

УДК 536.375:543.3:543.42

ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛНОГО ЧИСЛА ОСЦИЛЛЯТОРОВ И КОРРЕЛЯЦИЯ ШИРИНЫ И ПОЛОЖЕНИЯ МАКСИМУМА ЛИНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

А. В. Крайский, Н. Н. Мельник

По усовершенствованной методике измерений параметров низкочастотного спектра динамической восприимчивости, определенных по спектрам комбинационного рассеяния света [2], изучалось изменение полного числа осцилляторов при последовательных записях спектров в слабых водных растворах (3% и менее) перекиси водорода. Исследовалась так же корреляция между положениями максимума высокочастотной линии межмолекулярных колебаний и шириной этой линии при различных концентрациях раствора. Обнаружена сильная корреляция этих параметров и уменьшение числа осцилляторов при последовательных измерениях.

В [1] представлены результаты предварительных исследований общего поведения концентрационных зависимостей параметров спектров динамической восприимчивости в низкочастотной области. Усовершенствованная методика получения этих параметров описана в [2]. В настоящей работе мы описываем результаты специфических представлений данных, приведенных в [1], позволяющих получить новую информацию.

Необходимо отметить, что в течение дня проводились 3 – 4 записи спектров. Такую совокупность записей одного дня будем здесь называть группой измерений. Записи в течение дня проводились, как правило, для нескольких различных концентраций. В трех группах были проведены последовательные записи спектров одного и того же образца раствора. Такую совокупность записей мы будем называть серией измерений. В настоящей работе представлены результаты, полученные для последнего из трех исходных растворов перекиси.

Динамическая восприимчивость в диапазоне $4 \text{ см}^{-1} - 320 \text{ см}^{-1}$ достаточно хорошо аппроксимируется двумя лоренцианами, релаксационным членом и линейно нарастающим с частотой фоном.

Несмотря на довольно зашумленный характер зависимости центральной частоты ν_h и ширины $\delta\nu_h$ высокочастотного лоренциана от среднего расстояния между молекулами перекиси водорода в водном растворе, наблюдается корреляция их поведения, видимая на рис.

1, где изображена зависимость ν_h от $\delta\nu_h$ для этих измерений. Видно, что она достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией. Угловым коэффициентом составляет -0.19 с доверительным интервалом 0.019 . Из зависимости видно, что разброс значений положения максимума примерно в 5 раз меньше разброса ширины. При этом максимальное отклонение точки от аппроксимирующей прямой по оси положения максимума лоренциана составило 1.17 см^{-1} .

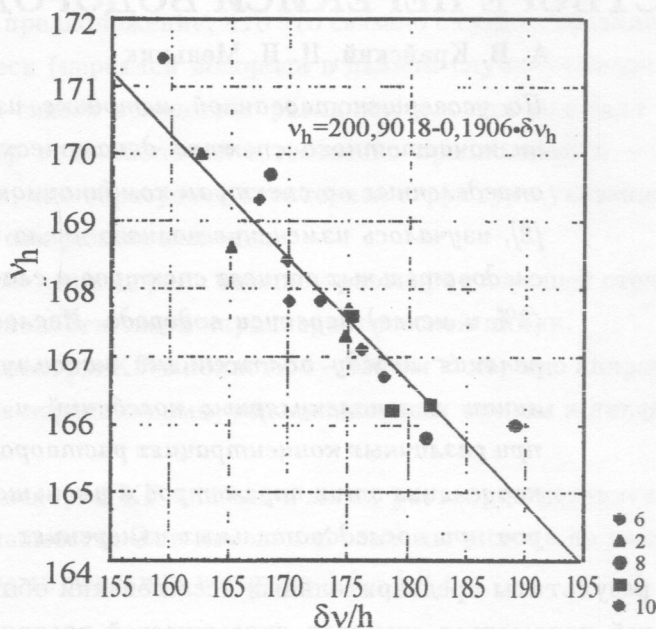


Рис. 1. Зависимость положения максимума высокочастотной колебательной компоненты от ее ширины. Справа указаны номера групп измерений.

Наконец, следует сказать о временном поведении параметров спектра. В [2] было отмечено, что в воде для инъекций, запаянной в ампулы, наблюдается явное направленное изменение 8 из 9 базовых параметров. В растворах перекиси мы наблюдали такое же явление для суммарного числа осцилляторов (*SumOsc*) при двух различных концентрациях в трех сериях измерений. При одной концентрации была проведена одна серия из трех измерений, при другой концентрации – 2 серии, в одной – 2 измерения, в другой – 3.

