

УДК 536.375:543.3:543.42

МЕТОДИКА И ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СЛАБЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. В. Крайский, Н. Н. Мельник

В работе излагается усовершенствованная методика измерений параметров низкочастотного спектра динамической восприимчивости (ДВ) водных растворов, определенных по спектрам комбинационного рассеяния света. Спектр ДВ хорошо аппроксимируется по алгоритму Маркара двумя лоренцевскими компонентами, релаксационной составляющей и линейно нарастающим с частотой фоном в области частот $4\text{ см}^{-1} - 320\text{ см}^{-1}$. На примере запаянной в ампулах воды, предназначенной для инъекций, сопоставляются определенные таким образом параметры при последовательных измерениях. Показано, что изменения этих параметров происходят направленно. При этом скорее всего происходит перераспределение числа осцилляторов между компонентами.

Рассеяние света в жидкостях в области низких частот (НЧ) ($0 - 350\text{ см}^{-1}$) связано с межмолекулярными взаимодействиями и включает, во-первых, крыло линии Рэлея, обусловленное поворотным движением молекул, и, во-вторых, компоненты, связанные с низкочастотным взаимным колебательным движением молекул. Спектр зависит от структуры межмолекулярных связей, зависящих, в частности, и от имеющихся примесей [1]. Представляется поэтому достаточно актуальным исследовать низкочастотные спектры в слабых водных растворах с целью их диагностики. При этом возникают вопросы интерпретации спектров и точности определения параметров спектров. Настоящая работа посвящена разработке методики определения параметров спектров и точности их определения для воды [2].

Типичный вид спектра КРС в области низких частот приведен на рис. 1.

В настоящее время для описания механизма возникновения этих спектров имеются три основных подхода. Одним из первых и прежде всего разрабатывавшихся механизмов, объясняющих несмещенные лоренцианы крыла линии Рэлея, является релаксационный [3 – 4], для описания которого достаточно трех параметров, два из них – времена релаксации, причем он описывает спектр лишь в низкочастотной области.

Другой механизм, фрактальный, связан со сложной топологией межмолекулярных связей [5 – 10]. При его помощи также можно описывать свойства спектра в низкочастотной части спектра.

Достаточно широкое распространение получил третий механизм, в котором спектр в области $20 - 300 \text{ см}^{-1}$ связан с межмолекулярными трансляционными колебательными движениями, а в области $0 - 50 \text{ см}^{-1}$ – с хаотическими медленными поворотными сильнотухающими движениями молекул [11 – 18]. В отличие от первых двух механизмов последний хорошо аппроксимирует спектр вплоть до 320 см^{-1} .

В рамках этой модели [17] динамическая восприимчивость (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 зависимости динамической восприимчивости от частоты, приведенной на рис. 2, четко видны два широких горба. На горбе с частотой максимума $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ хорошо видна особенность в виде излома.

В [17] для аппроксимации спектра до частот 250 см^{-1} успешно применена разработанная в [19] модель диэлектрической релаксации, основанная на вращательном релаксационном движении диполя, описываемом набором нескольких случайных телеграфных процессов. В упрощенном виде вместе с параметрами двух смещенных лоренцианов модель имеет 10 подгоночных параметров. Релаксационный член кроме затухающего знаменателя имеет пропорциональный частоте числитель.

В настоящей работе для аппроксимации наблюдаемого спектра ДВ в области частот $4 \text{ см}^{-1} - 320 \text{ см}^{-1}$ релаксационную поворотную часть восприимчивости мы приняли в виде

$$\chi_r'' = \frac{I_r \nu}{1 + \left(\frac{2\nu}{\delta\nu_r}\right)^2},$$

где восприимчивость на нулевой частоте обращается в 0.

Для расширения области аппроксимации в высокочастотную сторону мы рассматривали дополнительный параметр, связанный с фоном в виде пьедестала, описываемого полиномом 2-й степени по частоте. Результаты показали, что при подгонке параметров алгоритм в итоге устремляет фон к линейной зависимости. При этом наилучший результат получается при пропорциональной зависимости. Такое поведение фона можно связать с наличием слабой люминесценции. Т.о., окончательное выражение для аппроксимирующей функции в диапазоне частот $4 \text{ см}^{-1} - 320 \text{ см}^{-1}$ мы взяли в виде

