

УДК 535.375

ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРЕДЕЛАХ ПОЛОСЫ ВАЛЕНТНЫХ ОН-КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ В СПЕКТРЕ КР¹

© 2006 Н.П. Козлов, О.М. Полянская²

В работе измерена степень деполяризации в пределах полосы валентных колебаний молекулы воды в жидком состоянии. Исследования проводились с помощью автоматизированной установки на базе ДФС-24 с возбуждением от лазера ЛТИ-701 ($\lambda=532$ нм). Получена кривая степени деполяризации и исследована ее температурная зависимость. Обнаружен максимум кривой степени деполяризации в области 3520 см⁻¹, положение которого не меняется с температурой в диапазоне от 0° до 25° С.

Введение

Вода — это одно из самых распространенных веществ на Земле. Несмотря на кажущуюся простоту, она является веществом с достаточно сложным поведением и обладает целым рядом аномальных свойств, в том числе и спектроскопических. На сегодняшний день создано немало моделей, объясняющих свойства воды, но практически все они делают вывод, что аномальное поведение воды связано с наличием водородной связи между ее молекулами.

Валентные колебания свободной молекулы воды соответствуют частоте 3655 см⁻¹. В конденсированном состоянии наличие водородных связей приводит к тому, что линия смещается в область 3400 см⁻¹ и становится аномально широкой (около 600 см⁻¹). Полоса валентных колебаний воды в КР-спектре имеет выраженный асимметричный характер, который сильно зависит от температуры. В твердом состоянии доминирует низкочастотная компонента, а в жидком — при повышении температуры максимум полосы смещается в область высоких частот. Для объяснения природы этого уширения, его зависимости от температуры и изменения формы полосы было предложено несколько различных моделей [1–3].

¹Представлена доктором физико-математических наук профессором В.В. Ивахником.

²Козлов Николай Петрович (kozlov@ssu.samara.ru), Полянская Ольга Михайловна (olmi@ssu.samara.ru), кафедра оптики и спектроскопии Самарского государственного университета, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Изначально структуру полосы и ее температурную динамику пытались объяснить наличием двух составляющих, соответствующих симметричному валентному колебанию ОН-связи ν_1 и обертому деформационному колебанию $2\nu_2$ [1]. Однако в рамках подобной модели возникали сложности при объяснении температурного изменения формы контура линии. Гораздо лучше температурную динамику контура описывают модели, основывающиеся на возмущении частоты ОН-колебаний в зависимости от энергии водородной связи. При этом в наиболее простых моделях учитывают лишь статистическое распределение энергии водородных связей и не учитывают их структурные свойства [4]. Однако результаты последних работ [5] указывают на то, что сложный характер контура линий валентных колебаний КР-спектра связан с существованием устойчивых молекулярных комплексов. Поэтому для создания адекватной спектроскопической модели необходимо учитывать "геометрию" водородных связей и ее влияние на смещение частоты колебаний. Исходя из этого, представляется интересным рассмотрение поведения степени деполаризации в пределах контура полосы валентных ОН-колебаний в спектрах КР.

1. Степень деполаризации

Степень деполаризации связана с асимметрией колебания, следовательно, на нее будет влиять структура окружения молекулы. Например, наличие одной водородной связи будет приводить к большей асимметрии, чем наличие всех четырех водородных связей, и поэтому изменение частоты колебаний вследствие различного числа водородных связей, в которых участвует молекула, должно сопровождаться изменением степени деполаризации.

Экспериментально степень деполаризации определяется следующим образом:

$$\bar{\rho} = \frac{I_x}{I_y}, \quad (1.1)$$

где I_y , I_x — поляризованные компоненты интенсивности рассеянного света, которые в 90-градусной схеме рассеяния соответствуют поляризации в продольном и поперечном направлении относительно распространения возбуждающего пучка. Можно показать [6], что этот параметр связан с инвариантами β_c , β_a , γ^2 :

$$\bar{\rho} = \frac{3\gamma^2 + 5\beta_a}{10\beta_c + 4\gamma^2}, \quad (1.2)$$

которые определяются как следы произведений соответствующих тензоров рассеяния $\beta_c = Sp(S_{ci}S_{ci}^*)$, $\beta_a = Sp(a_{ik}a_{ik}^\dagger)$, а $\gamma^2 = Sp(S_{ai}S_{ai}^*)$, где S_{ci} , S_{ai} являются диагональными тензорами, обуславливающими изотропное и анизотропное рассеяние соответственно, a_{ik} — антисимметричный тензор рассеяния. Как видно из формулы (1.2), отличие от нуля степени деполаризации

возникает, если γ или β_a не равны нулю, т.е. когда имеет место асимметрия колебаний. Чем более выражена эта асимметрия, тем большее значение имеет степень деполяризации.

