

УДК 536.375:543.3:543.42

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СЛАБЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

А. В. Крайский, Н. Н. Мельник

По усовершенствованной методике измерений параметров низкочастотного спектра динамической восприимчивости, определенных по спектрам комбинационного рассеяния света, изучались концентрационные зависимости этих параметров в слабых водных растворах (3% и менее) перекиси водорода. Обнаружено изменение этих параметров с уменьшением концентрации до значений, при которых среднее расстояние между молекулами перекиси составляет 1.5 – 1.8 нм.

В настоящий момент вода является одним из наиболее популярных объектов исследований. Существует множество гипотез, в которых те или иные свойства воды и ее растворов определяются т.н. “структурой воды”. Наличие любых структурных изменений должно приводить к изменению ее физических свойств и, в частности, оптических. Наибольшее проявление их должно наблюдаться в межмолекулярных взаимодействиях. Это т.н. область низкочастотных колебаний от 0 до 350 см^{-1} (крыло линии Рэлея, обусловленное поворотными движениями молекул и компоненты, связанные с низкочастотными взаимными колебаниями молекул). Удобным методом исследования в этой области является комбинационное рассеяние света [1].

В настоящей работе исследовались изменения параметров контуров низкочастотных спектров КРС в зависимости от концентрации слабых водных растворов перекиси водорода. Смысл концентрационных измерений параметров спектра, нам кажется, состоит в том, что уменьшение концентрации растворенного вещества может, во-первых, приводить к уменьшению взаимодействия молекул этого вещества при увеличении среднего расстояния между ними, во-вторых, к уменьшению доли области с измененными

свойствами растворителя вследствие взаимодействия с молекулами растворенного вещества, когда диаметр области измененных свойств меньше среднего расстояния между молекулами растворенного вещества.

Перекись водорода в качестве примеси была выбрана в силу ряда причин: 1) ранее мы уже измеряли спектры слабых водных растворов перекиси [2]; 2) доступность и простота получения ее слабых растворов; 3) ее органическое родство с водой, поскольку она состоит из тех же химических элементов; 4) наличие внутреннего стандарта для калибровок (частота характеристических колебаний иона $O_2^{2-} \sim 877 \text{ см}^{-1}$ [3]), позволяющее проводить независимое определение концентрации перекиси.

К недостаткам перекиси следует отнести нестабильность ее в растворе, которую можно, по крайней мере в некотором приближении, компенсировать измерением концентрации.

Методика регистрации спектров КРС описана в [4]. 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 при комнатной температуре. Общий записываемый спектральный диапазон лежал в пределах $-3 - +3 \text{ см}^{-1}$ для аппаратной функции, $3 - 350 \text{ см}^{-1}$ для НЧ спектра, $830 - 930 \text{ см}^{-1}$ для линии перекиси и $2500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ для калибровочной линии воды. Спектральная ширина щели при измерениях составляла 1.5 см^{-1} . В наших условиях спектр с приемлемым уровнем шумов записывался около 70 мин.

Измерения проводились в растворах, приготовленных из медицинской 3% перекиси водорода. В процессе работы использовались три исходных раствора разных производителей. В качестве растворителя в описанной здесь совокупности измерений использовались дистиллят воды. Раствор изготавливался непосредственно перед каждым измерением и тщательно перемешивался. Поскольку юстировка установки выполнялась перед каждым измерением, то задержка начала измерения от момента составления раствора могла изменяться в пределах 5 – 20 мин.