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

где имеется 9 подгоночных параметров: $I_r, \delta\nu_r, I_{low}, \nu_{low}, \delta\nu_{low}, I_h, \nu_h, \delta\nu_h, I_c$. Это позволило нам получить хорошую аппроксимацию в области частот $4 \text{ см}^{-1} - 320 \text{ см}^{-1}$. Все спектры КРС нормировались на значение интенсивности валентного полносимметричного колебания воды ($\nu \approx 3400 \text{ см}^{-1}$). На рис. 2 представлена аппроксимация экспериментально полученного спектра выражением (2) с подгоночными параметрами, определенными по алгоритму Маркара (наискорейшего спуска). Тут же приведены все разложения этого спектра по контурам, соответствующим различным слагаемым выражения (2). Нетрудно видеть достаточно хорошее соответствие между аппроксимирующей функцией и наблюдаемым спектром. Следует отметить, что аппроксимация по (2) происходит достаточно устойчиво и быстро, с хорошей сходимостью. Доверительные интервалы для подгоночных параметров определяются с хорошей точностью от долей процента для ν_h до нескольких процентов для интенсивностей.

При работе с различными растворами стало понятно, что при помощи базовых параметров, входящих в выражение (2), имеет смысл определить производные величины, которые имеют ясный физический смысл.

1. Величина максимума пика динамической восприимчивости, связанного с релаксационным членом, задается выражением

$$I_{rmax} = I_r \delta\nu_r / 4.$$

Положение его соответствует частоте

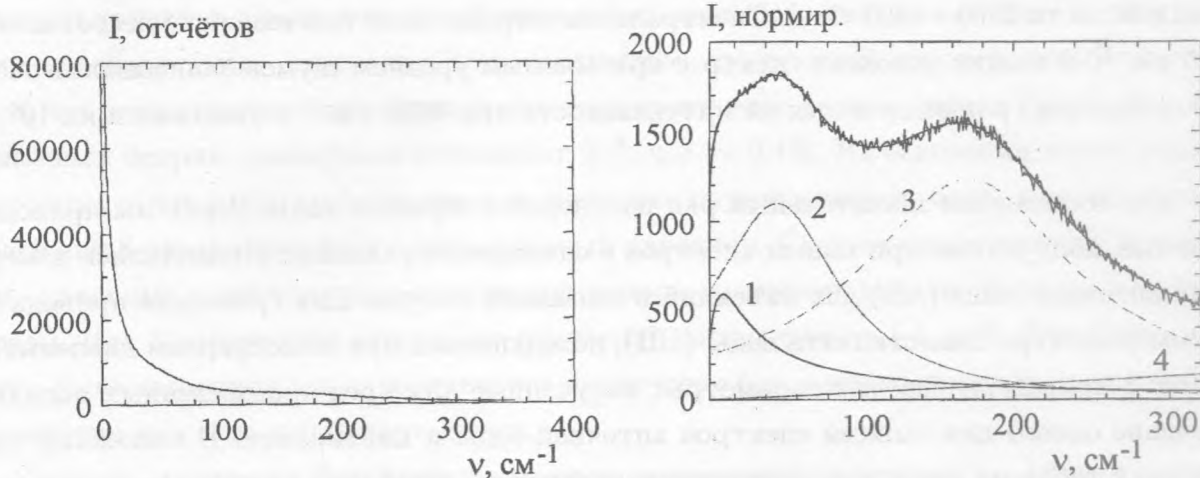


Рис. 1. Низкочастотный спектр комбинационного рассеяния света в воде.

Рис. 2. Аппроксимация динамической восприимчивости воды и компоненты разложения на контуры: релаксационная компонента (1), низкочастотный лоренциан (2), высокочастотный лоренциан (3), линейно нарастающий пьедестал (4).

$$\nu_{rmax} = \delta\nu_r/2.$$

2. Добротности колебательных движений, задаваемые как отношение положения максимума лоренциана ν_α к его ширине на половине высоты $\delta\nu_\alpha$, где α обозначает соответствующее колебание, и отношение добротностей высокочастотного и низкочастотного колебаний.

3. Площади под каждым из составляющих контуров, которым мы придаем смысл числа осцилляторов в соответствующей компоненте (хотя, вообще говоря, может изменяться и сила осциллятора).

Запись спектров проводилась на спектрометре U-1000 фирмы Jobin-Yvon (Франция) при возбуждении излучением аргон-криптонового лазера с длиной волны 488 нм в 90° геометрии. Электрический вектор падающего излучения был перпендикулярен направлению рассеяния. Между рассеивающим объемом и спектрометром поляризационный анализатор не ставился и регистрировалась сумма всех поляризационных компонент. Перед записью каждого спектра проводилась юстировка прибора. В начале записывался

спектр в области $3 - 350 \text{ см}^{-1}$. Для нормировки записывалась полоса валентных колебаний в области $2500 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Спектральная ширина щели при измерениях составляла 1.5 см^{-1} . В наших условиях спектр с приемлемым уровнем шумов записывался около 40 мин. Спектр нормировался на интенсивность при 3400 см^{-1} и умножался на 10^4 .