2. Методика проведения эксперимента

В нашей работе для экспериментальных измерений использовалась автоматизированная установка на базе спектрометра ДФС-24, описанная в [7]. Для возбуждения спектров использовалась вторая гармоника ($\lambda = 532$ нм) Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 10 мкс. Лазер работал с частотой повторения импульсов 2,5 кГц и обеспечивал плотность энергии в области перетяжки 20-50 Вт/см². Объем кюветы составил 1 см³ при толщине слоя 8 мм. Кювета термостабилизировалась с точностью $\pm 0,5^\circ$ С в диапазоне температур от 0 до 25° С.

Регистрация спектров осуществлялась в диапазоне от 3000 см⁻¹ до 3800 см⁻¹ с разрешающей способностью 1,5 см⁻¹. При одних и тех же условиях снималось несколько спектров одной и другой поляризации. При регистрации спектра в реальном времени измерялась мощность возбуждающего излучения. В регистрируемых спектрах текущее значение потока рассеянного света нормировалось на соответствующую величину мощности возбуждающего излучения, что позволяло скомпенсировать влияние нестабильности мощности Nd:YAG-лазера. Спектры, соответствующие одной температуре, усреднялись по трем реализациям, что заметно улучшало соотношение сигнал/шум.

3. Обсуждение результатов

Экспериментально были зарегистрированы спектры для 1°, 5°, 12°, 18° и 24° С. Для этого диапазона температур наблюдаются заметные изменения формы контура и смещения его максимума в высокочастотную область с увеличением температуры, что хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [3, 8]. При этом измеренное значение среднего коэффициента смещения полосы $-2,1 \pm 0,9$ см⁻¹/К, что отличается от результатов, полученных в [3]. Эта разница объясняется тем, что нами использовалась другая методика определения "центра полосы", а именно оценивалось смещение центра масс контура, тогда как в работе [3] определялось смещение центра гауссовой огибающей. В отличие от формы контура полученная зависимость степени деполяризации от частоты не изменялась (с точностью до погрешности измерений) при изменении температуры. На рис. 1 представлена полученная зависимость и указана соответствующая погрешность измерений. Для сравнения там же приведены данные из работы [9], в которой так же определялась степень деполяризации, но не исследовалась ее температурная зависимость. Приведенные кривые совпадают в центре

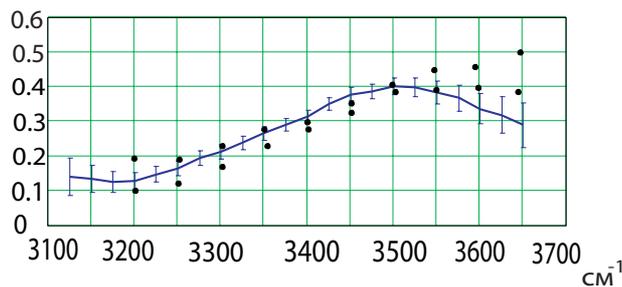


Рис. 1. Зависимость степени деполяризации от частоты для валентных ОН-колебаний в спектре КР (● ● ● — по данным работы [9] — результат, полученный в настоящей работе)

контура и заметно различаются на краях. Из представленных результатов видно, что в наших измерениях погрешность на краях контура заметно меньше, чем погрешность в работе [9], которую можно определить по представленному на рис. 1 разбросу двух измерений. Повышение точности измерений выявило немонотонный характер зависимости степени деполяризации и наличие максимума в области частоты 3520 см^{-1} . Положение этого максимума для всех измерений, полученных в данной работе, оставалось неизменным с точностью до погрешности измерений ($\pm 1,5 \text{ см}^{-1}$).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Анизотропия колебания, так же как и возмущение частоты однозначно связаны со структурой окружающих молекулу водородных связей. Поэтому каждому значению частоты должно соответствовать вполне определенное значение степени деполяризации, что объясняет сохранение формы кривой степени деполяризации при изменении температуры.