Результаты показаны на рис. 2. Здесь показаны результаты всех групп измерений, попавших в представленный интервал концентраций. Все точки одной группы представлены одним видом значков. Первая цифра около значка на графике означает порядковый номер измерения в серии, вторая цифра – номер группы. Значки того же вида без цифр, стоящих рядом, относятся к измерениям в той же группе при других концентрациях (в другом образце). Измерения серии группы 10 относятся к интервалу $N_{лин} = 4.33 - 4.37$. Число осцилляторов

при втором измерении упало (точка 2.10), при этом $N_{лин}$ (среднее расстояние между молекулами примеси, нормированное на средний размер молекулы растворителя), определенное по интенсивности характеристической линии, уменьшилось на 1%, что может быть связано, например, с неточностью нормировки интенсивностей либо с какими-то иными явлениями. К следующему измерению (точка 3.10) концентрация слегка уменьшилась, а сумма осцилляторов практически не изменилась.

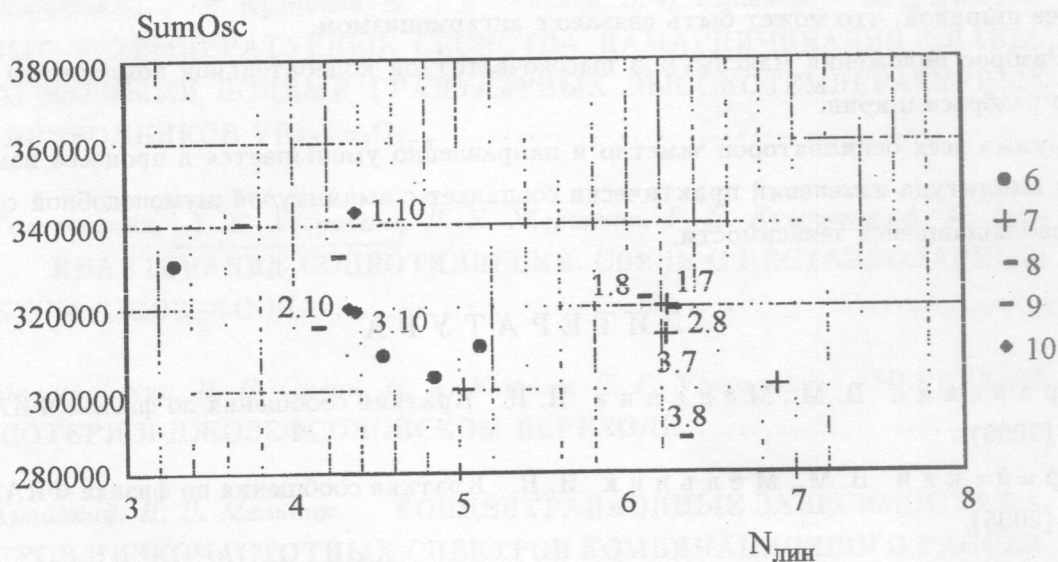


Рис. 2. Изменение суммы числа осцилляторов в процессе измерений: 1.10, 2.10, 3.10 – 1-я серия измерений; 1.7, 3.7 – 2-я серия измерений; 1.8, 2.8, 3.8 – 3-я серия измерений. Справа указаны номера групп измерений.

Вторая и третья серии относятся к $N_{лин} \approx 6.23$. Во второй серии (группа 7) концентрация практически не изменилась, $N_{лин}$ последовательно составило 6.230 и 6.226, при этом сумма осцилляторов во втором измерении упала на $\sim 7\%$ и составила 320.2×10^3 и 313×10^3 соответственно. В третьей серии (группа 8), сделанной в другое время в другом растворе, изготовленном из того же исходного образца, начальное измеренное $N_{лин}$ составило 6.07, при следующем измерении 6.24, и при третьем – 6.30. При этом сумма осцилляторов составила 322.0×10^3 , 319.4×10^3 и 288.2×10^3 , пройдя практически через точки второй серии.

Другие параметры также изменяются со временем, но направленного изменения в них в отличие от воды [1] не наблюдается.

Т.о., для суммы осцилляторов обнаружено, что при всех последовательных измерениях происходит уменьшение этого параметра, причем в двух сериях измеренная концентрация практически не изменялась, а в третьей серии она заметно и монотонно изменялась (на $\sim 10\%$),

пройдя через значение для второй серии. Следует отметить, что наблюдаемая амплитуда шума совпадает с амплитудой наблюдавшегося падения. Причина падения не ясна и требует более подробного исследования. Можно надеяться, что стандартизовав условия измерений и учтя динамику параметров в процессе измерений, можно существенно уменьшить шумообразную компоненту при измерении параметров НЧ спектров.

Т.о., можно сделать следующие выводы:

1. Положение максимума высокочастотной колебательной компоненты сильно коррелировано с ее шириной, что может быть связано с ангармонизмом.
2. Разброс положения максимумов высокочастотной колебательной компоненты в 5 раз меньше разброса ширин.
3. Сумма всех осцилляторов заметно и направленно уменьшается в процессе измерений, причем амплитуда изменений практически совпадает с амплитудой шумоподобной составляющей наблюдавшейся зависимости.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Крайский В. М., Мельник Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 1, 42 (2006).
- [2] Крайский В. М., Мельник Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 12, 26 (2005).

Поступила в редакцию 1 сентября 2005 г.