Мы исследовали значительный ряд растворов и образцов воды. Здесь мы приводим данные, полученные при записи спектров в одинаковых условиях. Проводились измерения аптечной воды (АВ) для инъекций в запаянной ампуле. Для сравнения приводится пример спектра бидистиллята воды (БД), находящегося при атмосферном давлении. В табл. 1 приведены базовые параметры, полученные для трех произведенных подряд в течение одного дня записей спектров аптечной воды и дистиллята. В последних трех строках таблицы приведены данные статистической обработки каждого из параметров для аптечной воды.

Т а б л и ц а 1

Базовые параметры модели

Образец	I_{low} отн.ед.	ν_{low} см^{-1}	$\delta\nu_{low}$ см^{-1}	I_h отн.ед.	ν_h см^{-1}	$\delta\nu_h$ см^{-1}	I_c отн.ед.	I_r отн.ед.	$\delta\nu_r$ см^{-1}
БД	1366	46.0	102.1	1366	167.6	164.3	0.79	104.2	27.8
АВ1	1121	47.3	97.8	1225	170.6	168.1	0.44	96.2	24.2
АВ2	1102	47.2	96.6	1233	170.3	170.2	0.44	96.0	24.8
АВ3	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
σ	43	0.07	3.32	14	0.79	2.78	0.04	0.81	0.76
σ/A_{cp}	0.040	0.0014	0.035	0.012	0.005	0.016	0.101	0.008	0.031

Обращает на себя внимание тот факт, что для всех параметров наблюдается направленная временная динамика. Исключение составляет лишь положение максимума низкочастотного лоренциана, но разброс его положения составил существенно меньшую величину (0.13%), чем у других параметров, и, видимо, носит шумовой характер. Для остальных параметров изменения носят явно направленный сдвиг, хотя для каждого параметра направление изменения может быть своим, но при повторном измерении оно сохраняет свое направление и увеличивает свою величину.

Если в качестве основной гипотезы примем предположение, что изменения носят шумовой характер с равновероятной возможностью выбора знака изменения на каждом шаге и независимого изменения всех параметров, то простой вероятностный расчет дает, что вероятность сохранения знака изменения всех восьми параметров при трех сделанных подряд измерениях составляет 2^{-8} , т.е. $\sim 0.4\%$. На основании этого можно утверждать, что с большой степенью вероятности определенные по этим трем спектрам изменения 8 параметров носят направленный характер. Следует еще отметить, что все относительные изменения параметров при втором измерении заметно больше, чем при первом. Для 7 параметров отношение изменений составляет от 1.4 до 5. Для интенсивности люминесценции это относительное увеличение более чем на порядок превосходит увеличение для остальных параметров.

Точность измерения большинства базовых параметров составила 1 – 4% и, в основном, совпала с доверительным интервалом, который давала программа. При этом точность определения параметра I_c составила 10%. Исключение составило положение максимума низкочастотного лоренциана, статистический разброс которого составил 0.15%, и был на порядок меньше доверительного интервала, даваемого аппроксимирующей программой.

Т а б л и ц а 2

Производные величины

Образец	I_{rmax} отн. ед.	I_{lum} отн. ед.	I_{g_i} отн. ед.	I_{g_h} отн.ед.	I_{g_r} отн.ед.	$SumOsc^*$ отн.ед.	$Q_l =$ $\nu_{low}/\delta\nu$	$Q_h =$ $\nu_h/\delta\nu_h$	Q_h/Q_l
БД	724	251	102303.1	191875.9	40210.9	334390	0.45	1.02	2.26
АВ1	581	141	81642.11	175917.1	29279.25	286838	0.48	1.01	2.10
АВ2	594	140	79440.26	178900.9	30484.66	288826	0.49	1.00	2.05
АВ3	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
σ	13	13	5184	4538	1330	1074	0.02	0.02	0.11
σ/A_{cp}	0.022	0.101	0.067	0.025	0.044	0.004	0.036	0.021	0.056

* $SumOsc$ – полное число осцилляторов ($\sum I_\alpha$).