Прежде всего была проверена пропорциональность зависимости интенсивности характеристической линии перекиси (877 см^{-1}) от концентрации. Для этого записывался спектр в области характеристической линии перекиси, измерялась интенсивность этой линии и сопоставлялась с технологически заложенной концентрацией. Первый неразбавленный раствор был взят в качестве эталона и его концентрации было приписано значение 3%. На рис. 1а показаны этот спектр и аппроксимирующая его кривая, которая

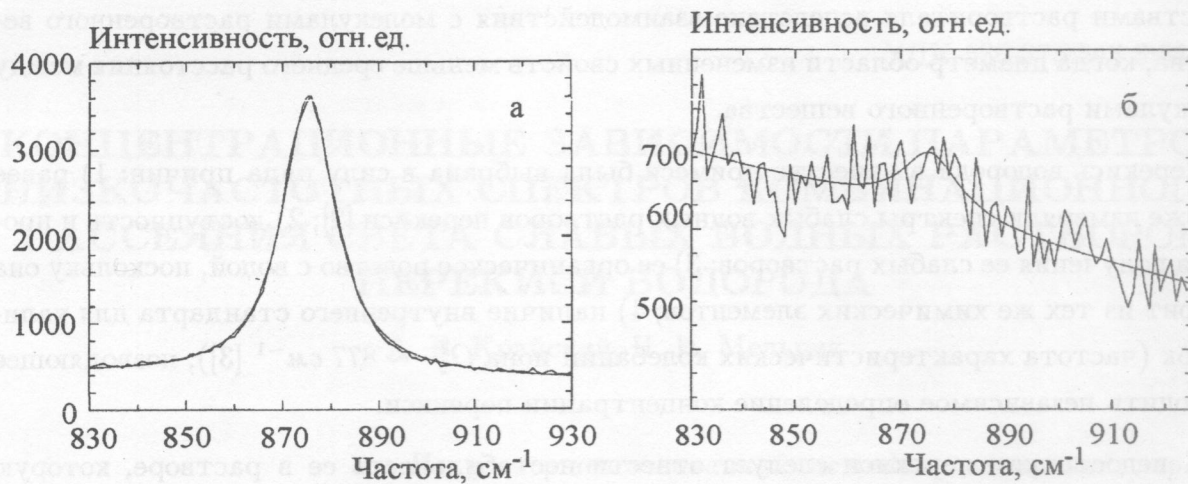


Рис. 1. Спектр характеристической линии раствора перекиси водорода и аппроксимирующие кривые для раствора перекиси с концентрацией 3% (а) и 0.045% (б).

выбиралась в виде:

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

где I_0 – интенсивность линии, ν_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. Эти параметры были подгоночными в процессе аппроксимации.

В результате аппроксимации спектра рассеяния в 3% растворе перекиси формулой (1) для лоренциана были получены следующие параметры линии: центральная частота – 875.5 см^{-1} , ширина на половине высоты – 13.07 см^{-1} , интенсивность 3220 отсчетов (т.е. 32.2% от значения интенсивности на нормировочной частоте 3400 см^{-1}).

Определение I_0 для концентраций перекиси, превышающих 0.1%, проводилось так же, как для исходного раствора. Для меньших концентраций из-за небольшого превышения сигнала над шумами при аппроксимации значения частоты и ширины характеристической линии были фиксированными и принимались равными 875.5 см^{-1} и 13.35 см^{-1} , варьировались лишь высота лоренциана и параметры линейной аппроксимации фона. В результате все точки хорошо легли на пропорциональную зависимость измеренной концентрации от планируемой при составлении. Угловым коэффициентом аппроксимирующей прямой составил 1.005 с доверительным интервалом 0.007.

Следует отметить, что в качестве независимой переменной можно рассматривать

объемную концентрацию, но при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий более важно иметь представление о расстоянии между взаимодействующими молекулами. В этом случае логичнее перейти от обычной объемной концентрации к линейной $C_{лин} = C_{объ}^{1/3}$. Можно также рассматривать обратную величину $N_{лин} = 1/C_{лин}$, которая является средним расстоянием между молекулами примеси, нормированным на средний размер молекулы растворителя. При этом $N_{лин} - 1$ фактически показывает сколько молекул растворителя разделяют молекулы растворенного вещества. В настоящей работе мы будем рассматривать зависимость от $N_{лин}$. Методика определения параметров НЧ спектров подробно описана в [4].

