

Проблема пространственной и  
спектральной неоднородности в  
низкочастотных спектрах КРС водных  
растворов

А.В.Крайский, Н.Н.Мельник

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН

e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru

Ландсберг Г. С., Комбинационное рассеяние света и его значение для химических проблем, Успехи химии, т. 1, №4, 464 (33), 1932.

В своей статье Комбинационное рассеяние света и его значение для химических проблем, опубликованной в 1932 г. в журнале «Успехи химии», Г. С. Ландсберг наряду с вопросами, связанными с определением собственных колебаний и исследованием структуры молекул, также указывает на возможность применения комбинационного рассеяния света для исследования междумолекулярных взаимодействий. Он пишет, что при изменении агрегатного состояния обнаружилось некоторое уширение линий в конденсированных фазах, происходящее, вероятно, вследствие междумолекулярных взаимодействий. И далее: не исключена возможность применения описываемого метода (метода комбинационного рассеяния.— В. М.) к исследованию вопроса об ассоциации дипольных молекул.

*В. И. Малышев* ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ, УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК, 1957 г. Октябрь Т. LXIII, вып. 2, с.323-353

1936-40 гг. – аспирантура в МГУ,

Кандидатская диссертация «Исследование междумолекулярных сил методом комбинационного рассеяния света». 1940

*М.В. Волькенштейн*, РАМАН-ЭФФЕКТ И МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК, 1937 : Т. XVIII, вып. 2, с.153-202

**С точки зрения классической теории**

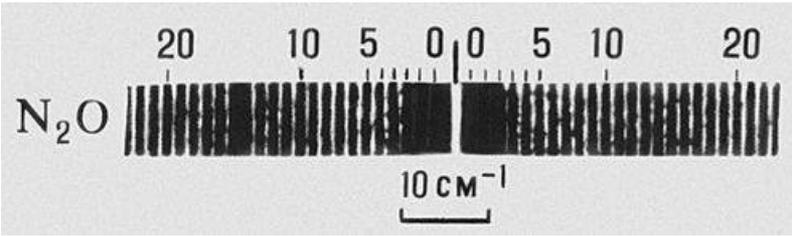
$\vec{P}$  — индуцированный световым полем дипольный момент

$\vec{P} = \alpha \vec{E}$        $\alpha$  - поляризуемость молекулы.

$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$       Если  $\alpha$  постоянна во времени, и частица изотропна то диполь будет излучать на той же частоте - рэлеевское рассеяние.

$q = q_0 \cos(2\pi\nu_1 t)$       Если молекула колеблется с частотой  $\nu_1$ , то смещение ядер -  $q$  (обобщённая координата)

$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \cdot q$       При малых  $\alpha$

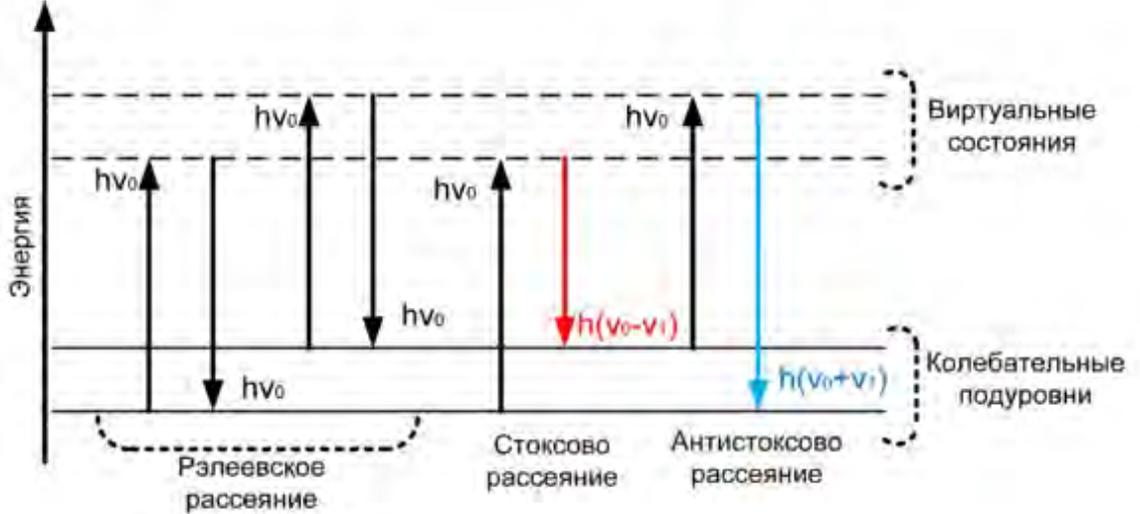


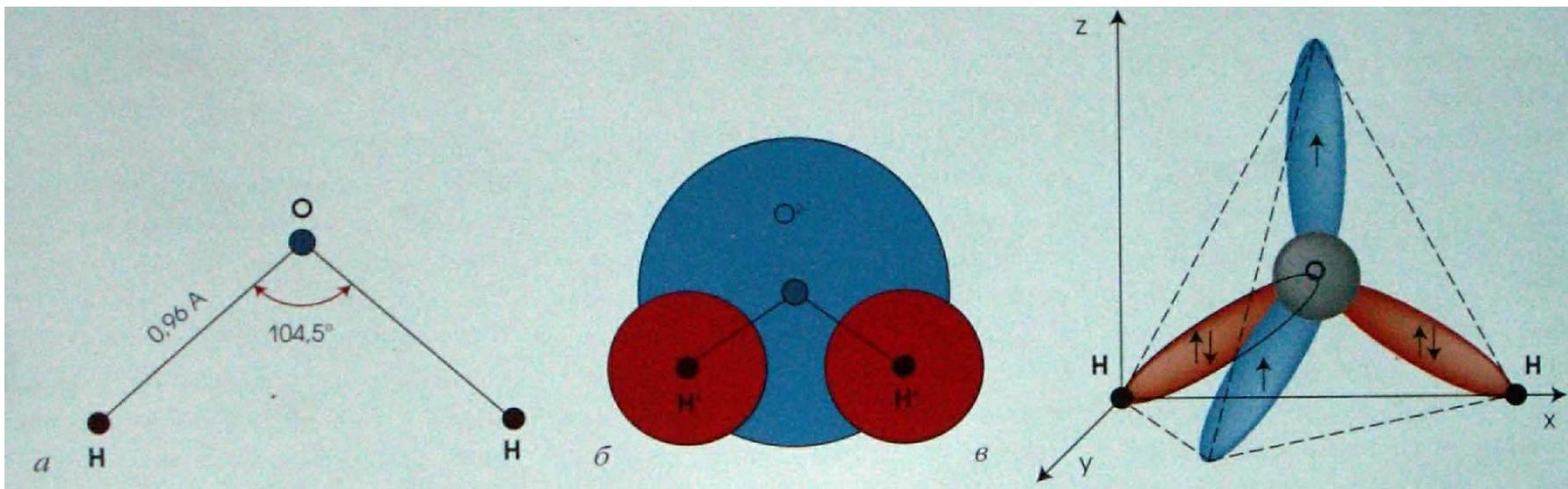
индуцированный дипольный момент:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_1 t) =$$

$$= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_1)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_1)t] \}$$

Первый член с частотой  $\nu_0$  - рэлеевское рассеяние, второй член - комбинационноерассеяне с частотами  $\nu_0 + \nu_1$  (антистоксово) и  $\nu_0 - \nu_1$  (стоксово).

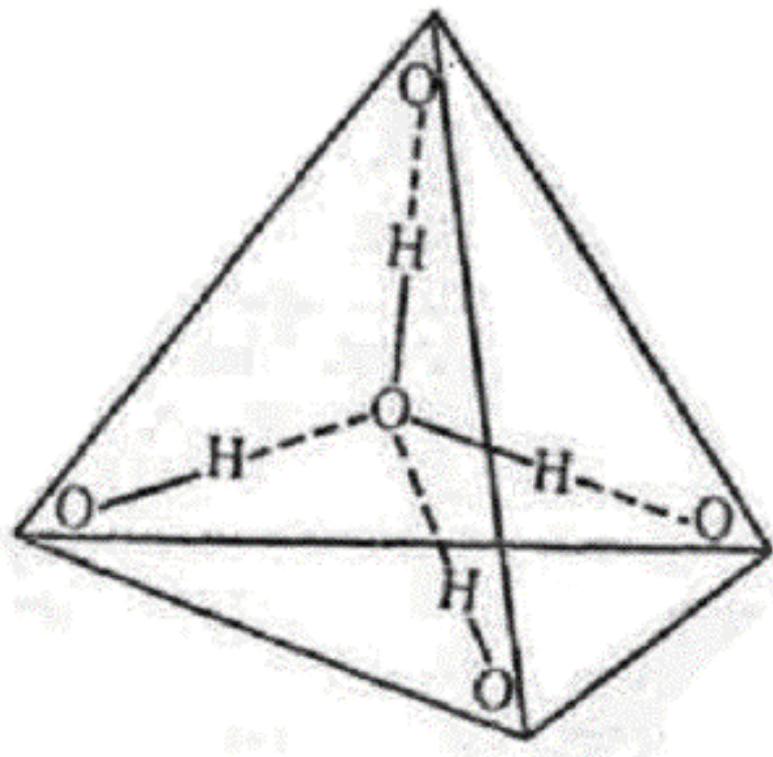




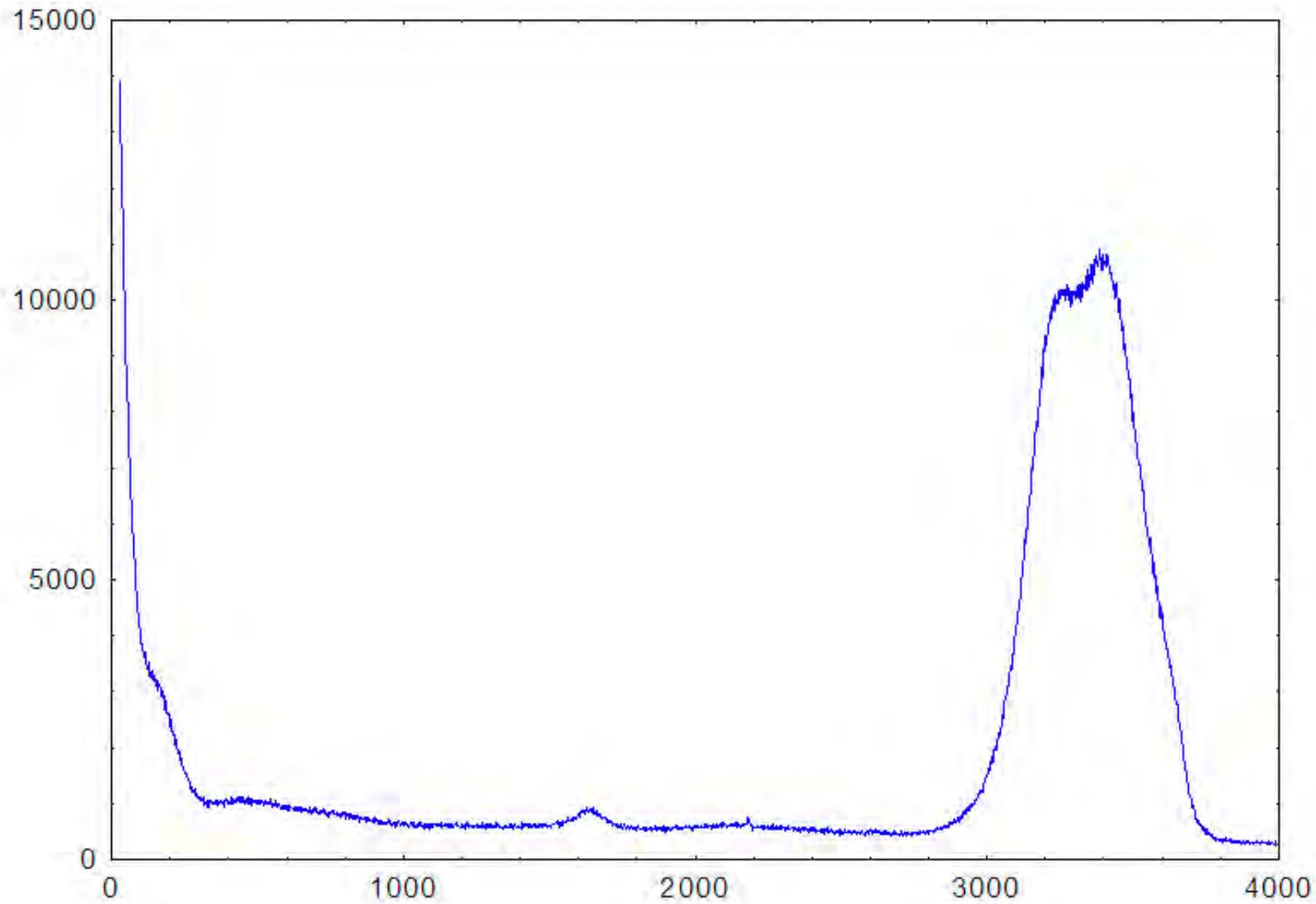
длина связи O-H 0,0957 нм; валентный угол H-O-H 104,5°

в конденсированных фазах каждая молекула образует 4 водородные связи: 2 - как донор протонов и 2 - как акцептор протонов

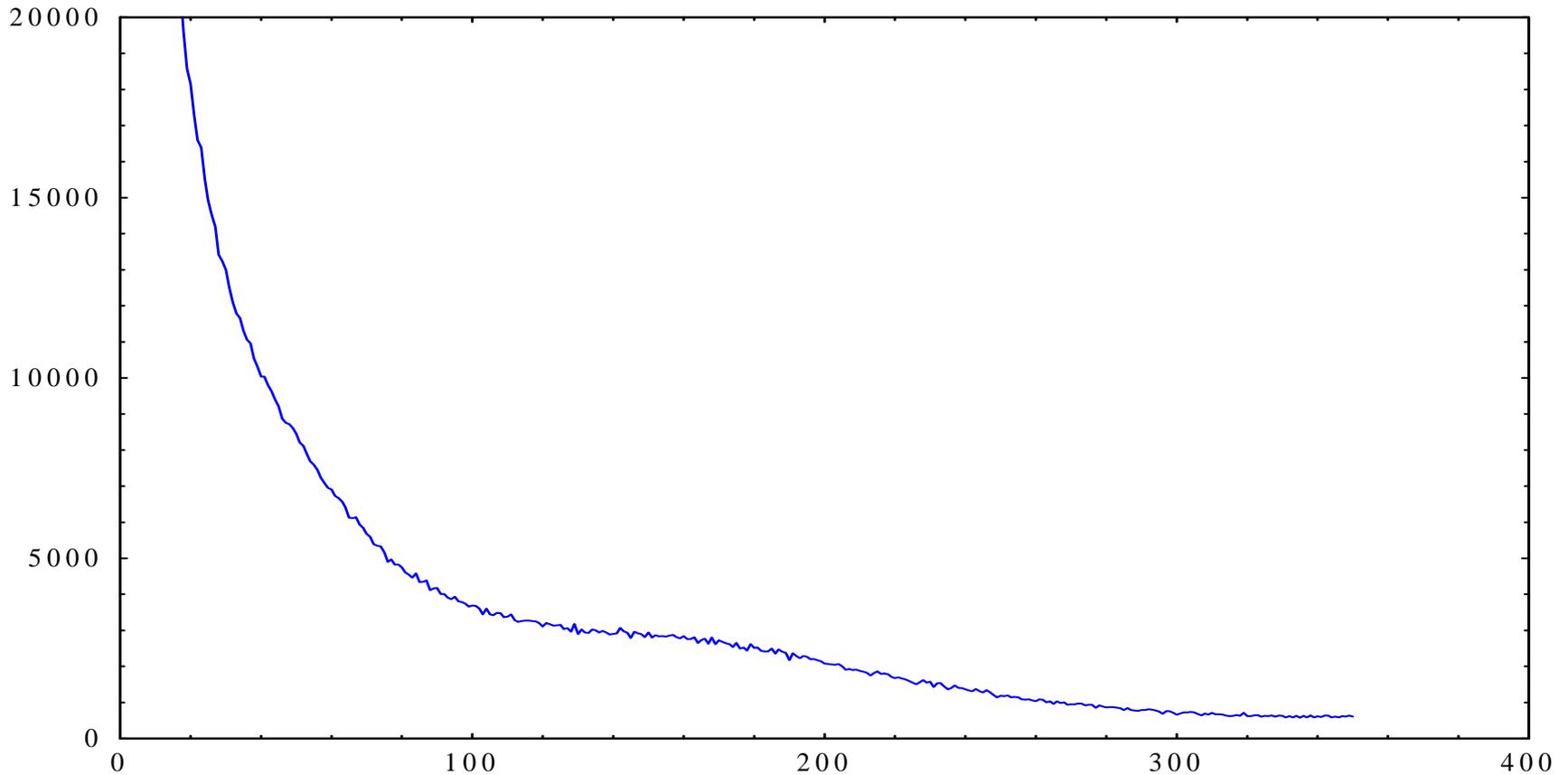
средняя длина связей в кристаллических модификациях льда и кристаллогидратах ~0,28 нм.



# Спектр комбинационного рассеяния света дистиллированной воды



## Низкочастотный спектр - до 350 см<sup>-1</sup>

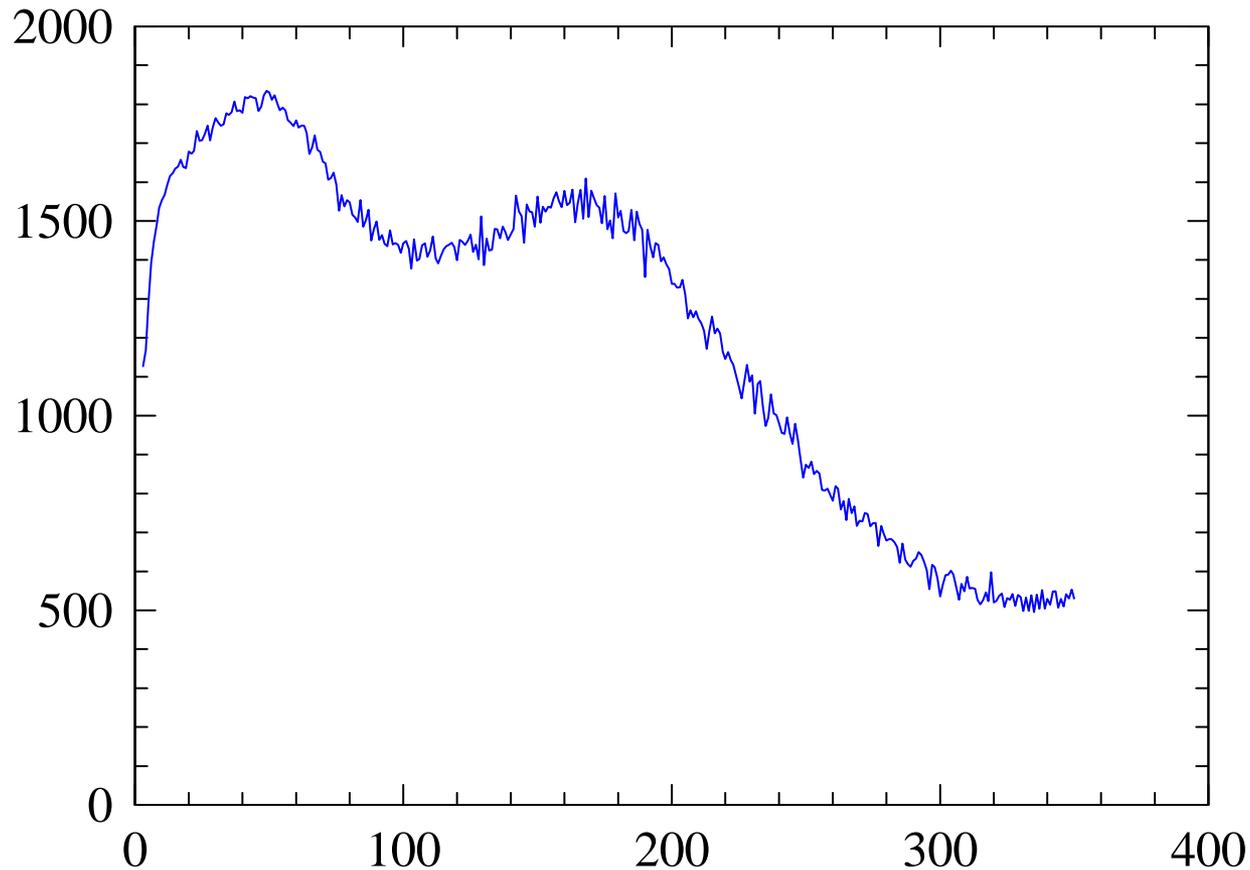


$$\chi''(\nu) = (\nu_i - \nu)^{-4} [n(\nu) + 1]^{-1} I(\nu)$$

$$n(\nu) = [\exp(hc\nu / kT) - 1]^{-1} \quad \text{Бозе-Эйнштейновский множитель}$$

$\nu_i$  – частота возбуждающего лазерного излучения в см<sup>-1</sup>,  
 $T$  – температура,  $(\nu_i - \nu)^{-4}$  – рэлеевский множитель

Спектр динамической восприимчивости  
(редуцированный спектр, R-преобразование)



180  $\text{cm}^{-1}$  – мода растяжения

50  $\text{cm}^{-1}$  – изгибная мода

G.E. Walrafen, M.R. Fisher, M.S. Hokmabadi, W.-H. Yang, J. Chem. Phys. 85 (1986) 6970.