Немонотонный характер этой зависимости говорит о том, что смещение частоты валентных ОН-колебаний нельзя связать простым статистическим разбросом энергии водородных связей. Возмущению частоты соответствуют изменения "геометрии" окружающих молекулу водородных связей.

С этой точки зрения наличие максимума кривой степени деполяризации объяснимо следующими соображениями. Максимальная асимметрия колебаний будет соответствовать такому случаю, когда молекула воды связана одной единственной водородной связью с остальной структурой сетки водородных связей. При этом асимметрия колебания, а соответственно, и степень деполяризации будут выше, чем у свободной молекулы. В дальнейшем по мере увеличения количества окружающих молекулу водородных связей соответствующая асимметрия будет уменьшаться. Таким образом, полученный в работе характер поведения степени деполяризации качественно объясняется в рамках модели, связывающей возмущение частоты валентных колебаний молекулы воды с количеством и структурой окружающих ее водородных связей. Возможно, повышение точности измерений сможет вы-

явить более тонкие детали зависимости степени деполяризации от частоты, связанные с характерными структурными образованиями.

Литература

- [1] Бункин, О.А. Вынужденное комбинационное рассеяние назад на водяном аэрозоле в атмосфере / О.А. Бункин, У.Х. Копвиллем, В.М. Чудновский // Оптика и спектроскопия. – 1985. – Т. 59. – № 2. – С. 306–310.
- [2] Наберухин, Ю.И. Что такое структура жидкости? / Ю.И. Наберухин // Журнал структурной химии. – 1981. – Т. 22. – № 6. – С. 62–80.
- [3] Першин, С.М. Наблюдение льдоподобного состояния в переохлажденной воде и его разрушение импульсами лазера / С.М. Першин // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 95. – № 4. – С. 628–636.
- [4] Наберухин, Ю.И. Обоснование непрерывной модели строения жидкой воды посредством анализа температурной зависимости колебательных спектров / Ю.И. Наберухин // Журнал структурной химии. – 1980. – Т. 21. – № 3. – С. 95–105.
- [5] Першин, С.М. Спектроскопия комбинационного рассеяния колебаний ОН-групп структурных комплексов жидкой воды / С.М. Першин // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т. 98. – № 4. – С. 594–605.
- [6] Сущинский, М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М.М. Сущинский. – М.: Наука, 1969.
- [7] Козлов, Н.П. Автоматизированный спектральный комплекс для регистрации спектров комбинационного рассеяния / Н.П. Козлов, О.М. Полянская // IX международная научная молодежная школа Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. – 2005. – С. 303–307.
- [8] Scherer, J. Raman spectra and structure of water from -10 to 90° / J. Scherer, K. Go, S. Kint // Physical chemistry. – 1974. – V. 78. – № 13. – P. 1304–1313.
- [9] Weston, R.E. Raman spectra of electrolyte solutions in light and heavy water / R.E. Weston // Spectrochimica Acta. – 1962. – V. 78. – P. 1257–1277.

Поступила в редакцию 12/III/2006;
в окончательном варианте — 20/III/2006.

**VARIATION OF DEPOLARIZATION DEGREE WITHIN
THE LIMITS OF STRIP VALENT OH-FLUCTUATIONS
MOLECULES OF WATER IN RAMAN³**

© 2006 N.P. Kozlov, O.M. Polyanskaya⁴

In the paper the degree of depolarization in the limits of a strip of valent fluctuations of a molecule of water in a liquid condition is obtained. Investigations are carried out by the automated installation on the basis of spectrometer DFS-24 with excitation from laser LTI-701 ($\lambda=532$ nm). The curve of a degree of depolarization is received and its temperature dependence is studied. The maximum of a curve degree of depolarization in the field of 3520 cm^{-1} which position does not vary with temperature changes in a range from 0°C up to 25°C is found.

Paper received 12/III/2006.

Paper accepted 20/III/2006.

³Communicated by Dr. Sci. (Phys. & Math.) Prof. V.V.Ivakhnik.

⁴Kozlov Nikolay Petrovich (kozlov@ssu.samara.ru), Polyanskaya Olga Mikhailovna (olmi@ssu.samara.ru), Dept. of Optics and Spectroscopy, Samara State University, Samara, 443011, Russia.