Спектр динамической восприимчивости, как и в случае воды [4], хорошо аппроксимируется суммой четырех компонент: двух лоренцианов, одного релаксационного члена и линейно нарастающего с частотой фона, связываемого нами с люминесценцией. Имеется 9 подгоночных параметров: интенсивность релаксационной компоненты I_r , ширина релаксационной компоненты $\delta\nu_r$, интенсивность низкочастотной компоненты I_{low} , положение максимума низкочастотного лоренциана ν_{low} , его ширина $\delta\nu_{low}$, интенсивность высокочастотной компоненты I_h , положение максимума высокочастотного лоренциана ν_h , его ширина $\delta\nu_h$, параметр интенсивности люминесценции I_c .

Кроме базовых параметров, мы использовали еще и производные величины. К ним относятся следующие: 1) величина максимума пика, связанного с релаксационным членом $I_{rmax} = I_r \delta\nu_r / 4$, положение его соответствует частоте $\nu_{rmax} = \delta\nu_r / 2$; 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 и их сумма, которые имеют смысл числа осцилляторов в соответствующей компоненте или в совокупности. В целом структура динамической восприимчивости водных растворов перекиси водорода похожа на структуру восприимчивости воды.

Были проведены три совокупности измерений на трех различных исходных растворах. На рис. 2 показано поведение I_{low} и I_h . Видно, что зависимости выглядят достаточно зашумленными, но тем не менее некоторые тенденции имеют место. Измерения проводились в диапазоне объемных концентраций $C_{объ}$ от 3% до 0.04%, что соответствует линейным концентрациям $C_{лин} = C_{объ}^{1/3}$ от 0.311 до 0.074 и $N_{лин}$ от 3.22 до 13.5 соответственно. Т.о. среднее расстояние между молекулами перекиси в исследуемом интервале концентраций изменилось в 4 раза, и соседние молекулы перекиси в

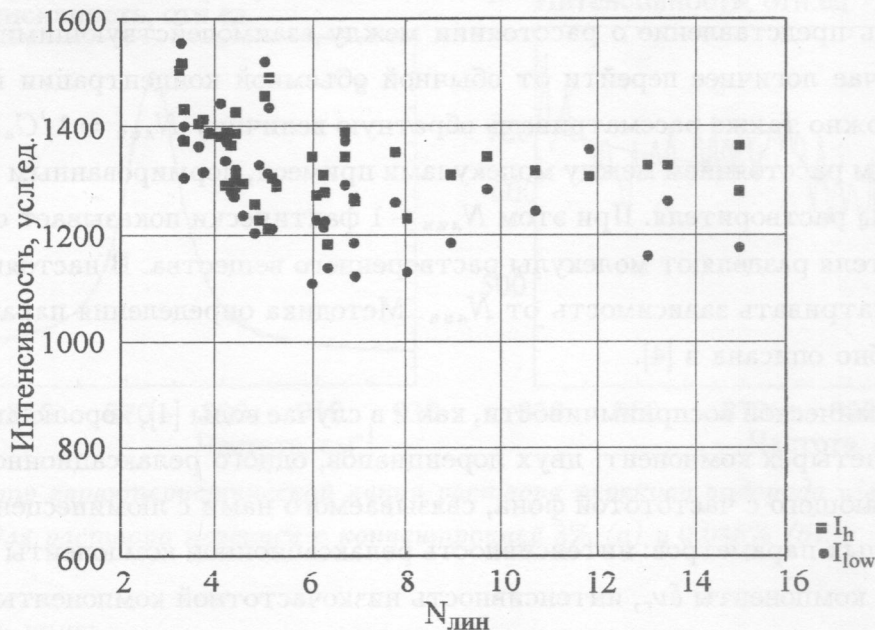


Рис. 2. Зависимость интенсивностей колебательных компонент от $N_{\text{лин}}$.