G.W. Walrafen, J. Phys. Chem. 94 (1990) 2237.

G.E. Walrafen, Y.C. Chu, G.J. Piermarini, J. Phys. Chem. 100 (1996) 10 363.

G. E. Walrafen, Y. C. Chu, and H. R. Carlon\*

*Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Systems*

Edited by T. Bountis, Plenum Press, New York, 1992

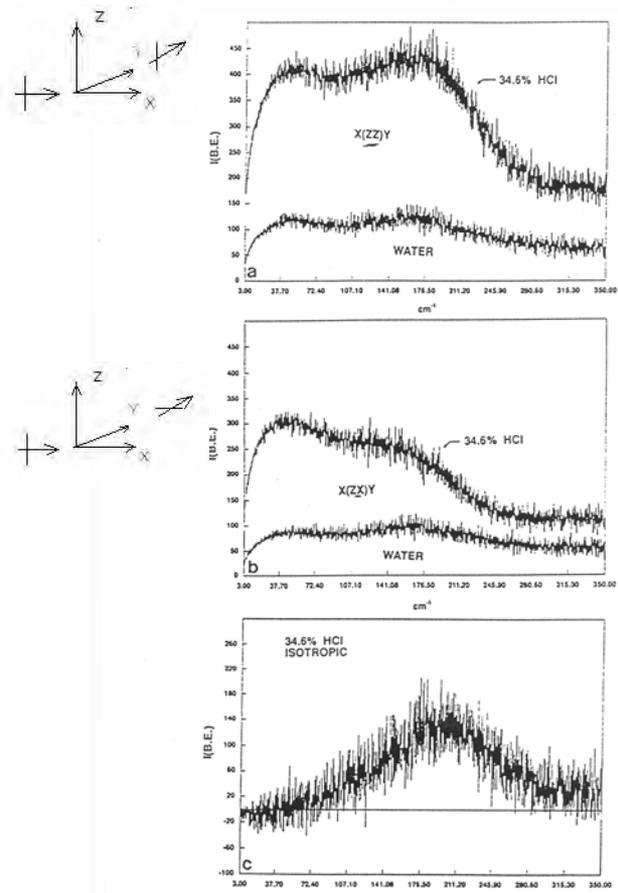


Figure 1. X(ZZ)Y, (a), top. X(ZX)Y, (b), middle. Isotropic, X(ZZ)Y - (4/3)X(ZX)Y, (c), bottom.

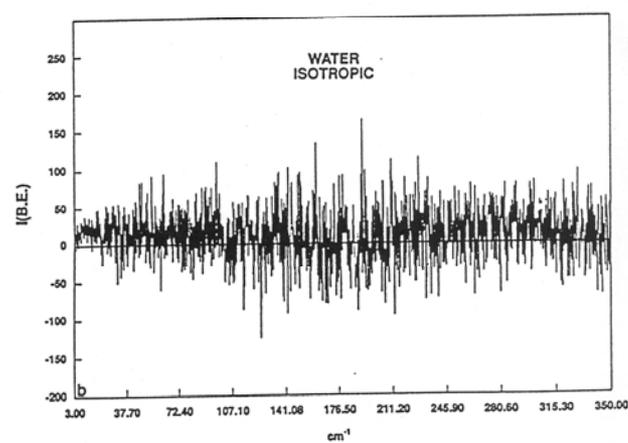
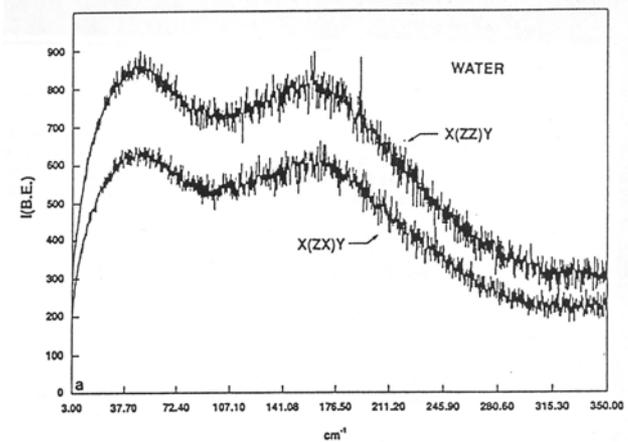


Figure 4. X(ZZ)Y, and (ZX)Y, (a), top. Isotropic, X(ZZ)Y - (4/3)X(ZX)Y, (b), bottom..

3 - 350  $\text{cm}^{-1}$   
 Стехиометрическое молярное отношение  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{HCl}]$  3.46, 3.83, 4.28.  
 Спектры поляризованный X(ZZ)Y 167  $\text{cm}^{-1}$   
 деполаризованный X(ZX)Y 155  $\text{cm}^{-1}$   
 изотропный X(ZZ)Y - 4/3X(ZX)Y 200  $\text{cm}^{-1}$   
 2 компоненты.  
 Для 4 соответствует  $\text{H}_9\text{O}_4^*$   
 Обе компоненты неоднородно уширены

Study of Aqueous Acetone Solution at Various Concentrations: Low-Frequency Raman and Molecular Dynamics Simulations

A. Idrissi,\* S. Longelin, and F. Sokolić

Aqueous Acetone Solution at Various Concentrations

Чистый ацетон  
вода

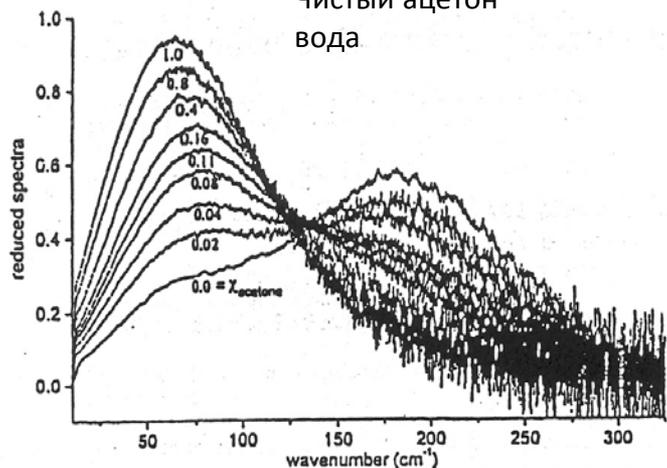


Figure 1. Reduced Raman spectra of aqueous acetone solutions as functions of the mole fraction of acetone ( $\chi_{\text{acetone}}$ ).

6006 *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, No. 25, 2001

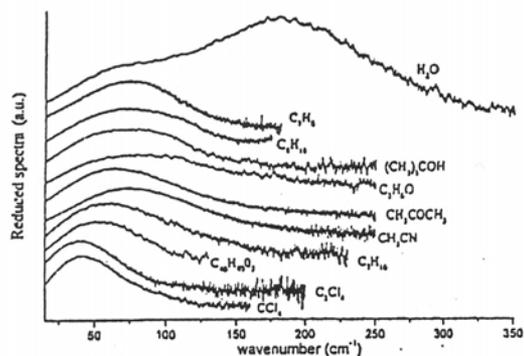


Figure 3. Low-frequency reduced Raman spectra of different liquids.

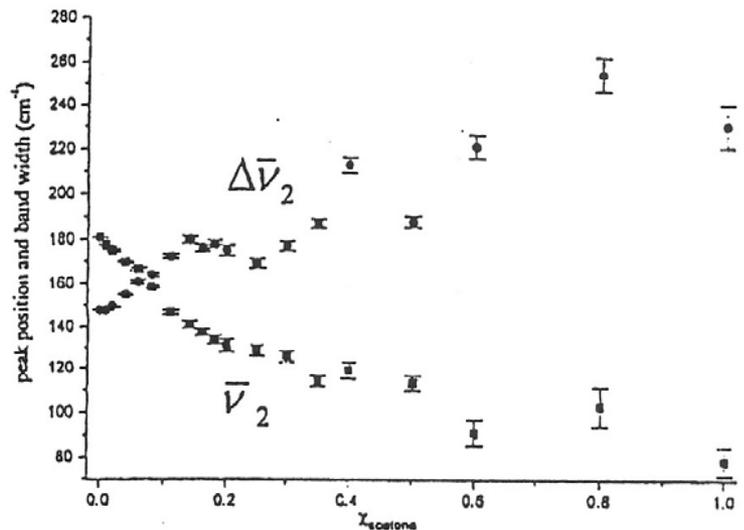
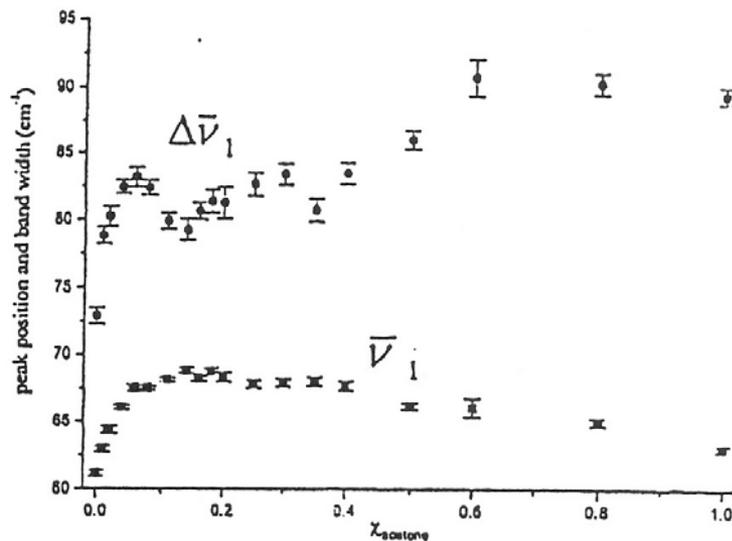


Figure 5. (a) Position of the translational peak  $\bar{\nu}_1$  and its width  $\Delta\bar{\nu}_1$  and its dependence on the mole fractions of acetone. (b) Mole fraction of acetone dependence of the band  $\bar{\nu}_2$  and its width  $\Delta\bar{\nu}_2$  associated to intermolecular interactions (hydrogen bond...).

На основе гипотезы – трансляционная динамика воды определяется в основном низкочастотным спектром – сетью, образуемая ближайшими соседями становится более жесткой

Падение частоты  $190 \text{ cm}^{-1}$  – индикатор того, что ацетон разрушает структуру воды

The study of aqueous isopropanol solutions at various concentrations: low frequency Raman spectroscopy and molecular dynamics simulations

A. Idrissi , S. Longelin

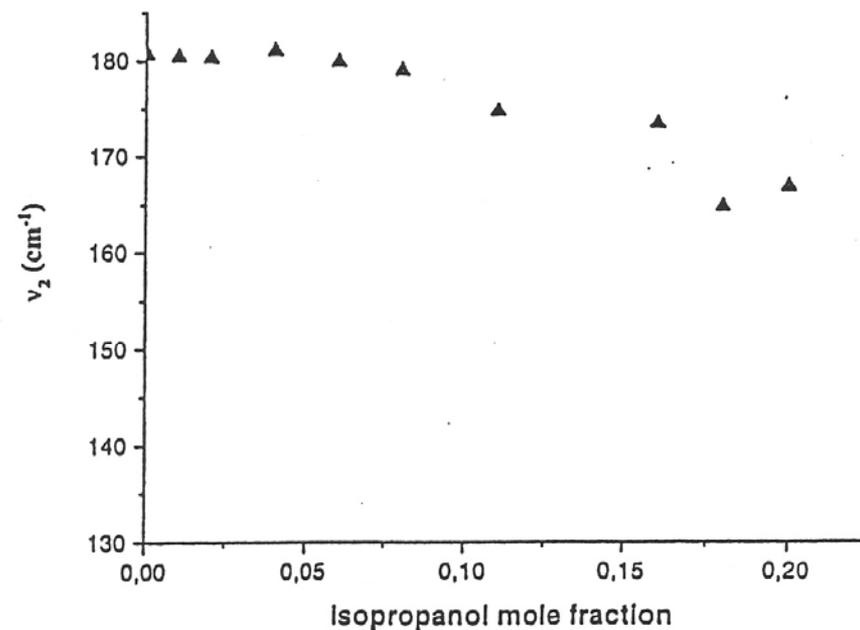
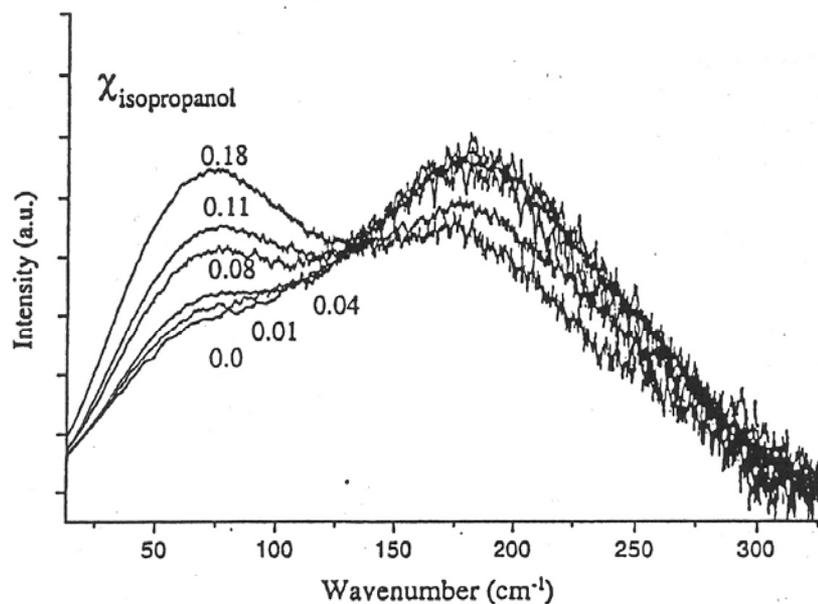


Fig. 1. Reduced Raman spectra of isopropanol aqueous solution as function of the mole fraction of isopropanol

Fig. 2. Position of the  $\nu_2$  and its dependence on the mole fraction of isopropanol.

Малое смещение к низким частотам пика 190 см<sup>-1</sup> – изопропанол слабый разрушитель водородной связи между молекулами воды. Коррелирует со склонностью к самоагрегации.

Low-frequency Raman and far-infrared spectra of acetone/chloroform mixtures

T.S. Perova <sup>1</sup>, D.H. Christensen, O. Faurskov Nielsen \*

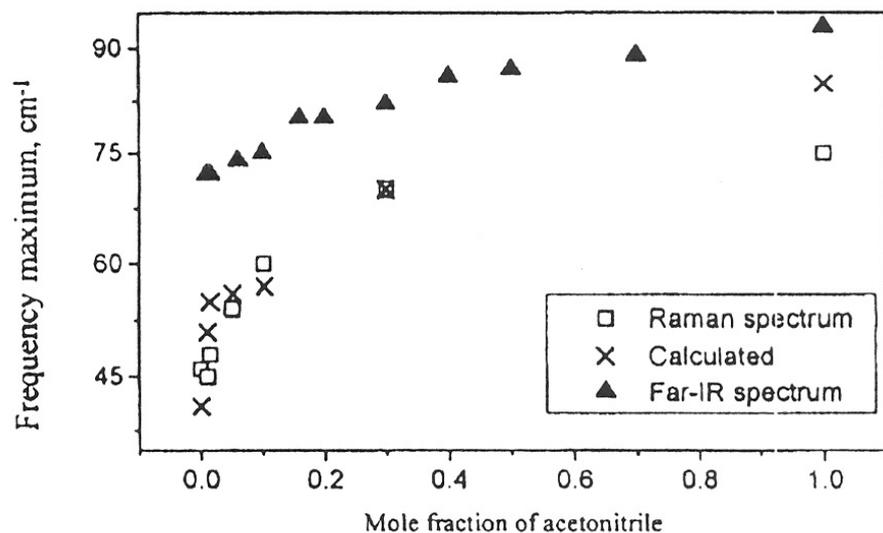


Fig. 6. The dependence of the low-frequency maximum on mole fraction of acetonitrile in  $\text{CCl}_4$ . Raman data and calculated frequencies maxima are taken from Ref. [4], far-infrared data from Ref. [7].

Сопоставление величины максимумов ИК поглощения и НЧ КР в смеси ацетонитрил/ $\text{CCl}_4$  и вычисленные по изотермической сжимаемости. Частота КР меньше частоты ИК. КР менее чувствительно к комплексобразованию

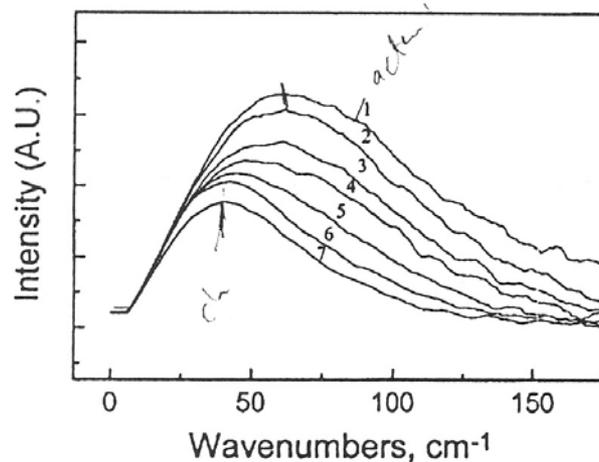


Fig. 1. Low-frequency Raman spectra (in  $R(\bar{\nu})$  representation) of acetone/chloroform mixtures. From curves #1 to 7 the mole

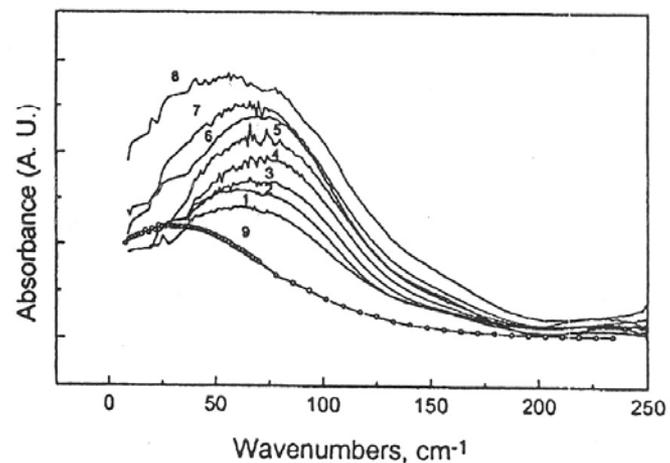


Fig. 2. Far-infrared spectra of acetone/chloroform mixtures. From curve #1 to 9 the mole fraction of acetone is: 1, 0.95, 0.9, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 and 0. Different cell path lengths were used (see text). Absorbance units were used, but the intensities were scaled to get the spectral curves free of each other, so arbitrary units (A.U.) are given. The dots are only used to specify the spectrum of chloroform, because the intensity maximum for this spectrum is coinciding with the other curves. The distances between the dots are arbitrary.

