

Проблема пространственной и спектральной неоднородности в спектрах КРС водных растворов

А.В. Крайский

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН, г. Москва kraiski@sci.lebedev.ru

Хорошо известно [1], что межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах отражаются в низкочастотных (НЧ) спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). Для жидкостей это область спектра от 3 см^{-1} до 350 см^{-1} . В настоящем докладе рассматриваются примеры исследования структурных особенностей жидкостей с водородными связями с помощью таких спектров [2-10]. Основная часть структурных исследований проводилась при помощи спектров динамической восприимчивости (ДВ), являющейся характеристикой среды. ДВ (или редуцированный спектр) вычисляется из экспериментального НЧ спектра КРС умножением на бозе-эйнштейновский и на рэлеевский множители. В воде и водных растворах спектр ДВ имеет вид двугорбой кривой с изломом на низкочастотном краю спектра. В воде и в слабых водных растворах положение максимумов находится вблизи $40\text{-}50\text{ см}^{-1}$ и $160\text{-}180\text{ см}^{-1}$. Было установлено, что горбы связаны с колебаниями затухающих осцилляторов вдоль водородной связи (высокочастотный) и поперек связи (низкочастотный). Излом связан с поворотным хаотическим движением молекулы относительно своих ближайших соседей. Исследования проводились для воды, водных растворов соляной кислоты [2] и галоидов щелочных металлов [4], изотопической воды [5], смесей органических жидкостей [3, 5-6], водных растворов перекиси водорода [7-8]. В [2] показано, что может происходить неоднородное спектральное уширение линий. В [3] показано, что частоты КРС не превосходят соответствующих частот в спектре ИК поглощения, и могут быть значительно меньше последних. В [8, 10] обнаружено направленное изменение 8 из 9 параметров спектров ДВ в процессе проведения последовательных записей спектров. В [9] показано, что в слабых растворах перекиси водорода наблюдается пространственная неоднородность структурных свойств водородных связей воды. На основании наблюдавшейся в [10] антикорреляционной зависимости между частотой горба и его шириной при интерпретации частот КР как частот свободных колебаний нами были получены естественные ширины линий затухающих осцилляторов и степени неоднородного спектрального уширения, а также определены резонансные частоты осцилляторов, совпадающие с максимумами в спектре ИК поглощения соответствующих осцилляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М.Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния света молекул и кристаллов. М. Наука, 1969.
2. G.E.Walrafen, Y.C.Chu, H.R.Carlon. Proton transfer in hydrogen bonded systems. ed.T.Bountis, Plenum Press, New York, 1992
3. T.S.Perova, D.H.Christensen, O.Faurskov Nielsen. Vibr.Spectroskopy, v.15, p.61-67, 1997
4. Tomoko Ujike, Yasunori Tomihaya, J.Chem.Phys., 1999, v.110, no.3, 1558-1568.
5. Yuko Amo, Yasunori Tomihaya, Physica A 276 (2000) 401-412.
6. A.Idrissi, S.Longelin, F.Sokolič. J. Phys.Chem., B2001, v.105, 6004-6009.
7. A.Idrissi, F.Sokolič. J.Mol.Struct. v.561-653, 271-275, (2003).
8. А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Кратк. сообщ. по физике ФИАН, М.,2005, №12, с.26-33.
9. А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Кратк. сообщ. по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.42-48.
10. А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Кратк. сообщ. по физике ФИАН, М.,2006, №1, с.49-52.