наиболее разбавленном растворе разделялись 12.5 молекулами воды. Крайние правые точки относятся к дистиллированной воде, для которой $N_{\text{лин}}$ не определено и при нанесении на график ему просто приписано значение 15. Образцы воды были различны, чем мы и объясняем разброс этих двух точек.

Преобладающую роль играют интенсивности колебательных компонент, которые близки по интенсивности, но, как правило, $I_h > I_{\text{low}}$. Наблюдается некоторое их падение к значениям $N_{\text{лин}} = 5$, а затем наблюдается некий подъем и стабилизация. Для I_c (фон на частоте максимума линии 875.5 см^{-1}) наблюдается некоторое увеличение на начальном участке $N_{\text{лин}}$. Для $I_{r_{\text{max}}}$ это увеличение было заметнее, особенно в третьей серии. На рис. 3 показаны ν_{low} и $\delta\nu_r$. Видно, что на начальном этапе (до $N_{\text{лин}} \approx 5$) для положения НЧ максимума наблюдается небольшое нарастание с последующей стабилизацией. Релаксационная ширина показывает тенденцию к увеличению до $N_{\text{лин}} \approx 6$, а затем – медленный спад. Ширина низкочастотной компоненты немногим более чем в два раза превосходит частоту максимума, а ширина высокочастотной компоненты, как правило, незначительно превосходит частоту максимума. Положение частот гораздо стабильнее, чем ширины. Отношение добротностей подвержено значительному разбросу с интервалом значений 2 – 2.6. На начальном участке ($N_{\text{лин}} \leq 5$) для положения максимума ВЧ колебательной компоненты также наблюдалась некоторая тенденция к увеличению частоты.

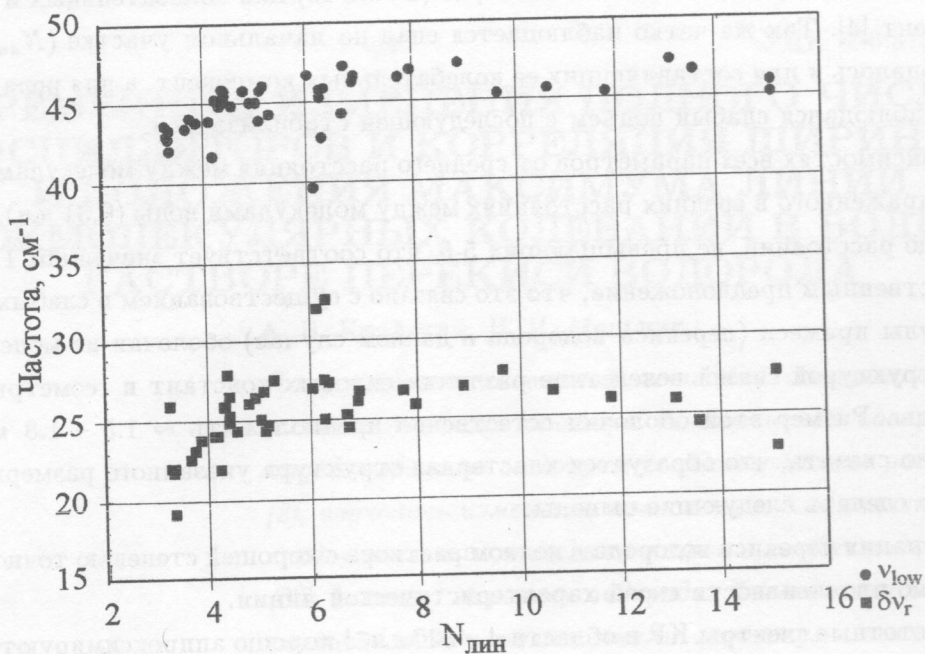


Рис. 3. Положение максимума низкочастотной колебательной и ширина релаксационной компонент спектра в зависимости от $N_{лин}$.