КР

ИК

деполяризованные НЧ спектры КР  
изотопической воды в области до  $250 \text{ cm}^{-1}$   
область температур - 266-350 К  
 $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{18}\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$  (естественная),  $\text{D}_2\text{O}$  (99.75%),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (нормализованная вода -  $^{18}\text{O}$ , 99.2%)

$\text{D}_2^{18}\text{O}$  (ненормализованная вода -  $^{18}\text{O}$ , 99%  $\text{D}_2\text{O}$  и 95%  $^{18}\text{O}$ ).

Естественная вода  $\text{H}_2\text{O}$  деионизована и перегнана.

$\text{D}_2\text{O}$  - Wako Pure Chemical Industries Co. Ltd., Japan.

$\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  - Isotec Inc. Japan.

Все образцы фильтрованы через 0.2 мкм фильтр.

После обезгаживания запаяны в кюветы из плавленного кварца.

Источник аргоновый лазер 488 nm 400 мВт.

Спектрометр - Ramanor U1000, Jobin-Yvon.

Щель 20 мкм, разрешение  $1.8 \text{ cm}^{-1}$

Область записи спектров:  $-50$  to  $250 \text{ cm}^{-1}$  с шагом  $0.2 \text{ cm}^{-1}$

Точность поддержания температуры  $0.02^\circ\text{C}$ .

Область температур - 266 К ( $-7^\circ\text{C}$ ) to 350 К ( $77^\circ\text{C}$ ) с шагом  $4^\circ\text{C}$ .

Модель.

2 затухающих гармонических осциллятора и 1 релаксационная мода.

модель диэлектрической релаксации, основанная на вращательном релаксационном движении диполя, описываемом набором нескольких случайных телеграфных процессов. 5- подгоночных параметров:

$\pm\Delta_0$  - значение, которое принимают телеграфные процессы,

$\gamma$  - обратное время телеграфного процесса ,

$\sigma$  - вероятность асимметрии телеграфного процесса,

$N$  - число независимых телеграфных процессов и

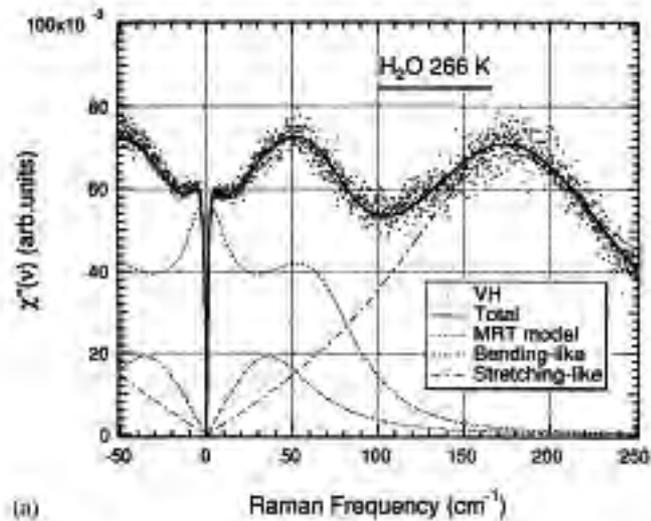
$A_{\text{рт}}$  - релаксационная сила (интенсивность).

$N = 1$ , уменьшив  $\rightarrow$  число подгоночных параметров 4.

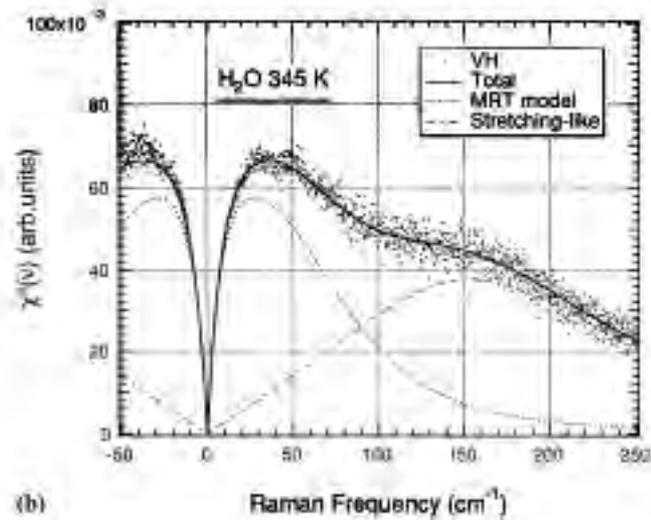
Вместе с параметрами двух лоренцианов - 10 подгоночных параметров.

Дополнительный параметр  $\alpha = \Delta_0/\gamma$

$$\chi'' = - \frac{\Delta_0^2 (1 - \sigma^2) \omega \gamma}{\left[ \Delta_0^2 (1 - \sigma^2) + 2 \omega \Delta_0 \sigma - \omega^2 \right]^2 + \omega^2 \gamma^2}$$



(a)

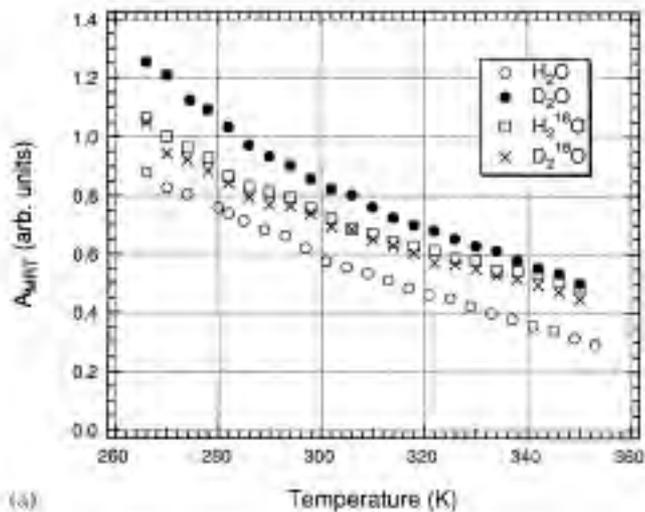


(b)

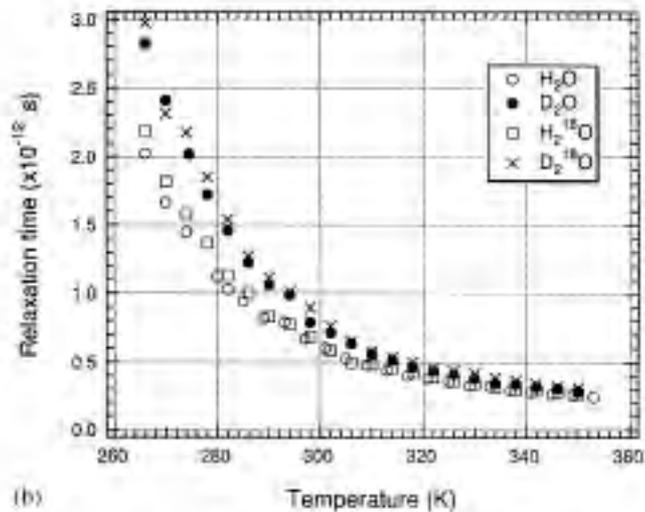
Fig. 1. Reduced low-frequency Raman spectra of water with the best fitted result. The dotted line is the MRT relaxation curve and two chain lines are damped harmonic oscillators. (a) At 266 K. and (b) at 345 K.

$50 \text{ cm}^{-1}$  - не только изгибные колебания, но и другие причины. Авторы- множественные телеграфные процессы при низких температурах

Пик в релаксационной компоненте  $50 \text{ cm}^{-1}$  – эффект памяти.



(a)



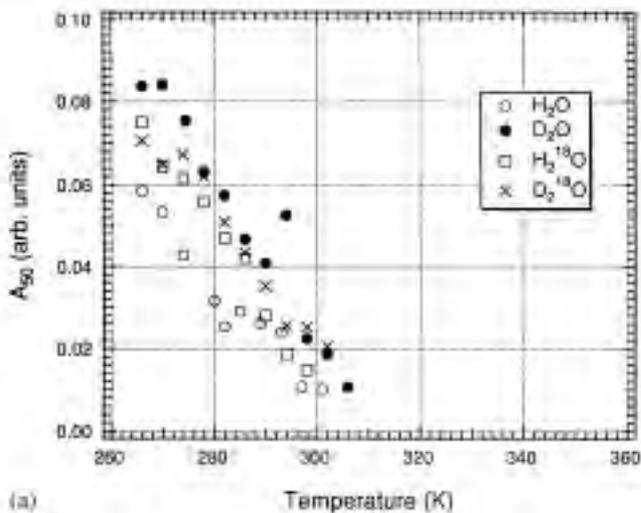
(b)

Изотопный эффект для времени релаксации сильнее для водород – дейтерий, чем для изотопов кислорода. Время релаксации для водородной воды всегда меньше, чем для дейтериевой. Хорошо соотносится с известным свойством – связь O...D сильнее, чем O...H. Время релаксации для легкого изотопа O слегка короче, чем для тяжелого.

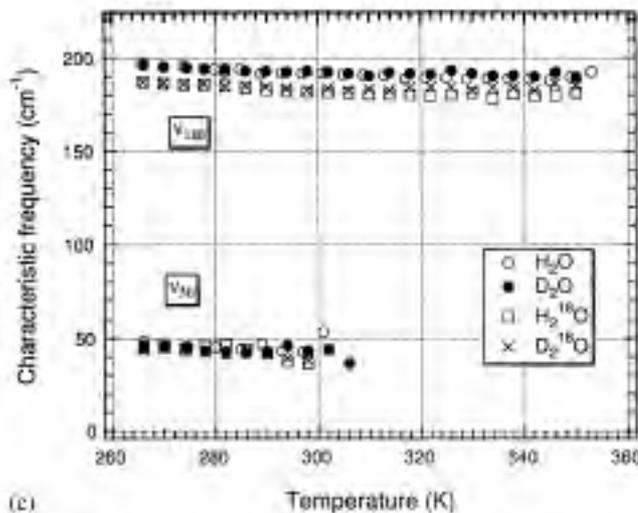
$\alpha$  и  $\sigma$  характеризуют индивидуальные флуктуационные движения молекул.

Большие величины – сильная негомогенность в окрестности молекул. С увеличением температуры – падает: более гомогенно.

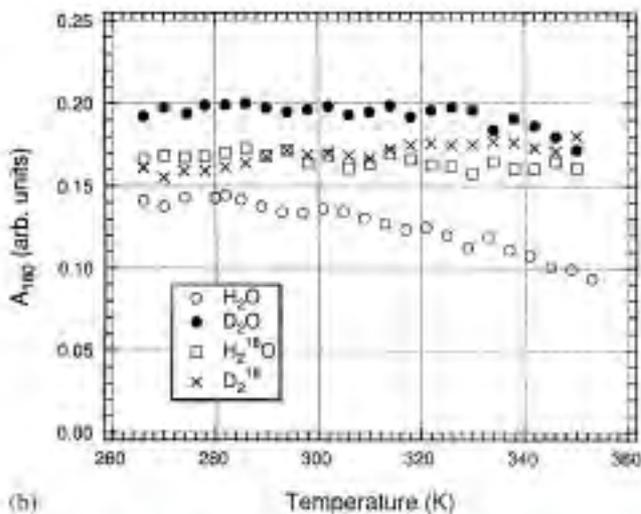
Fig. 2. Temperature dependencies of the parameters in the MRT model. (a) MRT mode intensity, (b) relaxation time, (c) modulation speed  $\alpha_0$ , and (d)  $\sigma$ .



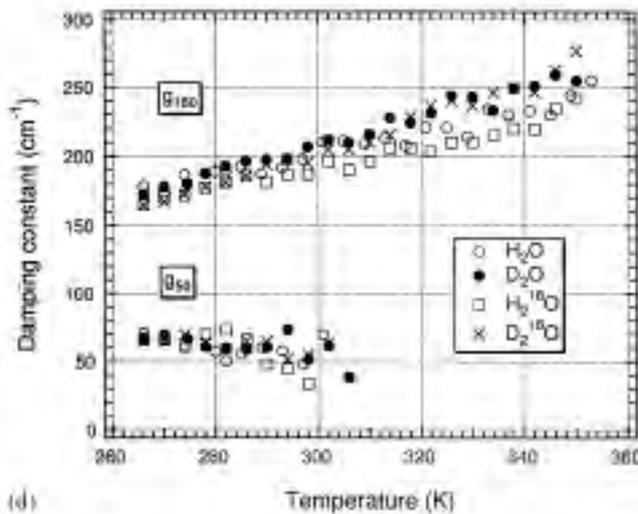
(a) Temperature (K)



(c) Temperature (K)



(b) Temperature (K)



(d) Temperature (K)

Амплитуда  $A_{50}$  для всех видов падает до 0 к 310 К. Амплитуда  $A_{180}$  для естественной воды падает с температурой, остальные слабо изменяются. Частоты слегка падают с температурой. Для  $\nu_{180}$  заметен изотопный эффект для кислорода, для  $\nu_{50}$  – эффект не виден, хотя другие авторы наблюдали.

Fig. 3. Temperature dependencies of the parameters of two damped harmonic oscillators. (a) Mode intensity of the  $50\text{ cm}^{-1}$  peak, (b) mode intensity of the  $180\text{ cm}^{-1}$  peak, (c) characteristic frequency, and (d) damping constant.

**А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Методика и точность  
определения параметров низкочастотных спектров  
комбинационного рассеяния света слабых водных растворов.  
Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2005, №12, с.26-33.**

**спектрометр U-1000 фирмы Jobin – Yvon (Франция)**

**аргоновый лазер 488 нм, 90° геометрия.**

**сумма обеих поляризационных компонент**

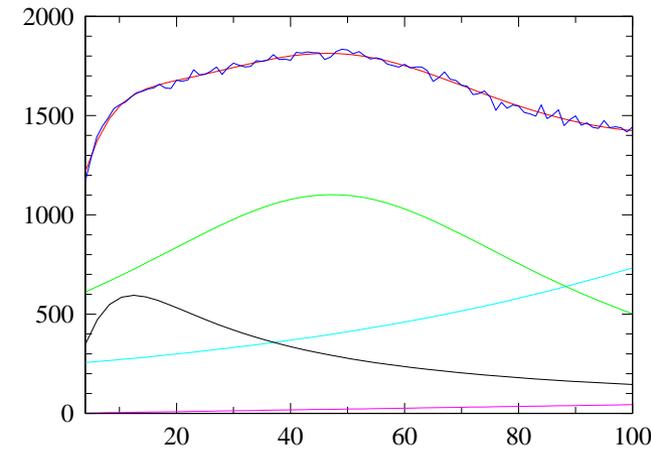
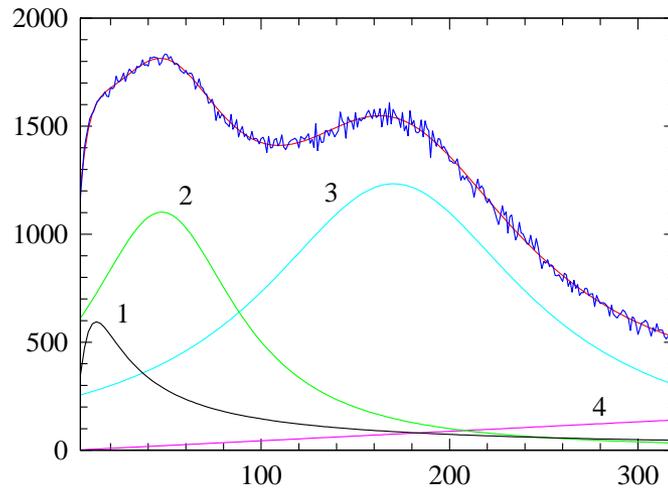
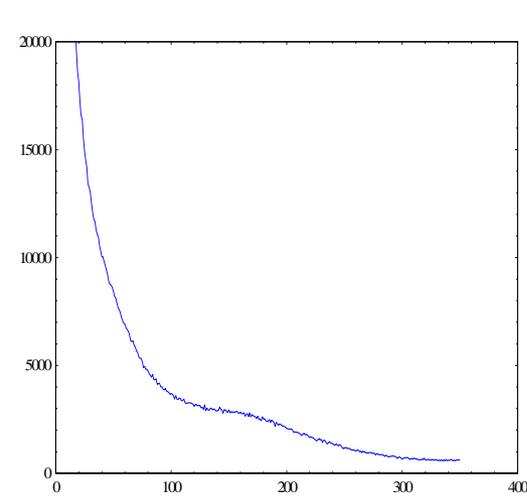
**перед записью каждого спектра - юстировка прибора**

**нормировка - полоса валентных колебаний в области**

**2500 - 4000  $\text{см}^{-1}$ .**

**спектральная ширина щели - 1.5  $\text{см}^{-1}$ .**

**спектр с приемлемым уровнем шумов - ~40 мин.**



Пример аппроксимации с 9-ю подгоночными параметрами и компоненты разложения динамической восприимчивости воды

$n(\nu) = [\exp(hc\nu / kT) - 1]^{-1}$  Бозе-Эйнштейновский множитель

$\nu_i$  – частота возбуждающего лазерного излучения в см<sup>-1</sup>,  
 $T$  – температура,  $(\nu_i - \nu)^{-4}$  - рэлеевский множитель

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

$I_r, \delta\nu_r, I_{low}, \nu_{low}, \delta\nu_{low}, I_h, \nu_h, \delta\nu_h, I_c$  – 9 подгоночных параметров

Таблица 1. Базовые параметры модели

	$I_{low}$ отн.ед.	$F_{low}$ см <sup>-1</sup>	$G_{low}$ см <sup>-1</sup>	$I_h$ отн.ед.	$F_h$ см <sup>-1</sup>	$G_h$ см <sup>-1</sup>	$I_c$ отн.ед.	$I_r$ отн.ед.	$G_r$ см <sup>-1</sup>
БД	1366	46,0	102,1	1366	167,6	164,3	0,79	104,2	27,8
AB1	1121	47,3	97,8	1225	170,6	168,1	0,44	96,2	24,2
AB2	1102	47,2	96,6	1233	170,3	170,2	0,44	96,0	24,8
AB3	1038	47,3	91,5	1254	169,1	173,6	0,37	94,7	25,7
$A_{cp}$	1087	47,3	95,3	1237	170,00	170,6	0,41	95,6	24,9
$\sigma$	43	0,07	3,32	14,	0,79	2,78	0,04	0,81	0,76
$\sigma / A_{cp}$	0,040	0,0014	0,035	0,012	0,005	0,016	0,101	0,008	0,031

БД – бидистиллят, АВ n – n-ое из серии последовательных измерений воды, запаянной в ампулы, предназначенной для инъекций. Нижние 3 строки - статистическая обработка серии последовательных измерений

Таблица 2. Производные величины

	$I_r \max$ отн.ед.	$I_{lum}$ отн.ед.	$I_g$ отн.ед.	$I_{gh}$ отн.ед.	$I_{gr}$ отн.ед.	SumOsc отн.ед.	$G_{F_{low}}$	$G_{F_h}$	$GF_{h/low}$
БД	724	251	102303,1	191875,9	40210,9	334390	0,45	1,02	2,26
AB1	581	141	81642,11	175917,1	29279,25	286838	0,48	1,01	2,10
AB2	594	140	79440,26	178900,9	30484,66	288826	0,49	1,00	2,05
AB3	608	117	71767,64	184832,6	31935,36	288536	0,52	0,97	1,88
$A_{cp}$	594	133	77617	179884	30566	288067	0,50	1,00	2,01
$\sigma$	13	13	5184	4538	1330	1074	0,02	0,02	0,11
$\sigma / A_{cp}$	0,022	0,101	0,067	0,025	0,044	0,004	0,036	0,021	0,056

НЧ интенсивность, ширина и интеграл уменьшаются  
 ВЧ интенсивность, ширина и интеграл увеличиваются  
 Сумма всех интегралов постоянна.  
 НЧ положение постоянно  
 Направление изменения остальных постоянно.

