неоднородно уширены;

эта неоднородность связана в значительной степени с изменением собственной частоты колебаний осциллятора и с изменением затухания;

в перекиси естественная ширина НЧ колебания значительно уширяется по сравнению с водой.

На основании этих данных и сделанных выше предположений можно получить значение собственных частот межмолекулярных колебаний, которые хорошо совпали с известными данными о спектрах ИК поглощения;

значение естественных ширин линий межмолекулярных колебаний, связанных с затуханием межмолекулярных колебаний и времена затухания;

значение частот свободных межмолекулярных колебаний

Параметры низкочастотных спектров важны для определения термодинамических параметров воды и водных растворов, в частности их теплоемкости [8 – 9]. Представляется также, что они могут играть важную роль и при рассмотрении других параметров жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. Пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах. www.biophys.ru/archive/congress2006/pro-p100.htm.
2. Ландсберг Г. С. Успехи химии, т. 1, № 4, 464 (33), 1932.
3. Крайский А.В., Мельник Н.Н. Краткие сообщения по физике ФИАН. М., 2005, №12, с.26-33.
4. Крайский А.В., Мельник Н.Н. В сб. «Комбинационное рассеяние - 80 лет исследований: Коллективная монография». Редактор – В.С.Горелик. - Москва: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 2008. -604с., с.339-351.
5. Крайский А.В., Мельник Н.Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, М., 2006, №1, с.42-48.
6. Крайский А.В., Мельник Н.Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, М., 2006, №1, с.49-52.
7. Martin Chaplin <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html> Water Absorption Spectrum, in <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html> Water Structure and Science
8. Lishchuk S.V., Malomuzh N.P., Makhlaichuk P.V. Contribution of H-bond vibrations to heat capacity of water. Phys.Lett.A – 375 (2011) 2656 – 2660.
9. Makhlaichuk P.V., Malomuzh N.P., Zhiganiuk I.V. Nature of hydrogen bond in water. Ukr.J.Phys. 2012, v.57. No2. pp.113-117

A.V. Kraiski, N.N. Melnik

*P.N.Lebedev Physical Institute RAS,
Moscow, Leninsky pr. 53.
E-mail: kraiski@sci.lebedev.ru*

MANIFESTATIONS OF SPATIAL AND SPECTRAL INHOMOGENEITIES OBSERVED IN THE LOW-FREQUENCY RAMAN SPECTRA OF A WEAK AQUEOUS SOLUTION OF HYDROGEN PEROXIDE AND OF WATER

In the report are presented the results of investigation of intermolecular oscillation in water and weak aqueous solutions of hydrogen peroxide by Raman scattering. It is demonstrated the decomposition of the spectrum in this area into four components, that is described fully by nine parameters. The concentration dependencies of these parameters are demonstrated for solutions of hydrogen peroxide. The difference between the frequencies of IR absorption and Raman scattering of the same vibrations is discussed and as well as interdependence of their frequency and width. For the first time it is proposed to apply the model of free oscillations to explain these effects. With using this model it was demonstrated that the observed lines are inhomogeneously broadened. From the Raman spectra the frequencies of the IR absorption and the values of natural line widths of intermolecular oscillations were determined.

RAMAN SCATTERING, WATER, HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION, THE SPATIAL HETEROGENEITY OF GRID CONNECTIONS, INHOMOGENEOUS BROADENING, THE DECAY TIME OF FREE INTERMOLECULAR VIBRATIONS