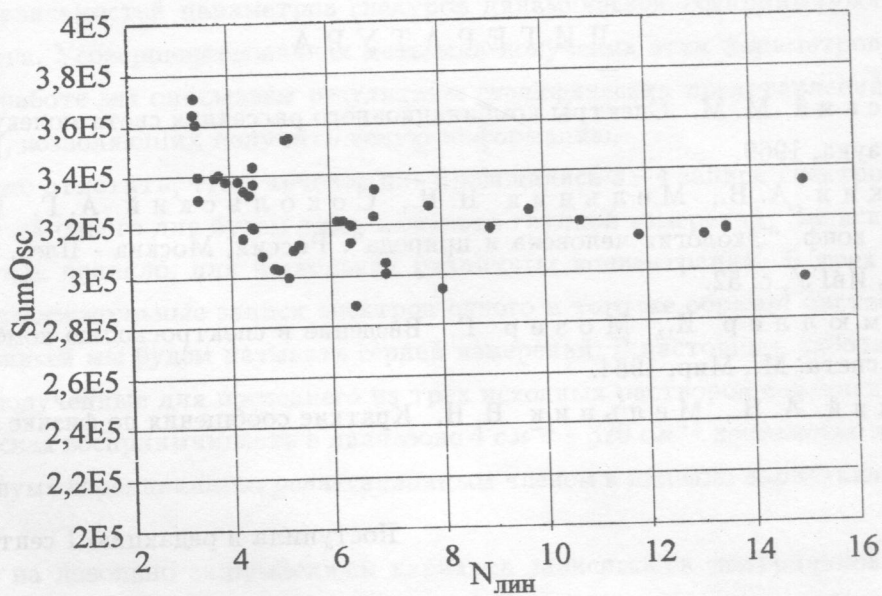


Рис. 4. Сумма числа осцилляторов всех компонент в зависимости от $N_{лин}$.

На рис. 4 показана сумма числа осцилляторов ($SumOsc$) для колебательных и релаксационной компонент [4]. Так же четко наблюдается спад на начальном участке ($N_{лин} \leq 5 - 6$). Это же наблюдалось и для составляющих ее колебательных компонент, а для релаксационной компоненты наблюдался слабый подъем с последующей стабилизацией.

Т.о. на зависимостях всех параметров от среднего расстояния между молекулами перекиси в растворе, выраженного в средних расстояниях между молекулами воды (0.31 нм), изменения эти заметны до расстояний, не превышающих 5-6, что соответствует значениям 1.5 – 1.8 нм. Кажется естественным предположение, что это связано с существованием в слабых растворах вокруг молекулы примеси (перекиси водорода в данном случае) оболочки из молекул воды с измененной структурой связей вследствие различия силовых констант и геометрии молекул примеси и воды. Размер этой оболочки естественно предположить $\sim 1.5 - 1.8$ нм. Иными словами, можно сказать, что образуется кластерная структура указанного размера.

Т.о, можно сделать следующие выводы:

1. Концентрация перекиси водорода в водном растворе с хорошей степенью точности может определяться по интенсивности своей характеристической линии.

2. Низкочастотные спектры КР в области $4 - 320$ $см^{-1}$ хорошо аппроксимируются четырьмя компонентами: двумя лоренцианами, релаксационным членом и линейно нарастающим фоном.

3. Параметры НЧ спектров КР слабых водных растворов перекиси водорода проявляют концентрационные зависимости. Эти изменения заметны вплоть до увеличения среднего расстояния между молекулами перекиси водорода 1.5 – 1.8 нм.

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] Кра й с к и й А. В., М е л ь н и к Н. Н., С о к о л ь с к и й А. Г. В: Сб. трудов 6-й Межд. конф. "Экология человека и природа". Россия, Москва - Плес, 5.07-11.07.04, г.Иваново, ИвГУ, с. 52.
- [3] Б р а н д м ю л л е р И., М о з е р Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., Мир, 1964.
- [4] Кра й с к и й А. В., М е л ь н и к Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 12, 26 (2005).

Поступила в редакцию 1 сентября 2005 г.