**Вода дист. и инъекц.**

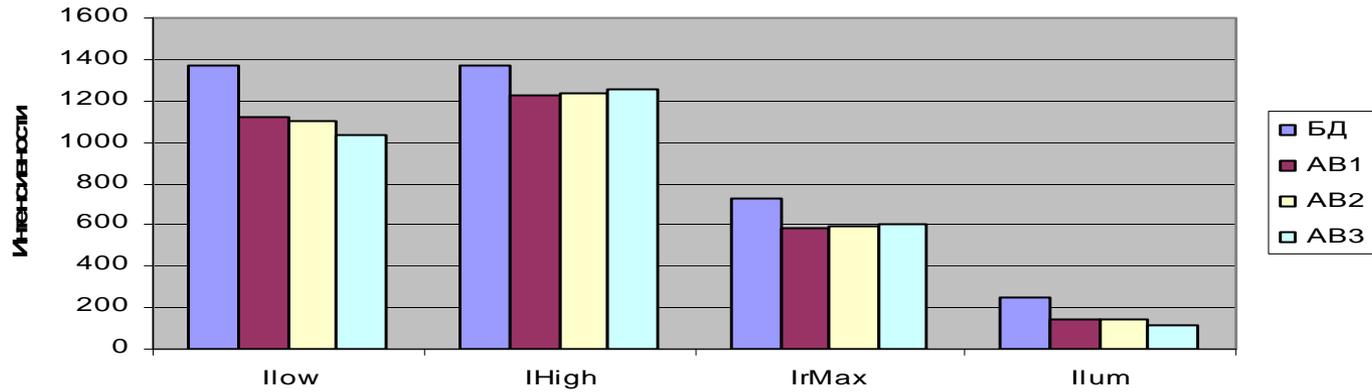


Рис.4а. Диаграмма базовых интенсивностных параметров

**Частоты и ширины**

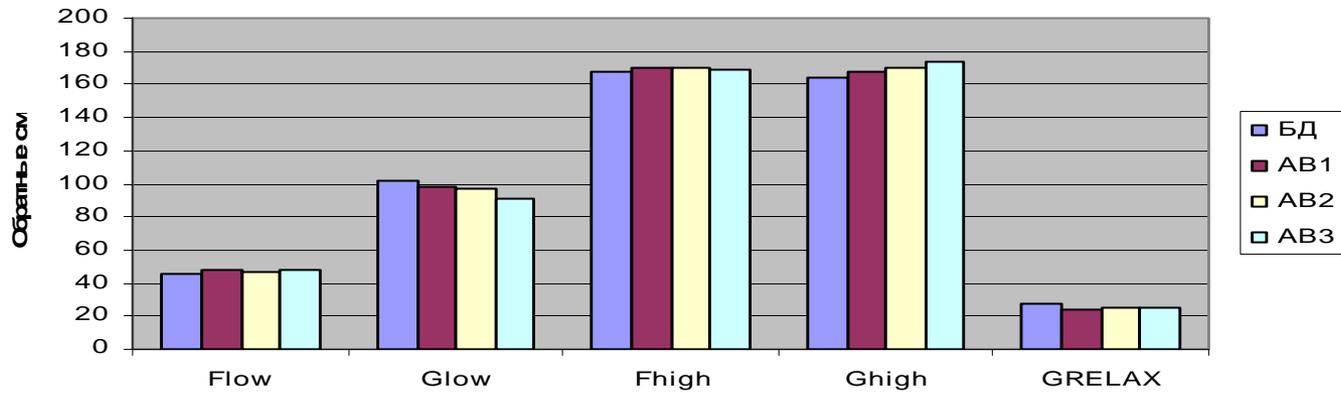


Рис4б. Диаграмма базовых частотных параметров

### число осцилляторов

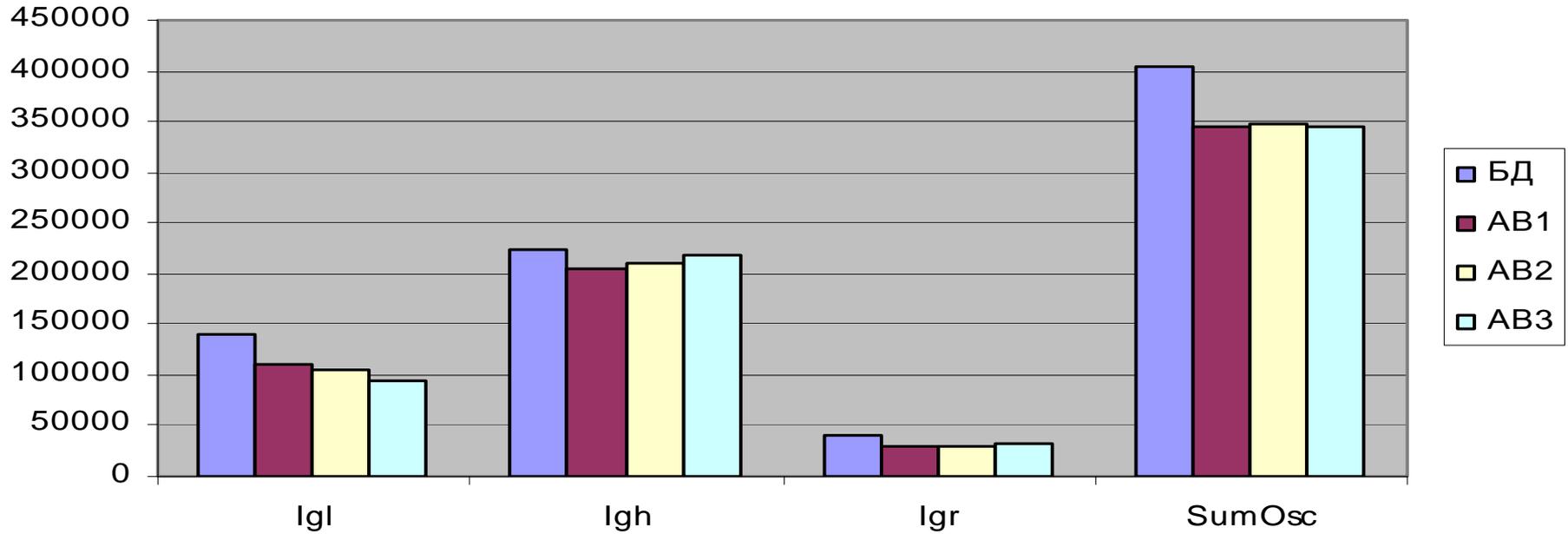


Рис.5а. Диаграмма числа осцилляторов

1. Точность измерения большинства базовых параметров 1 – 4%
2. статистический разброс положение максимума низкочастотного лоренциана 0,15%
3. изменение числа осцилляторов (площадь под соответствующей кривой) по каждому из базовых контуров от 2.5% до 6.7%
4. общее число осцилляторов изменяется всего на 0.4% -  
перераспределении числа осцилляторов в процессе измерений -  
структурная перестройка?
5. по большинству базовых параметров дистиллированная вода отличается от запаянной в ампулу воды, предназначенной для инъекций.

**А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Концентрационные зависимости параметров низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света слабых водных растворов перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.42.**

**А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Временные изменения полного числа осцилляторов и корреляция ширины и положения максимума линии межмолекулярных колебаний в водном растворе перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.49.**

доступность и простота получения ее слабых растворов

близость к воде

наличие внутреннего стандарта для калибровок концентрации по линии

характеристических колебаний иона  $O_2^{2-}$   $\sim 877 \text{ см}^{-1}$

И.Брандмюллер, Г.Мозер Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М. Мир, 1964.

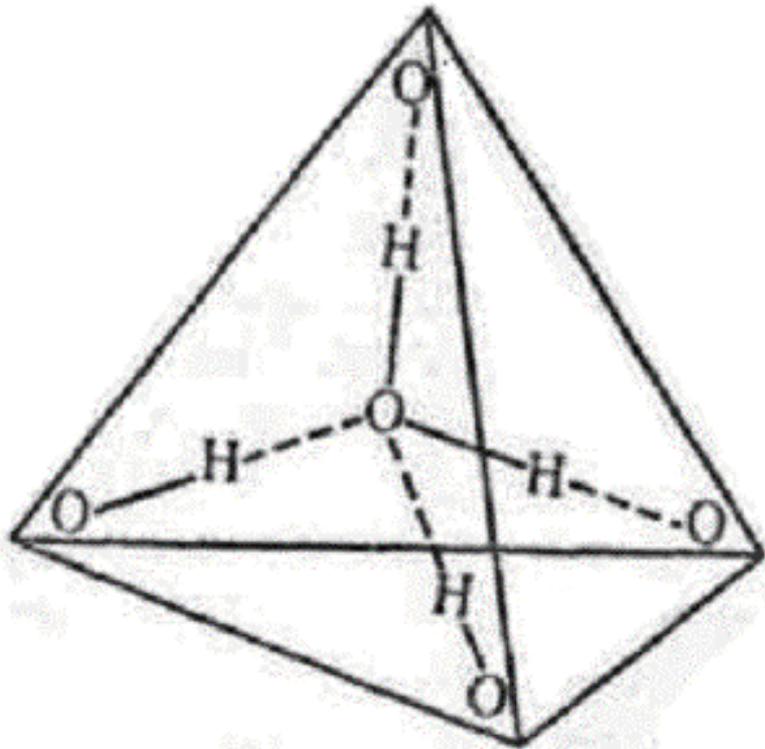
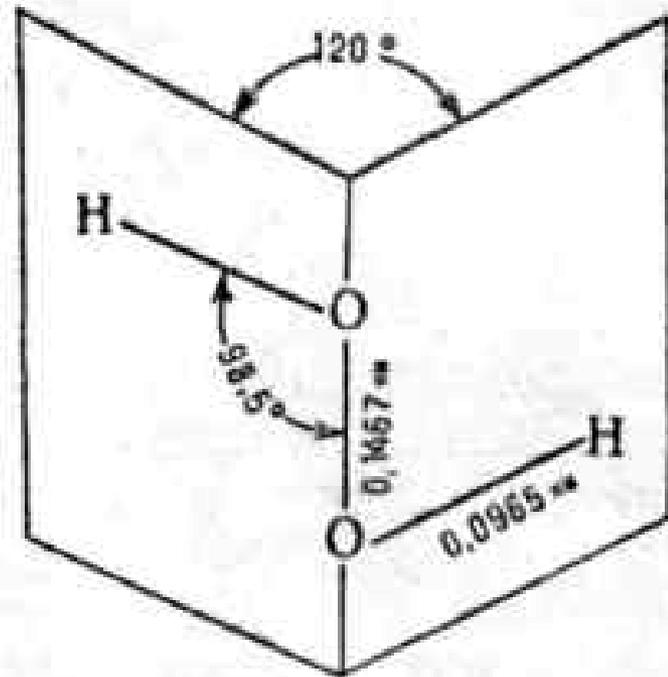
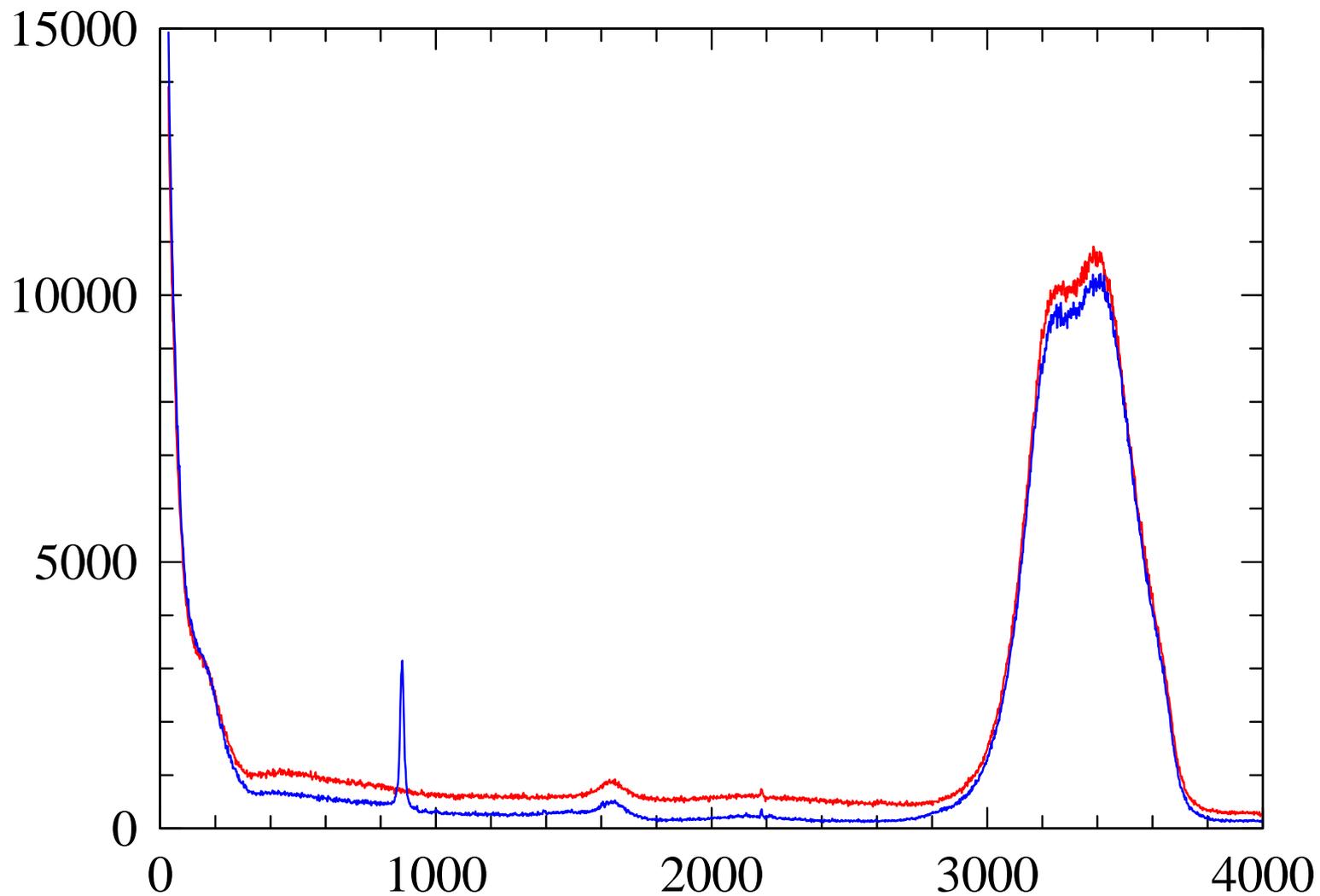


Схема тетраэдрич. координации  
молекулы воды;  
сплошные линии - ковалентные  
связи;  
пунктирные линии - водородные  
связи.

Длина связи O-H 0,0957 нм;  
валентный угол H-O-H  $104,5^\circ$



Структура молекулы перекиси  
водорода



спектр 3% раствора перекиси водорода (синий) и  
бидистиллята воды (красный)

спектральные диапазоны:

-3 - +3 см <sup>-1</sup>	аппаратной функции
3 – 350 см <sup>-1</sup>	НЧ спектр
830-930 см <sup>-1</sup>	линии перекиси
2500 – 4000 см <sup>-1</sup>	калибровочная линия воды

спектральная ширина щели при измерениях составляла 1.5 см<sup>-1</sup>  
приемлимый уровень шумов около 70 мин.

Исходный раствор - медицинская 3% перекись водорода

3 исходных раствора разных производителей

растворитель - бидистиллят воды

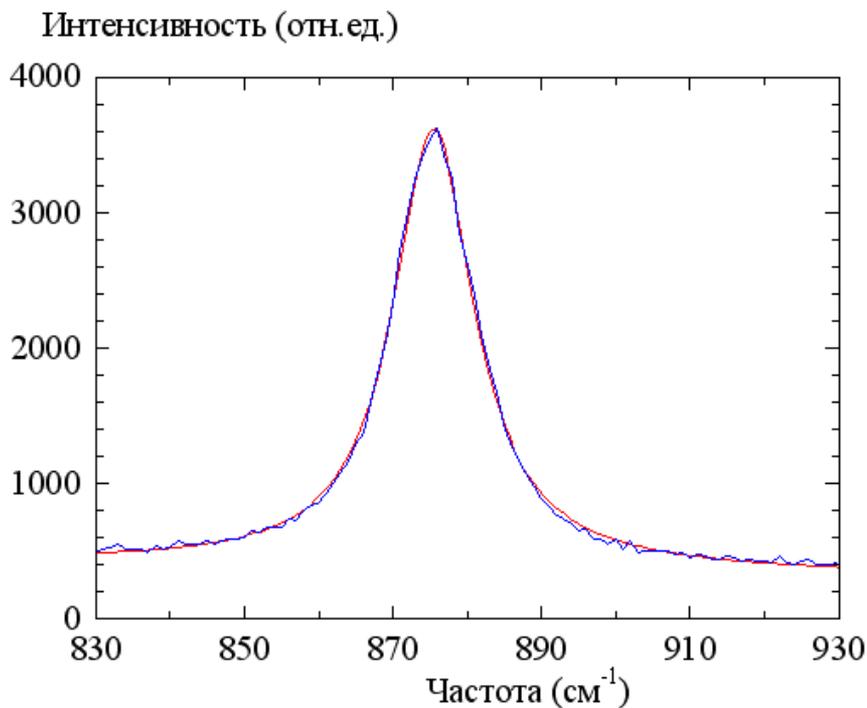
концентрация 0.04%-3.0%

раствор изготавливался непосредственно перед каждым измерением

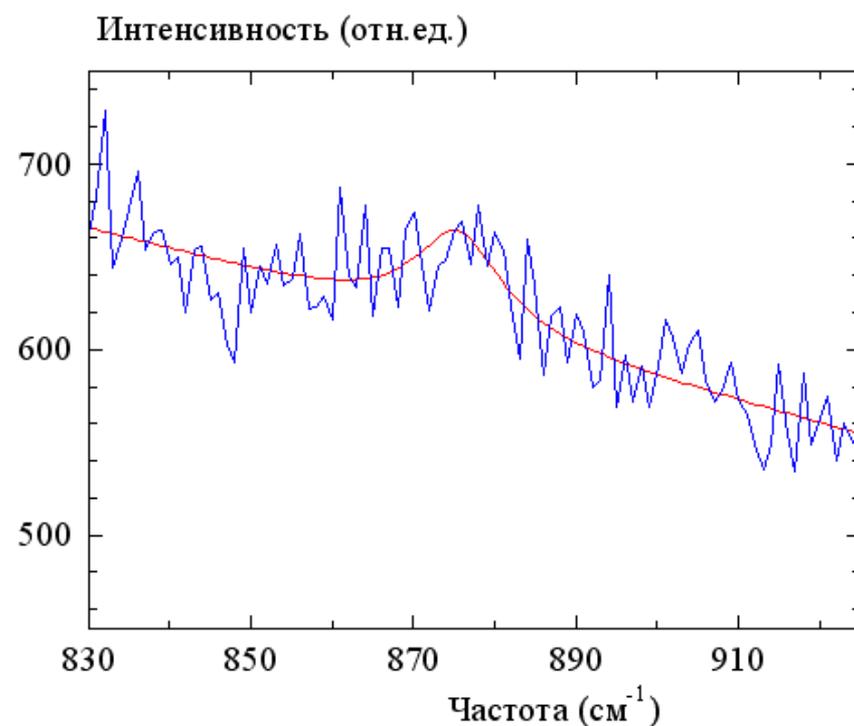
юстировка установки выполнялась перед каждым измерением -

задержка начала измерения от момента составления раствора могла

изменяться в пределах 5 – 20 мин.