Из табл. 1 видно, что максимальным относительным изменением обладает интенсивность фона. Данное поведение может быть связано с хорошо известным эффектом

“выжигания” фотолюминесценции исследуемого образца под действием лазерного излучения. С другой стороны, из табл. 2, где приведены данные производных величин, обращает на себя внимание тот факт, что, хотя число осцилляторов (т.е. площадь под соответствующей кривой) по каждому из базовых контуров изменяется от 2.5% до 6.7%, но общее число осцилляторов изменяется всего на 0.4%, что может говорить о перераспределении числа осцилляторов в процессе измерений. Это может указывать на структурную перестройку в воде.

Следует отметить, что по большинству базовых параметров дистиллированная вода отличается от запаянной в ампулу воды, предназначенной для инъекций.

Т.о., в работе усовершенствована методика измерений параметров динамической восприимчивости, полученных с помощью комбинационного рассеяния света в крыле линии Рэля водных растворов. Спектр динамической восприимчивости хорошо аппроксимируется двумя лоренцевскими компонентами, релаксационной составляющей и линейно нарастающим с частотой фоном в области частот $4 \text{ см}^{-1} - 320 \text{ см}^{-1}$. Обнаружено, что в воде, предназначенной для инъекций, запаянной в ампулах, в процессе измерений параметры динамической восприимчивости изменяются. Каждый параметр имеет свой знак изменения, который в процессе измерений сохраняется, причем величина изменений увеличивается. Особенно существенно изменение интенсивности люминесцентного фона. Положение максимума низкочастотного лоренциана при этом практически не изменяется. При относительном изменении числа осцилляторов в каждой из компонент динамической восприимчивости общее число осцилляторов в процессе измерений изменялось существенно меньше, что может свидетельствовать о перераспределении числа осцилляторов.

На наш взгляд, полученные результаты показывают, что низкочастотные спектры КРС в воде требуют дальнейших более тщательных исследований, которые могут дать интересные и важные результаты.

Авторы признательны Д. А. Крайской за полезное обсуждение вопросов, связанных с вероятностной трактовкой наблюдавшихся эффектов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Су щ и н с к и й М. М. Спектры комбинационного рассеяния света молекул и кристаллов. М., Наука, 1969.

- [2] Крайский А. В., Мельник Н. Н., Соколовский А. Г. Сб. трудов 6-й Межд. конф. "Экология человека и природа" Россия, Москва – Плес, 5.07 – 11.07.04, г. Иваново, ИВГУ, с. 52.
- [3] Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., Наука, 1965.
- [4] Фабелинский И. Л. УФН, **164**, N 9, 897 (1994).
- [5] Лернер И. В., Мельник Н. Н., Цапенко Л. М. и др. Препринт N 22, ИСАН, Троицк, 1988.
- [6] Багрянский В. А., Малиновский В. К., Новиков В. Н. и др. ФТТ, **30**, N 8, 2360 (1988).
- [7] Majolino D., Mallamace F. M., Migliardo P., et al. Phys. Rev., E, **47**, N 4, 2669 (1993).
- [8] Большакова А. З., Салецкий А. М., Червяков А. В. Опт. и спектр., **90**, N 2, 282 (2001).
- [9] Чмель А. Е., Смирнов А. Н., Шашкин В. С. ФТТ, **43**, вып. 5, 804 (2001).
- [10] Давыдова В. Н., Мельник В. И., Нелипович К. И. и др. ФТТ, **43**, вып. 8, 1528 (2001).
- [11] Edwards G. and Changle Liu. Phys. Rev., A, **44**, 2709 (1991).
- [12] Walrafen G. E., Chu Y. C., and Carlon H. R. Proton transfer in hydrogen bonded systems. ed. T. Bountis, Plenum Press, New York, 1992.
- [13] Mc Morrow D., Thantun N., Melinger J. S., et al. J. Phys. Chem., **100**, 10389 (1996).
- [14] Perova T. S., Christensen D. H., and Nielsen O. Faursov. Vibr. Spectroscopy, **15**, 61 (1997).
- [15] Idrissi A., Ricci M., Bartolini P., et al. J. Chem. Phys., **111**, 4148 (1999).
- [16] Kirillov S. A. and Nielsen O. F. J. Mol. Struct., **526**, 317 (2000).
- [17] Yuko Amo and Yasunori Tomihaya. Physica, A **276**, 401 (2000).
- [18] Idrissi A., Longelin S., and Sokolič F. J. Phys. Chem., **105**, 6004 (2001).
- [19] Shibata F., Uchigama C., and Maruyama K. Physica, A **161**, 42 (1989).

Поступила в редакцию 1 сентября 2005 г.