Спектр характеристической линии 3% раствора перекиси водорода и аппроксимирующая кривая.



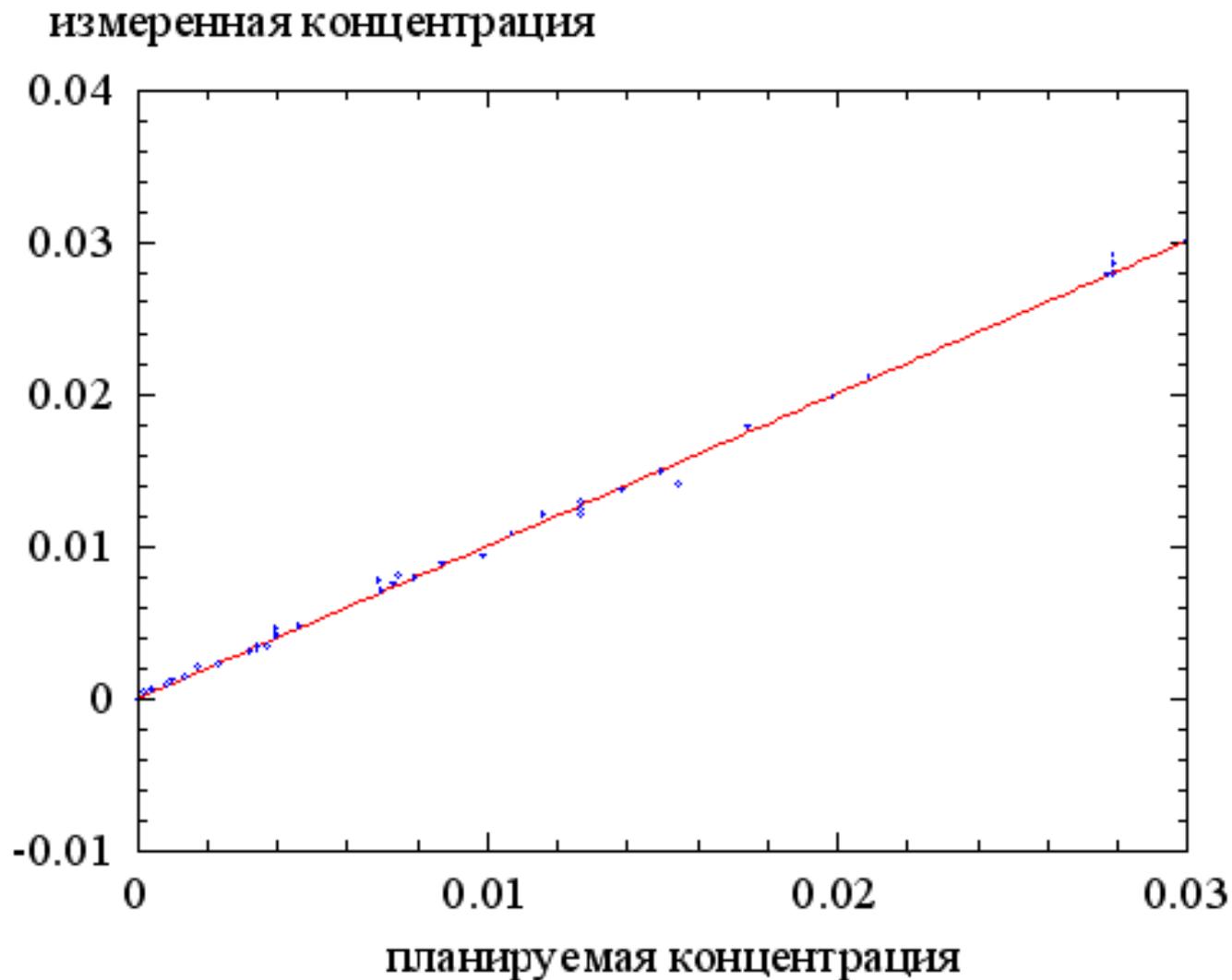
Спектр характеристической линии 0,045% раствора перекиси водорода и аппроксимирующая кривая.

аппроксимирующая кривая: 
$$I = \frac{I_0}{1 + \left(2 \frac{\nu - \nu_0}{\delta\nu}\right)^2} + a(\nu - \nu_0) + I_c$$

$I_0$  – интенсивность линии,  $\nu_0$  – положение максимума интенсивности,  $\delta\nu$  – ширина линии на половине высоты,  $a$  – величина наклона прямой, аппроксимирующей фон,  $I_c$  – величина фона на частоте максимума линии.

$\nu_0 = 875.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta\nu = 13.07 \text{ см}^{-1}$ ,  $I_0 = 3220$  отсчетов (т.е. 32,2% от значения интенсивности на нормировочной частоте  $3400 \text{ см}^{-1}$ )

# Зависимость измеренной концентрации от планируемой для двух образцов



угловой коэффициент  
аппроксимирующей прямой 1.005  
с доверительным интервалом 0.007.

линейная концентрация  $C_{\text{лин}} = C_{\text{объ}}^{1/3}$

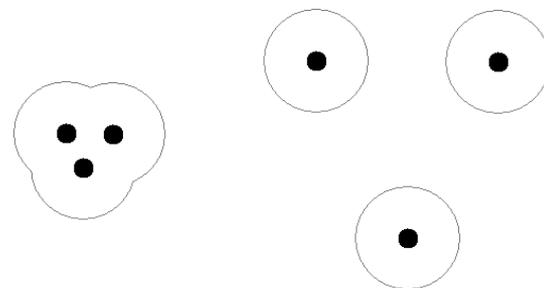
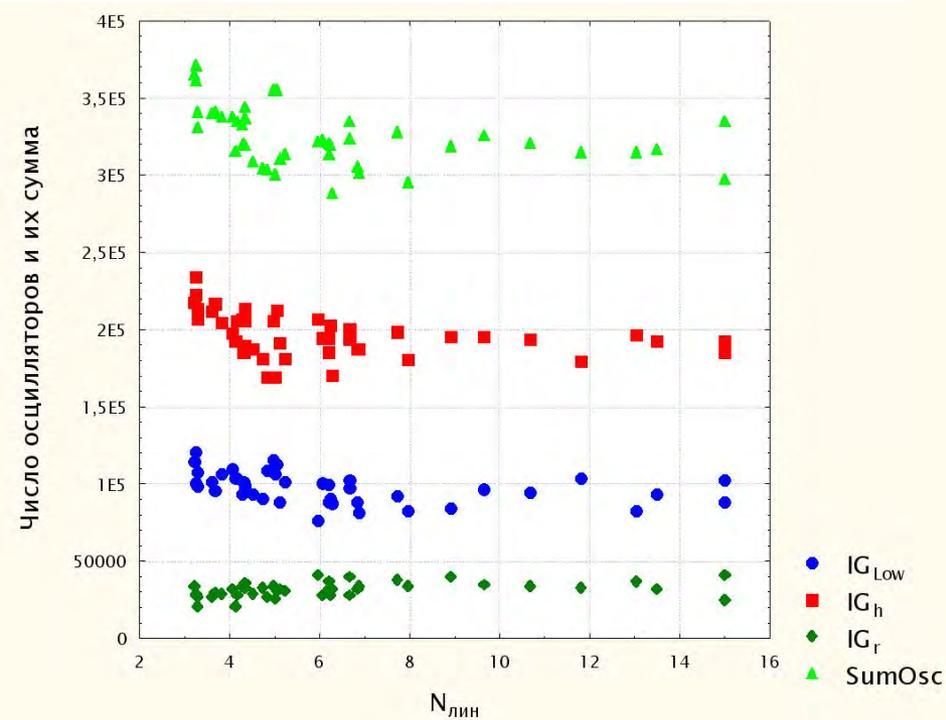
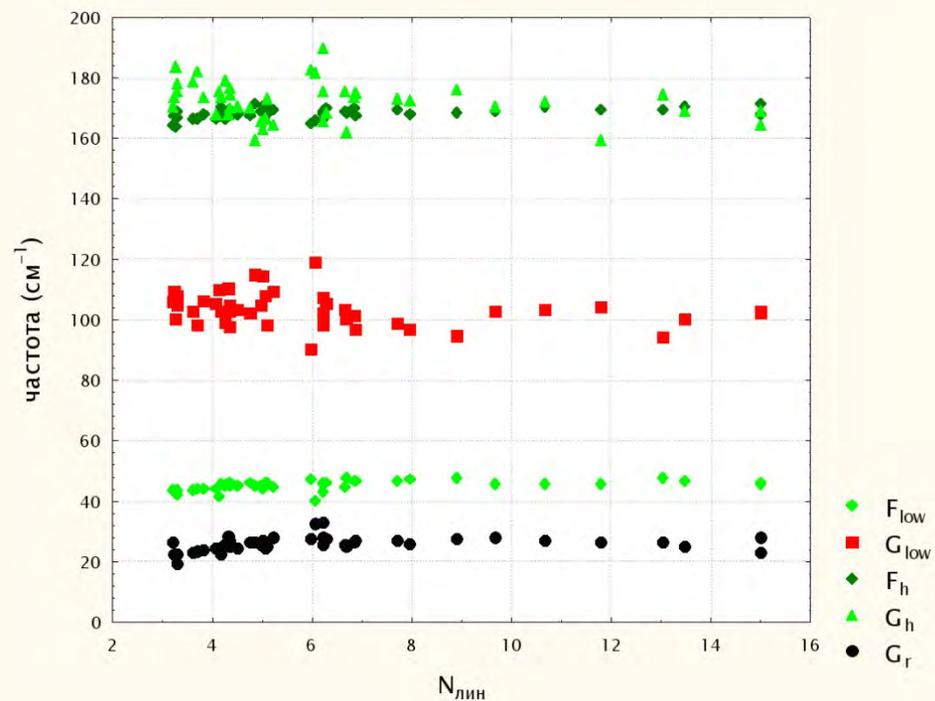
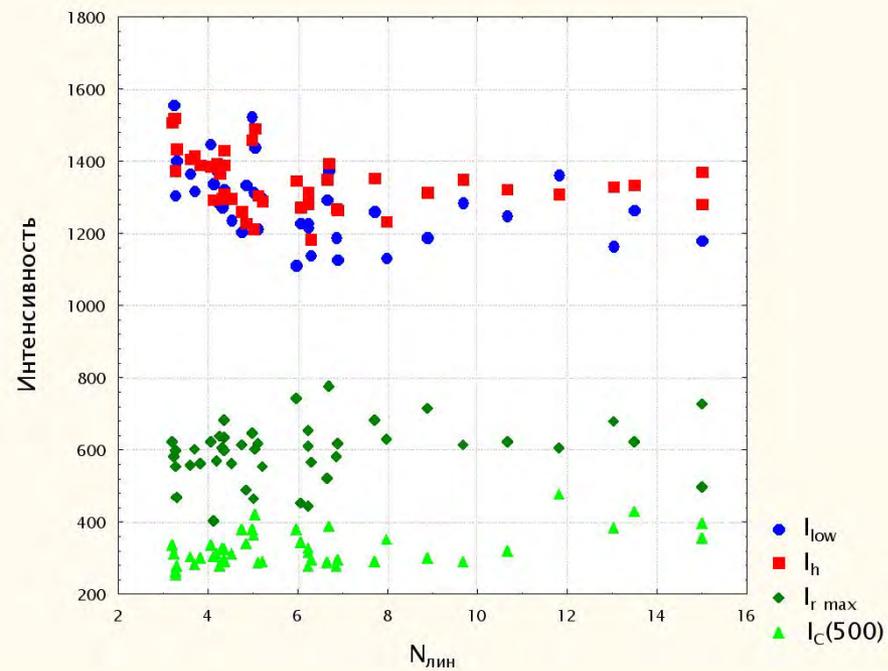
$N_{\text{лин}} = 1 / C_{\text{лин}}$  - среднее расстояние между молекулами примеси, нормированное на средний размер молекулы растворителя

$N_{\text{лин}} - 1$  - число молекул растворителя, разделяющих молекулы растворенного вещества.

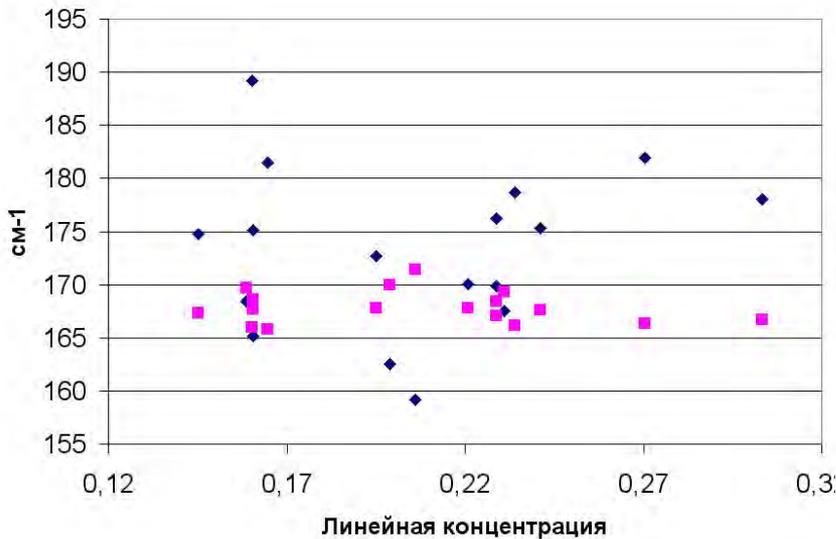
измерения в диапазоне объемных концентраций  $C_{\text{объ}}$  от 3% до 0.04%

соответствует линейным концентрациям  $C_{\text{лин}}$  от 0.311 до 0.074

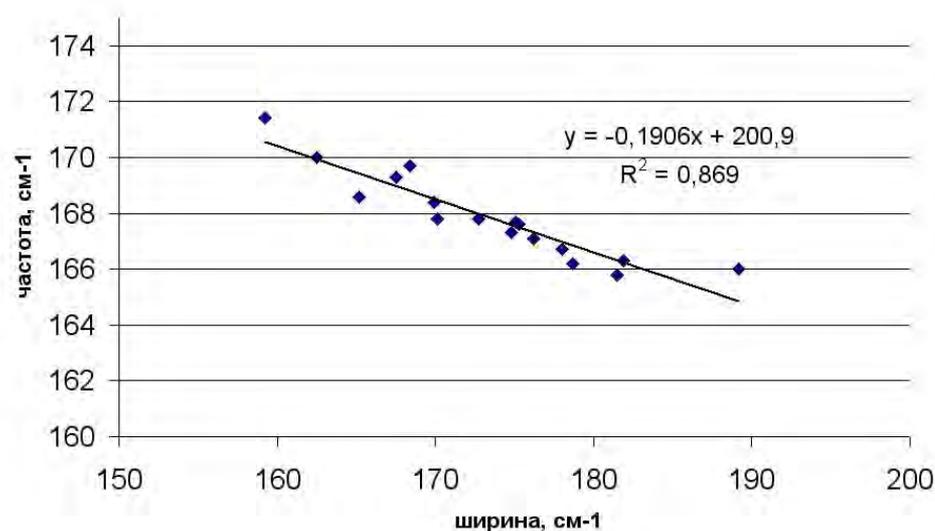
$N_{\text{лин}}$  от 3.22 до 13.5



Вокруг молекулы перекиси область воды с искаженными связями радиусом 2.5-3 молекулы воды



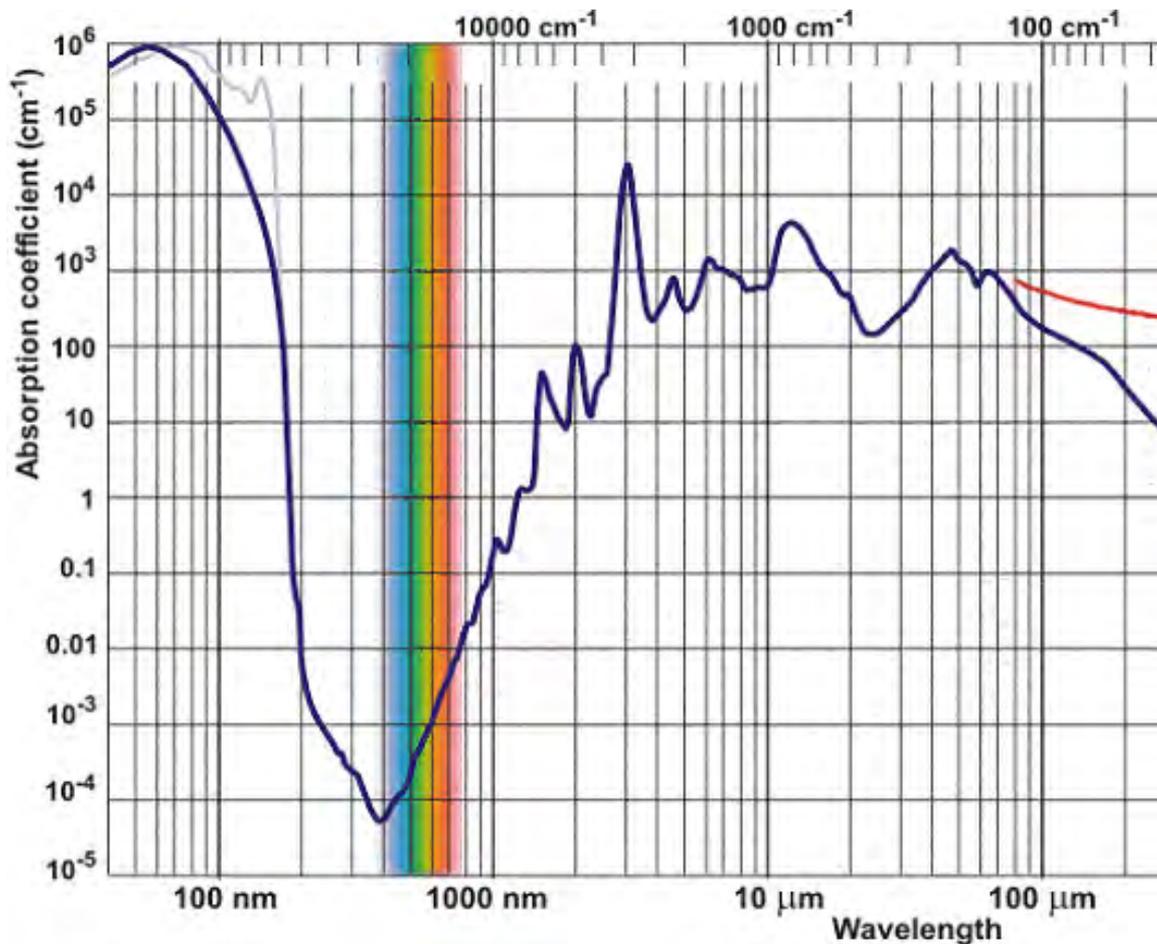
Зависимость частоты (F) и ширины (G) от концентрации



Связь между частотой и шириной

- 1) зависимость хорошо аппроксимируется прямой,
- 2) угловой коэффициент отрицателен и составляет -0.19,
- 3) дисперсия отклонения от аппроксимирующей прямой уменьшается в 2,8 раза по сравнению с концентрационной зависимостью,
- 4) дисперсия по оси ширин больше дисперсии по оси частот в 5 раз.

существует некоторый неконтролируемый фактор, влияющий как на положения максимума линии, так и на ее ширину одновременно и в значительной степени коррелированно.



сопоставление  
положений  
максимумов обеих  
колебательных НЧ  
линий в спектре КР и  
ИК поглощения воды.

Martin Chaplin

<http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html> Water Absorption Spectrum, in

Spectrum, in

<http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html> Water Structure and Science

Science

КР (наши  
измерения)

Chaplin

НЧ 44.5 см<sup>-1</sup>

50 см<sup>-1</sup>

ВЧ 167.9 см<sup>-1</sup>

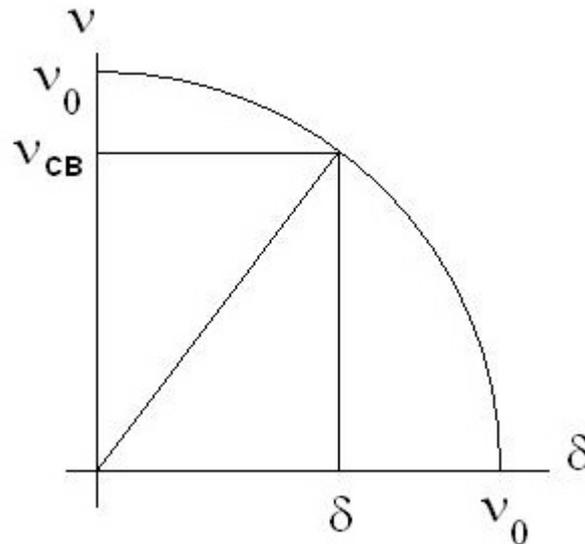
183.4 см<sup>-1</sup>

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + kx = F(t) \quad \nu'_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \delta' = \frac{\gamma}{m} \quad \text{Собственная частота } \nu'_0 \text{ и затухание } \delta'$$

подобное поведение частоты при увеличении затухания характерно для частоты свободных колебаний возбужденного осциллятора.

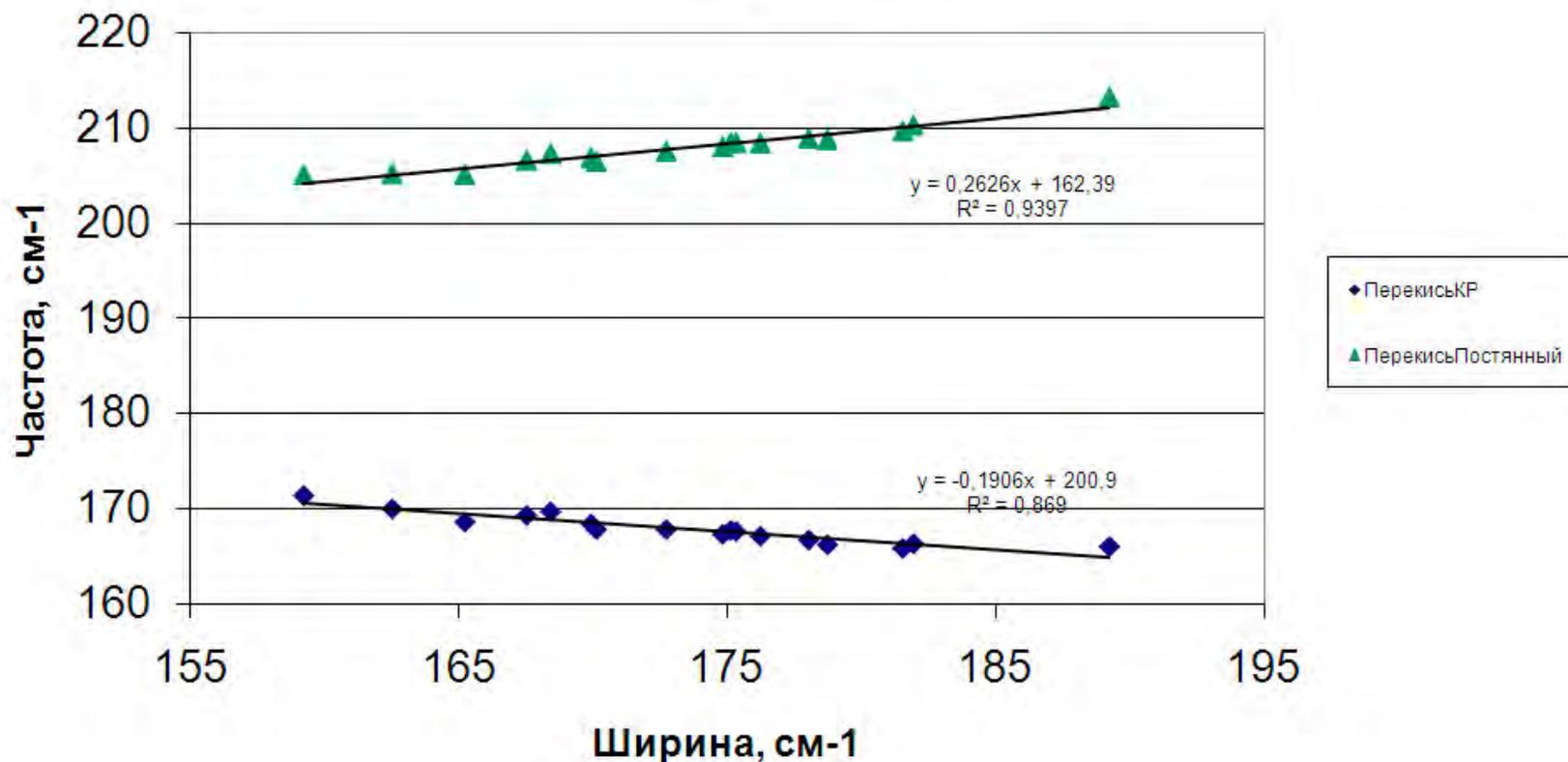
$m$  масса,  $\gamma$  – связано с диссипацией,  $k$  – коэффициент упругости,  $F(t)$  – внешнее воздействие (0 при свободном колебании).

$x(t) = A \exp(-\delta' t) \sin(\nu'_{св} t)$  Движение свободного осциллятора, получившего импульс в состоянии покоя



$\nu_0^2 = \nu_{св}^2 + \delta^2$  связь собственной частоты, затухания и частоты свободных колебаний в волновых числах

НовЧ(Ш)Все180



Верхняя зависимость-  $\nu_0$  - вычисленная зависимость по  $\nu_0^2 = \nu^2 + \delta^2$

$\delta$  – наблюдаемая ширина

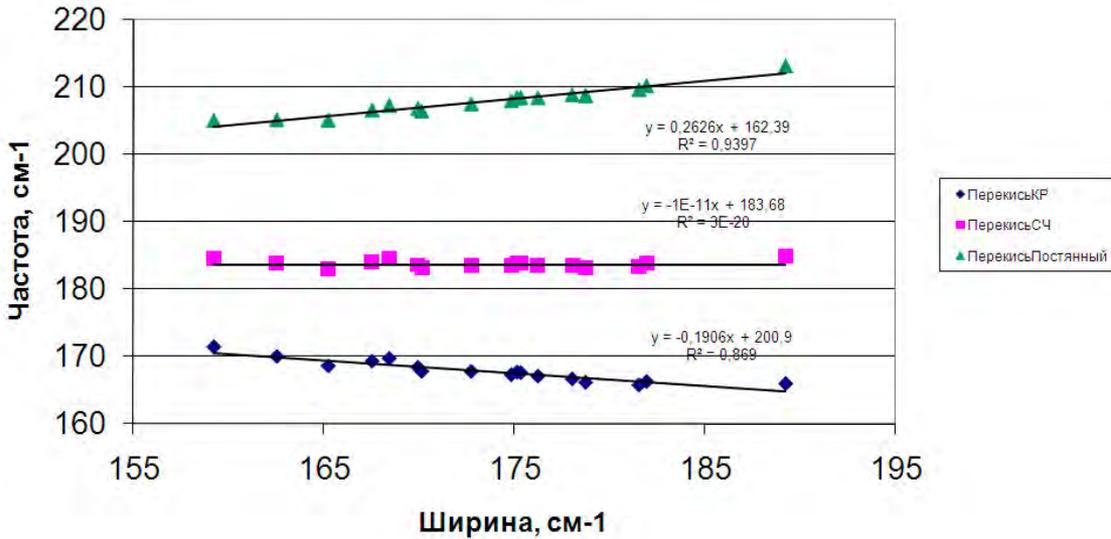
дисперсия 0.50 (вверху)

0.56 (внизу).

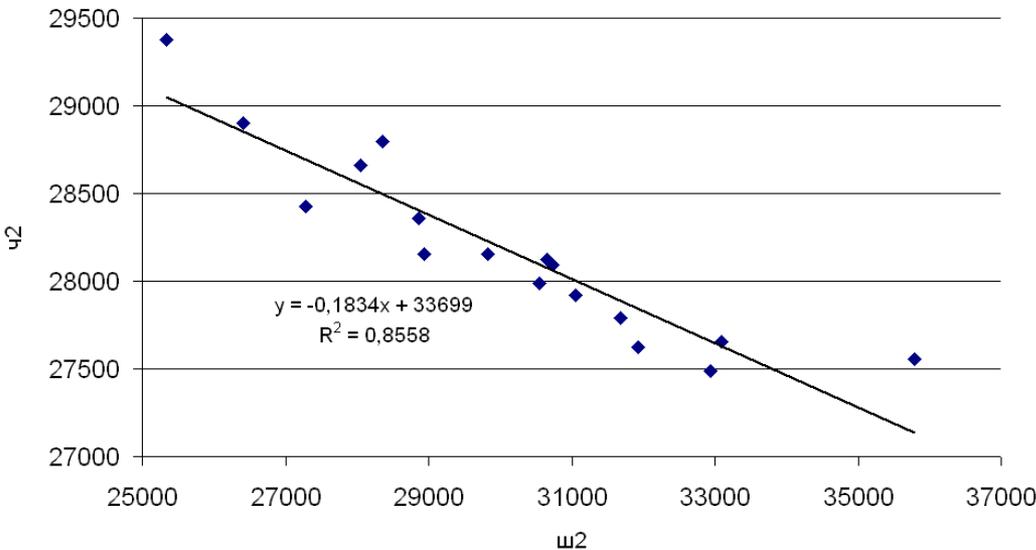
1) Все значения лежат существенно выше ( $205 - 215 \text{ см}^{-1}$ ), чем положение максимума линии инфракрасного поглощения ( $183,4 \text{ см}^{-1}$ ).

2) Вряд ли неконтролируемый фактор одновременно коррелированно может воздействовать на два параметра в одинаковой степени.

НовЧ(Ш)Все180



ч2(ш2)



$v_0^2 = v_{cv}^2 + \delta^2$  СВЯЗЬ СОБСТВЕННОЙ ЧАСТОТЫ, ЗАТУХАНИЯ И ЧАСТОТЫ СВОБОДНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ВОЛНОВЫХ ЧИСЛАХ

$v_0^2 = v_m^2 + 2\delta^2$  для максимума спектра мощности

Предположение - собственная частота всех осцилляторов одной группы одинакова, изменяется только величина затухания, т.е. изменяется трение. При  $\Gamma = k \gamma$

### Неоднородная линия

$$v_0^2 = v_m^2 + \frac{\Gamma^2}{2k^2}$$

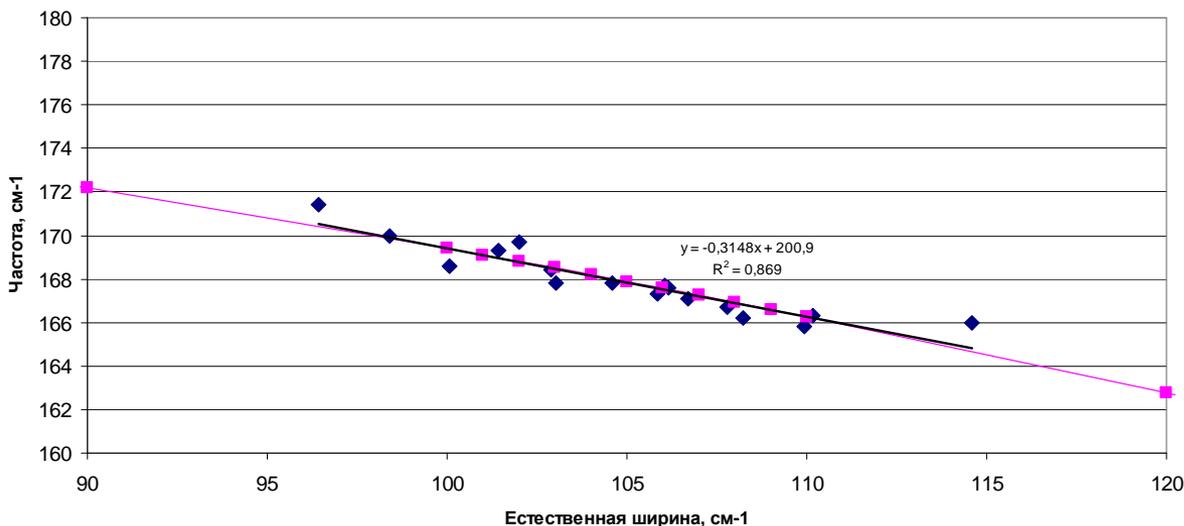
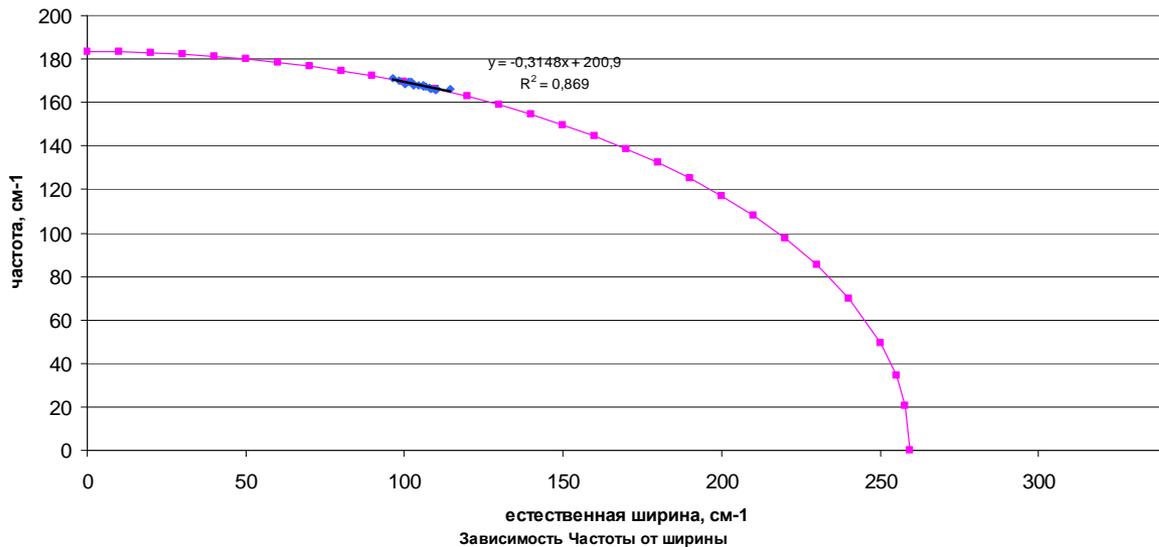
В координатах  $(\Gamma^2, v_m^2)$

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

$k - 1.65.$

$k - 1.65$ . Среднее значение собственной частоты -  $183.6 \text{ см}^{-1}$  дисперсия  $0.5 \text{ см}^{-1}$  Среднее значение естественной ширины –  $105.0 \text{ см}^{-1}$  , дисперсия  $4.6 \text{ см}^{-1}$  .

Зависимость Частоты от ширины



положение экспериментальных данных и расчетной кривой в координатах естественная ширина – частота. Расчетная кривая в этих условиях – эллипс, малая ось расположена по оси ординат.

1) неоднородное уширение линии постоянно во всем диапазоне (постоянное  $k$ ) аппроксимирующая экспериментальные точки прямая - касательная к эллипсу

Т.о. предположения

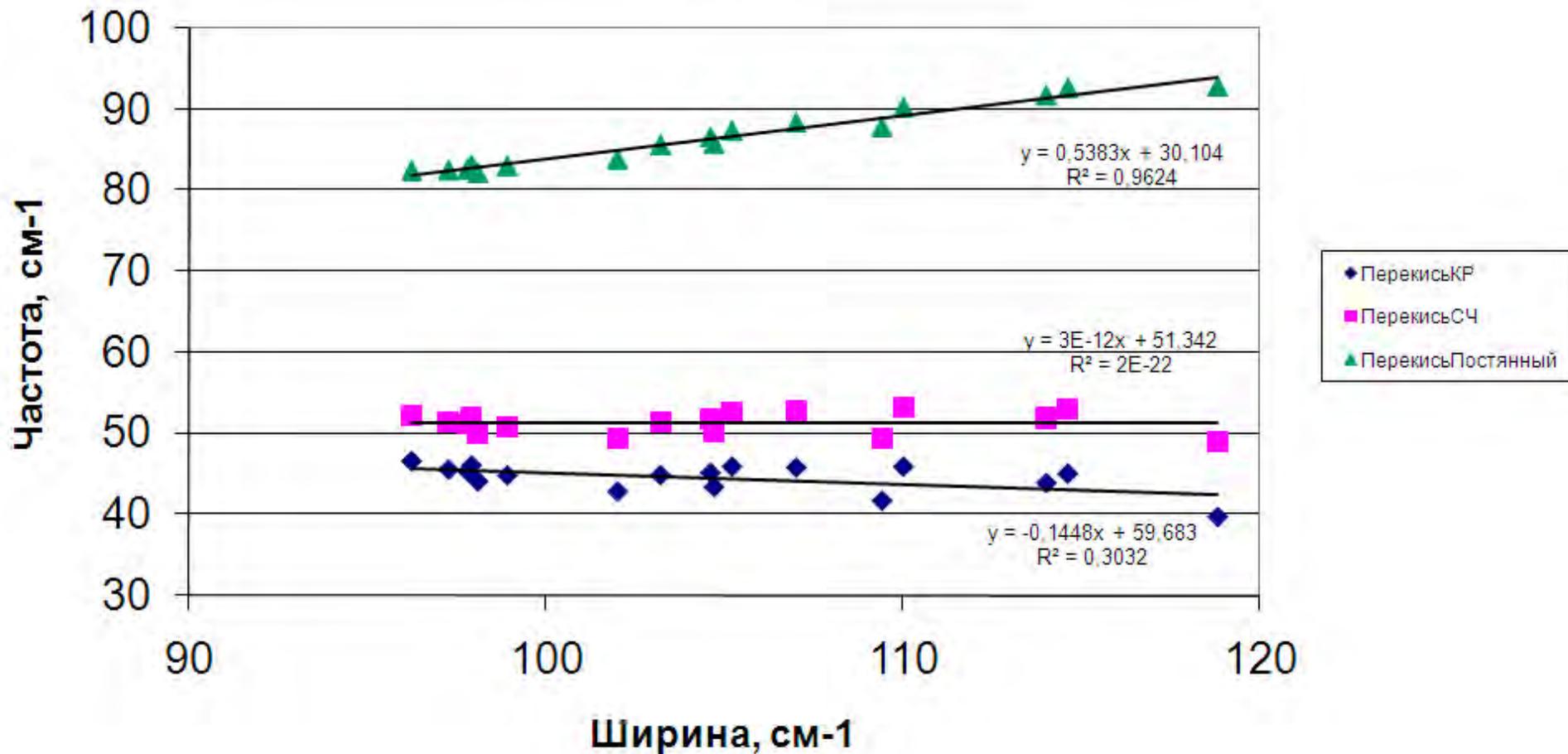
- 1) межмолекулярные колебания являются свободными,
  - 2) в результате неконтролируемого воздействия собственные частоты группы осцилляторов не изменяются, а изменяется лишь затухание (локально или на всем интервале изменений)
- представляются соответствующими действительности.

Все распределение спектральной интенсивности при небольших изменениях затухания смещается как целое без больших искажений. Это свидетельствует о том, что по тому же закону смещаются все группы осцилляторов, относящиеся к различным собственным частотам.

Указанная частота относится к положению максимума спектральной линии, состоящей из ряда компонент. Ширина компоненты определяется величиной затухания и в 1.65 раза меньше полной ширины спектральной линии.

Остальные области спектральной линии должны, видимо, заполняться рядом осцилляторов с соответствующими значениями собственной частоты.

### НовЧ(Ш)Все50



Для линии 50 см-1 коэффициент  $k$  - 2.91. Значение собственной частоты – 51.3 см<sup>-1</sup> с дисперсией 1.3 см<sup>-1</sup> (табличное значение - 50 см<sup>-1</sup>), среднее значение естественной ширины линии - 36.0 см<sup>-1</sup>, дисперсия 2.4 см<sup>-1</sup>.

положение максимумов обеих колебательных НЧ линий в спектре ИК поглощения воды и параметры, получаемые из спектров КР.

	ИК (Charlin) см <sup>-1</sup>	КР собств см <sup>-1</sup>	Дисп см <sup>-1</sup>	Ширина см <sup>-1</sup>	Дисп см <sup>-1</sup>	КР св.кол см <sup>-1</sup>
НЧ	50.0	51.3	1.3	36.0 (104.7)	2.4	44.5
ВЧ	183.4	183.6	0.5	105.0(173.3)	4.6	167.9

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

- 1) наблюдаемые линии КР связаны со свободными межмолекулярными колебаниями;
- 2) линии КР НЧ колебаний неоднородно уширены;
- 3) эта неоднородность связана в значительной степени с изменением собственной частоты колебаний осциллятора и с изменением затухания.

На основании этих данных и сделанных выше предположений можно получить

- 1) значение собственных частот межмолекулярных колебаний, которые хорошо совпали с известными данными о спектрах ИК поглощения;
- 2) значение естественных ширин линий межмолекулярных колебаний, связанных с затуханием межмолекулярных колебаний;
- 3) Значение частоты свободных межмолекулярных колебаний

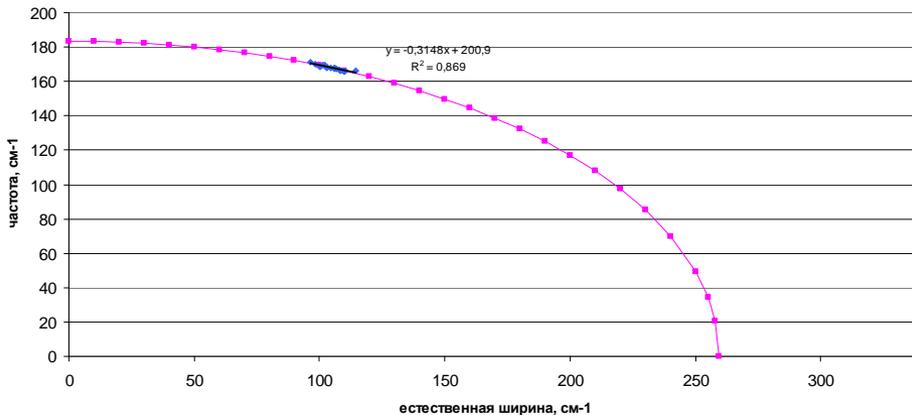
Спасибо за  
внимание

Предположение - собственная частота всех осцилляторов одной группы одинакова, изменяется только величина затухания, т.е. изменяется трение. При  $\Gamma = k \gamma$

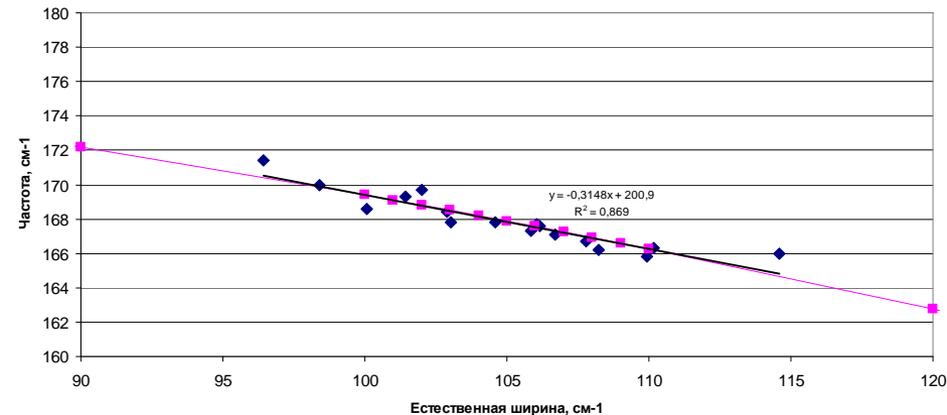
$$k^2 = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \nu_m^2}{\partial \Gamma^2} \right)^{-1}$$

$k - 1.65$ . Среднее значение собственной частоты -  $183.6 \text{ см}^{-1}$  дисперсия  $0.5 \text{ см}^{-1}$  Среднее значение естественной ширины –  $105.0 \text{ см}^{-1}$ , дисперсия  $4.6 \text{ см}^{-1}$ .

Зависимость Частоты от ширины



Зависимость Частоты от ширины



положение экспериментальных данных и расчетной кривой в координатах естественная ширина – частота. Расчетная кривая в этих условиях – эллипс, малая ось расположена по оси ординат.

- 1) неоднородное уширение линии постоянно во всем диапазоне (постоянное  $k$ ) аппроксимирующая экспериментальные точки прямая - касательная к эллипсу

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

1. наблюдаемые линии КР связаны со свободными межмолекулярными колебаниями;
2. линии КР НЧ колебаний неоднородно уширены;
3. эта неоднородность связана в значительной степени с изменением собственной частоты колебаний осциллятора и с изменением затухания.

На основании этих данных и сделанных выше предположений можно получить

4. значение собственных частот межмолекулярных колебаний, которые хорошо совпали с известными данными по полученным в спектре ИК поглощения;
5. значение величин затухания межмолекулярных колебаний.

положение максимумов обеих колебательных НЧ линий в спектре ИК поглощения воды и параметры, получаемые из спектров КР.

	ИК (Chaplin) см <sup>-1</sup>	КР собств см <sup>-1</sup>	Дисп см <sup>-1</sup>	Ширина см <sup>-1</sup>	Дисп см <sup>-1</sup>	КР св.кол см <sup>-1</sup>
НЧ	50.0	51.3	1.3	36.0 (104.7)	2.4	44.5
ВЧ	183.4	183.6	0.5	105.0(173.3)	4.6	167.9

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

- 1) наблюдаемые линии КР связаны со свободными межмолекулярными колебаниями;
- 2) линии КР НЧ колебаний неоднородно уширены;
- 3) эта неоднородность связана в значительной степени с изменением собственной частоты колебаний осциллятора и с изменением затухания.

На основании этих данных и сделанных выше предположений можно получить

- 1) значение собственных частот межмолекулярных колебаний, которые хорошо совпали с известными данными о спектрах ИК поглощения;
- 2) значение естественных ширин линий межмолекулярных колебаний, связанных с затуханием межмолекулярных колебаний;
- 3) Значение частоты свободных межмолекулярных колебаний

число осцилляторов

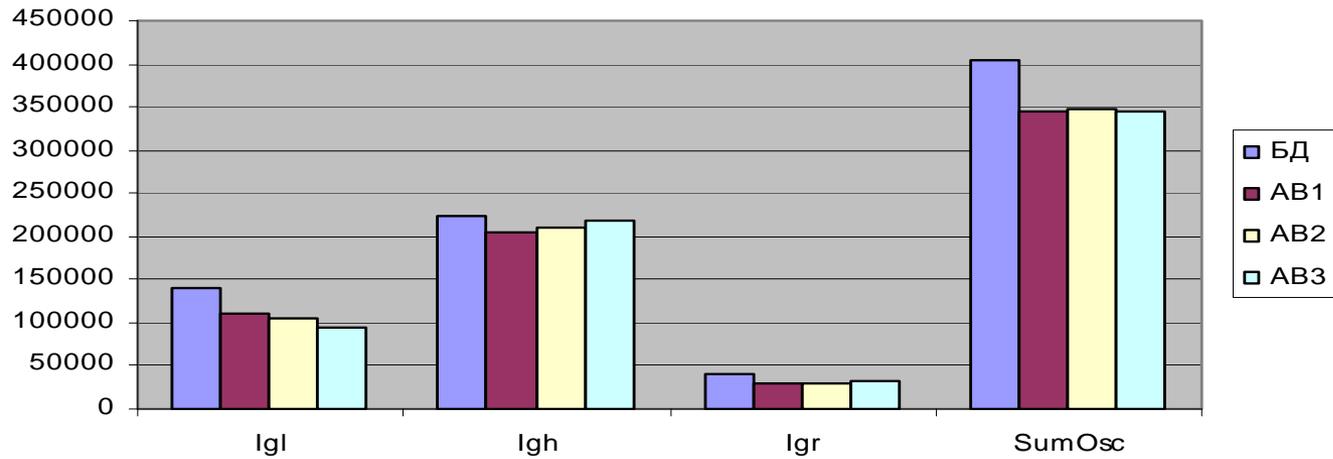


Рис.5а. Диаграмма числа осцилляторов

Добротности и их отношение

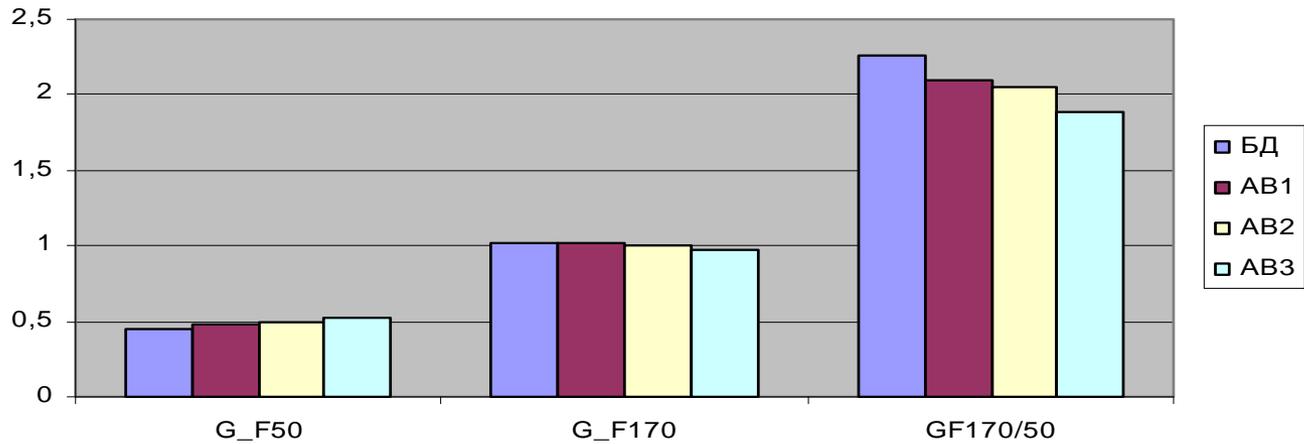


Рис5б. Диаграмма добротностей

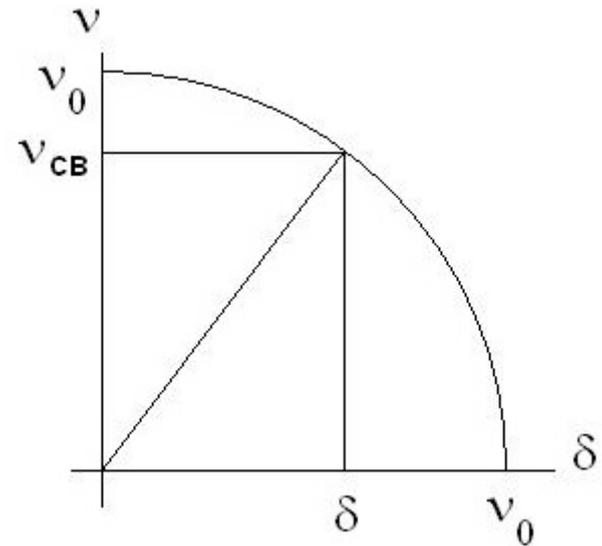
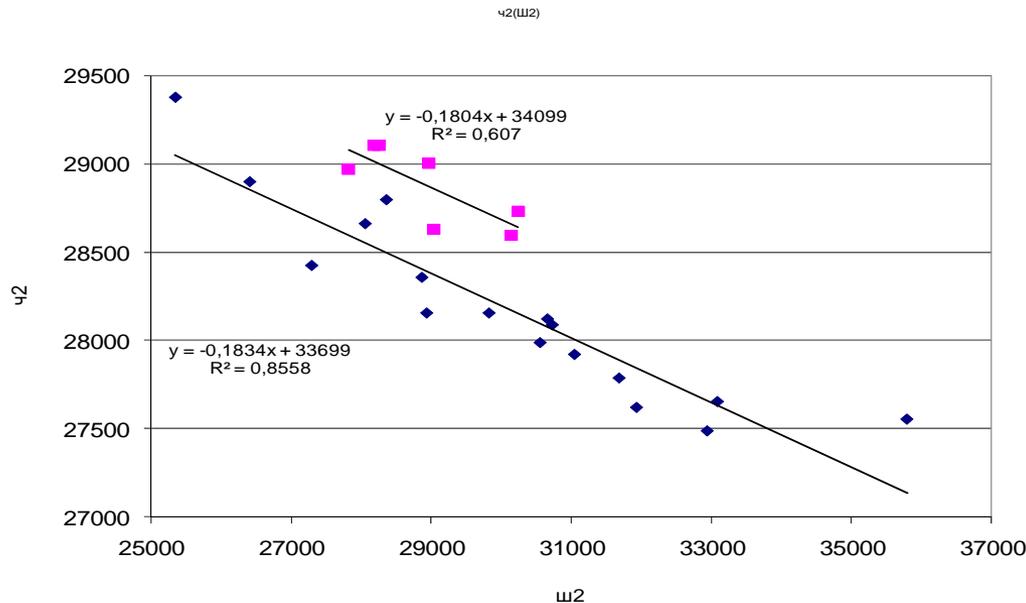
$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + kx = F(t) \quad \nu'_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \delta' = \frac{\gamma}{m} \quad \text{Собственная частота } \nu'_0 \text{ и затухание } \delta'$$

подобное поведение частоты при увеличении затухания характерно для частоты свободных колебаний возбужденного осциллятора.

$m$  масса,  $\gamma$  – связано с диссипацией,  $k$  – коэффициент упругости,  $F(t)$  – внешнее воздействие (0 при свободном колебании).

$x(t) = A \exp(-\delta' t) \sin(\nu'_{св} t)$  Движение свободного осциллятора

$\nu_0^2 = \nu_{св}^2 + \delta^2$  связь собственной частоты, затухания и частоты свободных колебаний в волновых числах



1. А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Методика и точность определения параметров низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света слабых водных растворов. Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2005, №12, с.26-33.
2. А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Концентрационные зависимости параметров низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света слабых водных растворов перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.42-48.
3. А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Временные изменения полного числа осцилляторов и корреляция ширины и положения максимума линии межмолекулярных колебаний в водном растворе перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.49-52.

предположение - собственная частота всех осцилляторов одной группы одинакова, изменяется только величина затухания, т.е. неизменность массы и силовых констант, изменяется трение.

Тогда  $\nu \Delta \nu + \delta \Delta \delta = 0$        $-\frac{\delta}{\nu} \frac{\Delta \delta}{\Delta \nu} = 1$       Первый сомножитель - обратная добротность рис.внизу.

Диапазон изменения невелик: среднее значение - 1.03 с дисперсией 0.05.

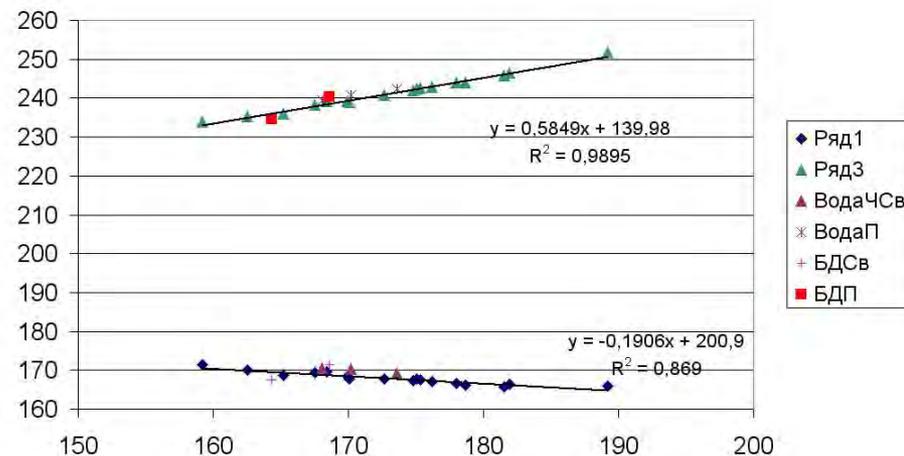
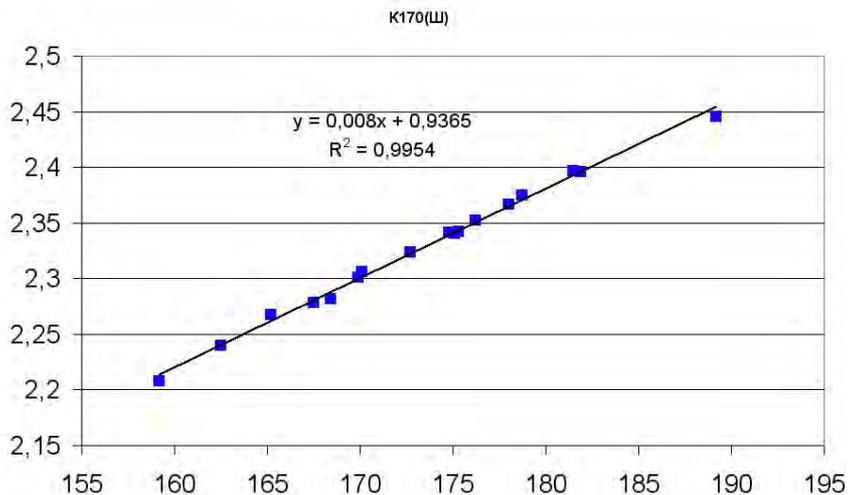
Второй сомножитель - обратная величина линейного коэффициента в зависимости частоты от ширины -0,19.

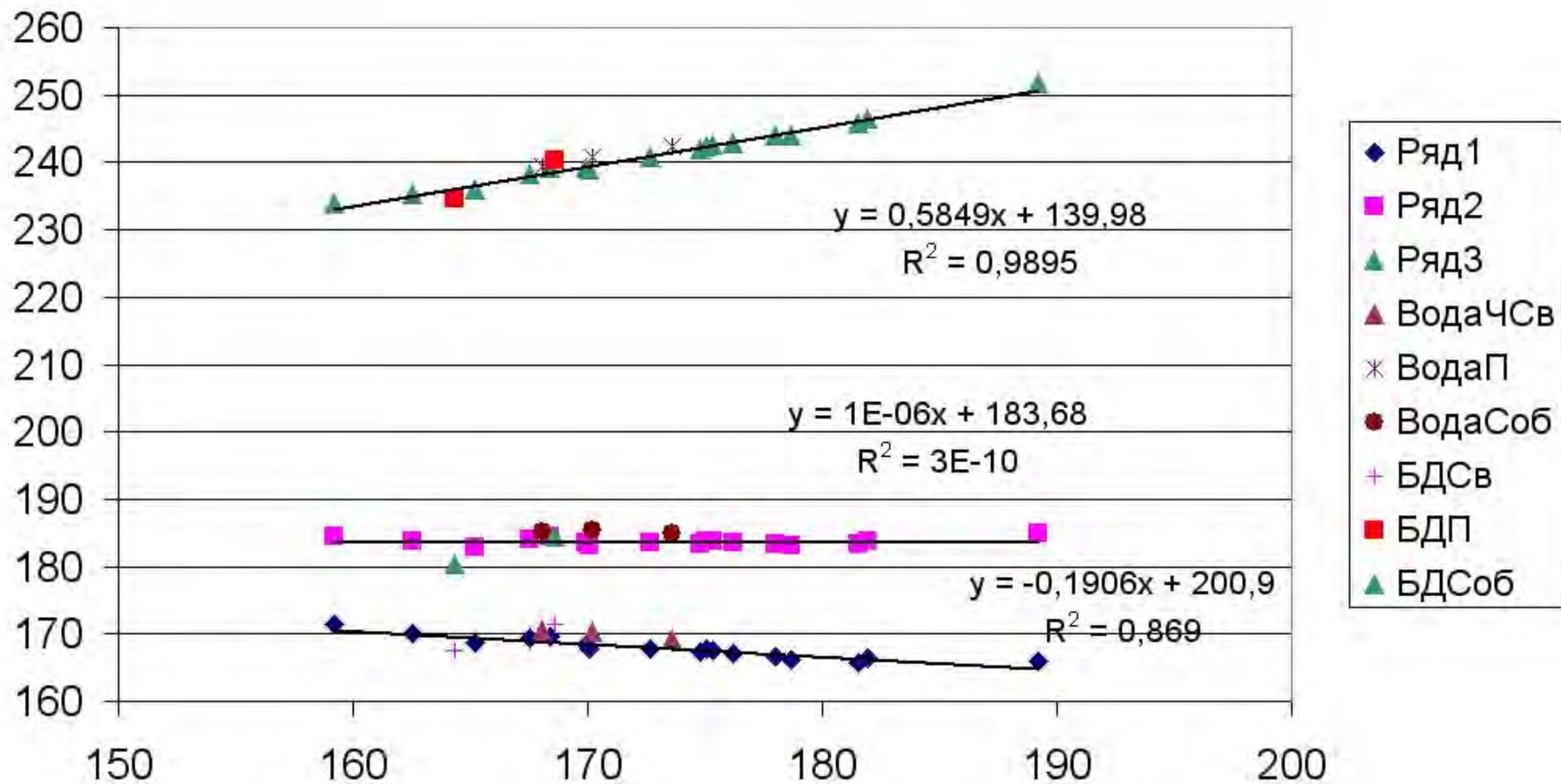
если  $\delta$  – затухание осциллятора, левая часть = -5.41

Измеритель неоднородности линии.

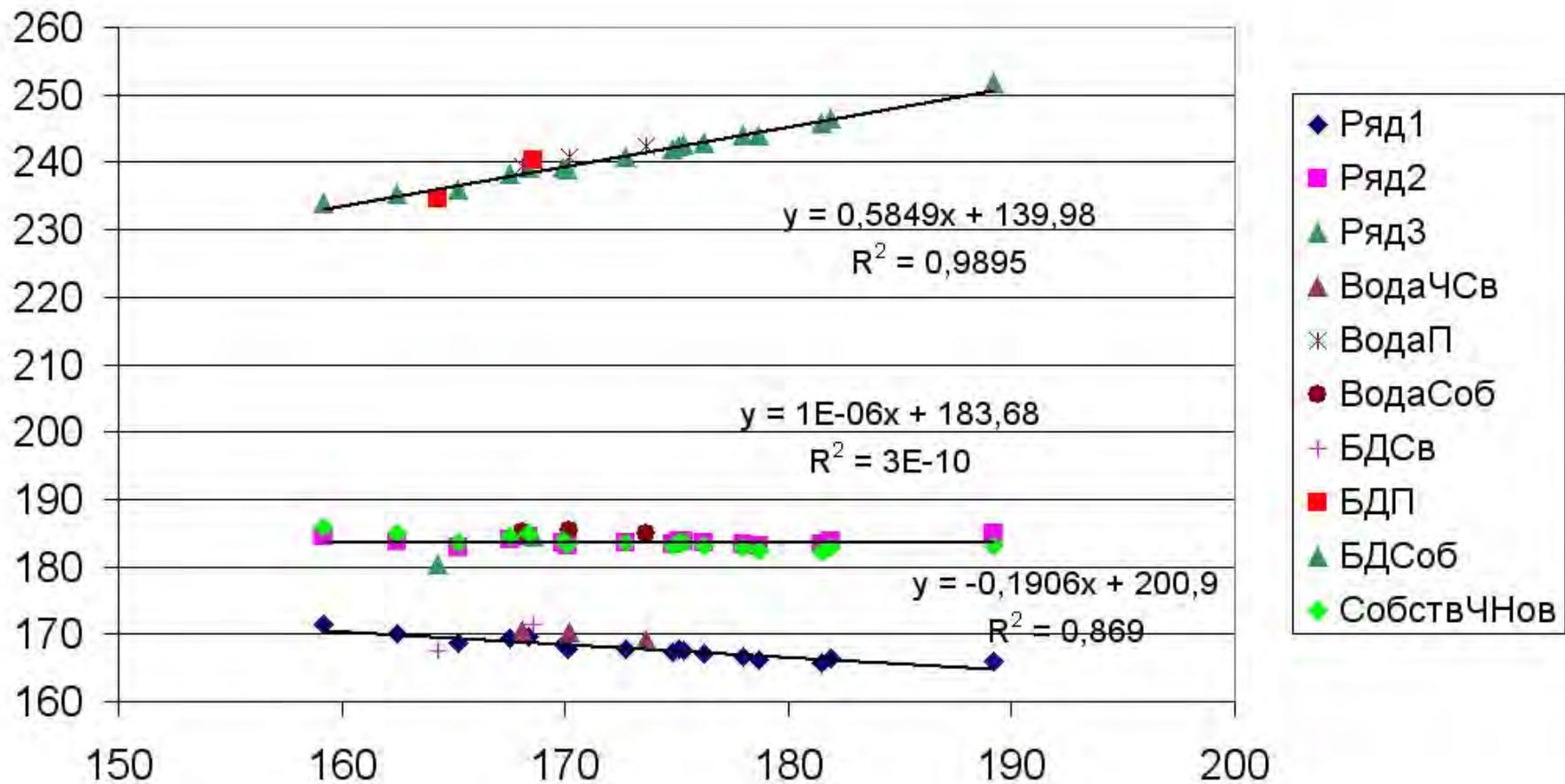
При  $\gamma = k \delta$        $k^2 = -\frac{\gamma}{\nu} \frac{\Delta \gamma}{\Delta \nu}$        $k$  - константа или изменяется с шириной.

При локальном постоянстве собственной частоты  $k$  изменяется с шириной. Среднее значение составляет 2.33 дисперсией 0.06.

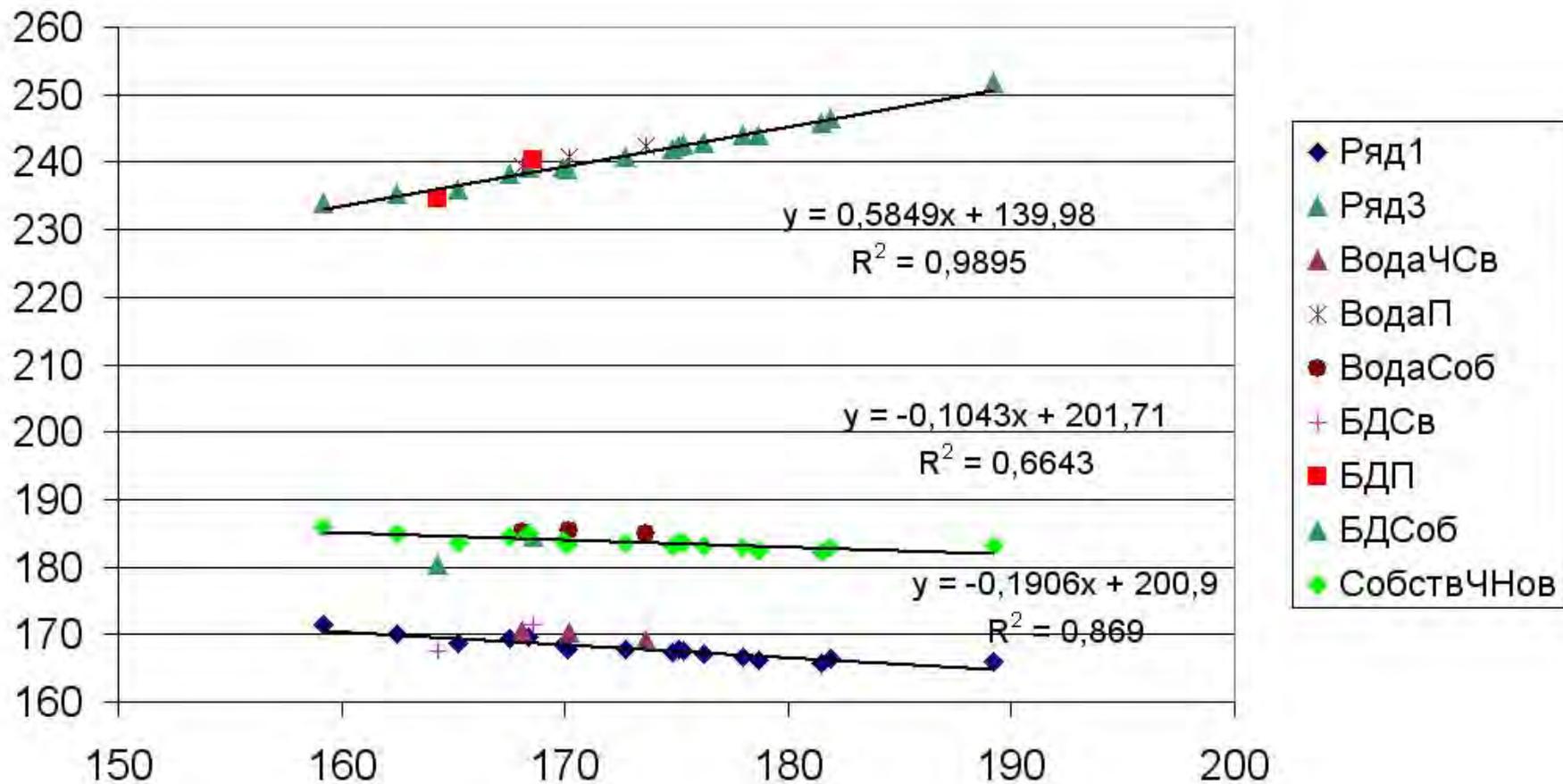




При постоянстве  $k$  во всем диапазоне наклон аппроксимирующей прямой  $-10^{-6}$   
 Среднее значение частоты составляет  $183.7 \text{ см}^{-1}$  дисперсия  $-0.5 \text{ см}^{-1}$ , дов.инт.  $-0,3 \text{ см}^{-1}$   
 Среднее значение затухания составляет  $74.5 \text{ см}^{-1}$  с дисперсией  $3.3 \text{ см}^{-1}$ .



в предположении лишь локальной неизменности частоты собственных колебаний осциллятора ( $k$  может изменяться) значения собственных частот изменяются незначительно

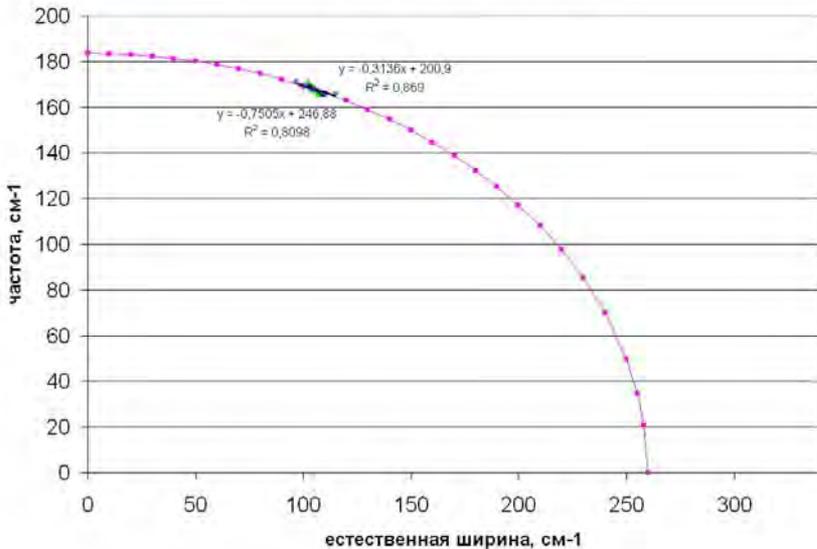


неконтролируемый фактор в разной степени может влиять и на собственную частоту и на затухание линейный коэффициент аппроксимирующей прямой составляет -0.1.

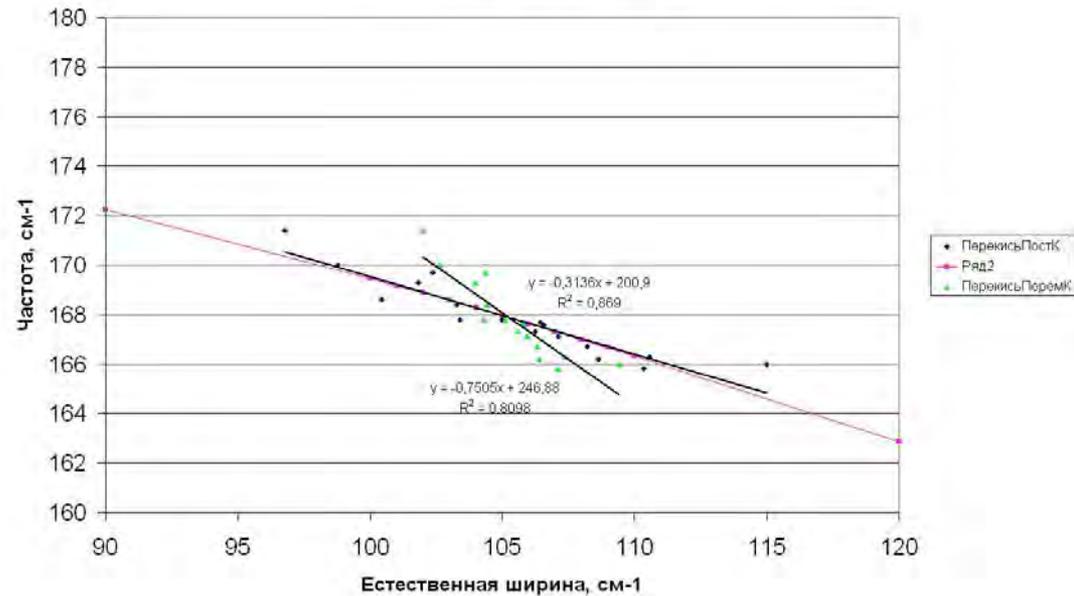
Среднее значение собственной частоты -  $183,6 \text{ см}^{-1}$ , дисперсия  $1 \text{ см}^{-1}$ , дов.инт.  $0,5 \text{ см}^{-1}$

Среднее значение затухания составляет  $74.4 \text{ см}^{-1}$  с дисперсией  $1.3 \text{ см}^{-1}$ .

Зависимость Частоты от ширины

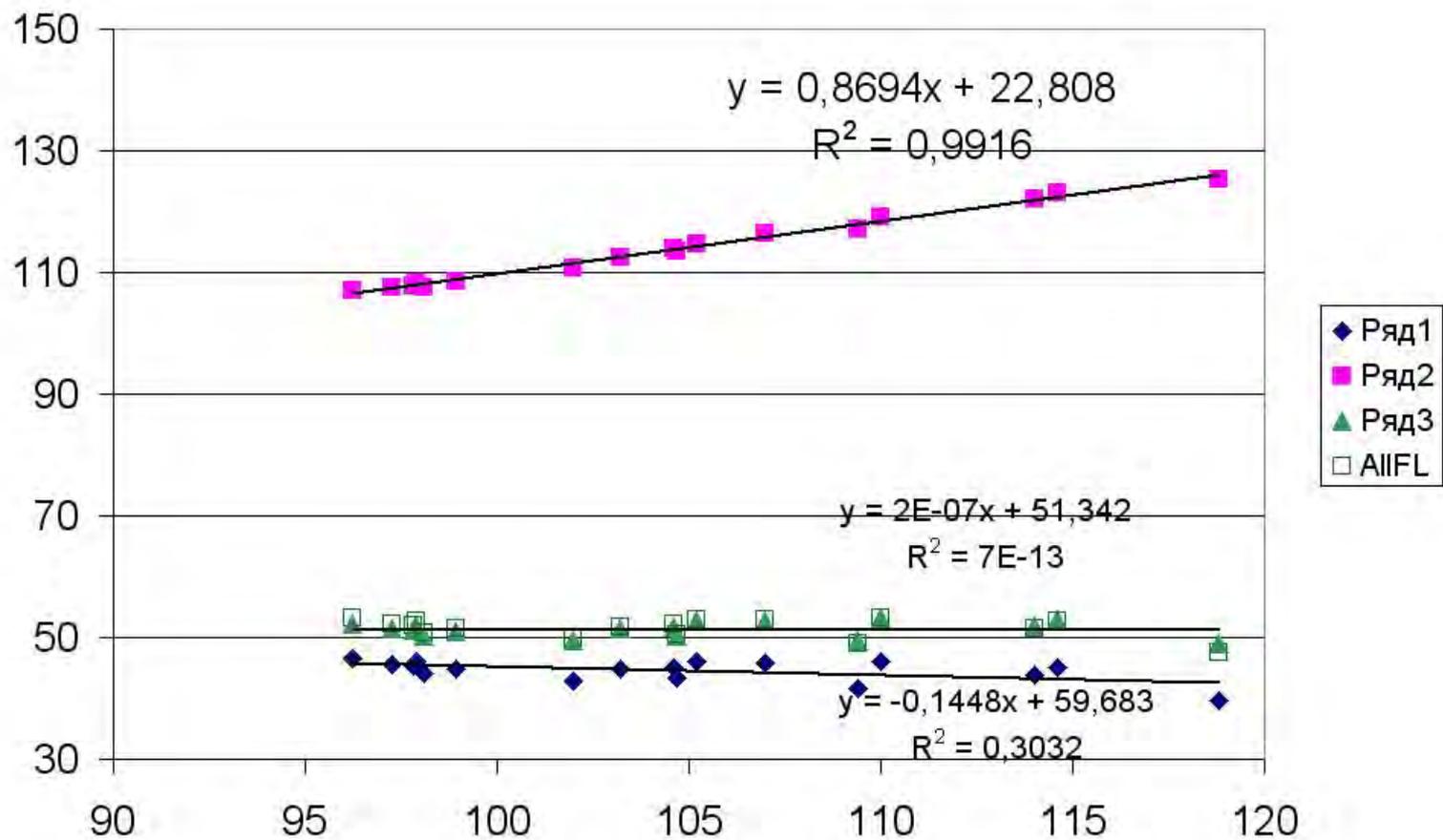


Зависимость Частоты от ширины



положение экспериментальных данных и расчетной кривой в координатах естественная ширина – частота. Расчетная кривая в этих условиях – эллипс, малая ось расположена по оси ординат. Экспериментальные данные - два варианта:

- 1) неоднородное уширение линии постоянно во всем диапазоне (постоянное  $k$ ) аппроксимирующая экспериментальные точки прямая - касательная к эллипсу
- 2) при вычислении  $k$  для каждой точки.



Для линии  $50 \text{ см}^{-1}$ .

При постоянстве собственной частоты коэффициент  $k$  составляет 4.1. собственная частота –  $51.3 \text{ см}^{-1}$  с дисперсией  $1.3 \text{ см}^{-1}$ . Среднее значение затухания составляет  $25.5 \text{ см}^{-1}$  с дисперсией  $1.6 \text{ см}^{-1}$ . При отказе от постоянства - значение собственной частоты –  $51.5 \text{ см}^{-1}$  с дисперсией  $1.6 \text{ см}^{-1}$ , дов.инт.  $0,8 \text{ см}^{-1}$ . Наклон – 0.08. Среднее значение затухания составляет  $26.0 \text{ см}^{-1}$  с дисперсией  $0.7 \text{ см}^{-1}$ . Собственная частота также неплохо совпадает с табличным значением  $50 \text{ см}^{-1}$ .

**А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Концентрационные зависимости параметров низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света слабых водных растворов перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.42.**

**А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Временные изменения полного числа осцилляторов и корреляция ширины и положения максимума линии межмолекулярных колебаний в водном растворе перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.49.**