

ВЛИЯНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ NaCl НА ДИНАМИКУ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В ЖИДКОЙ ВОДЕ: СПЕКТРОСКОПИЯ НИЗКОЧАСТОТНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

*А.В.Баранов, В.И.Петров, А.В.Федоров, Г.М.Черняков**

*Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова
199034 Санкт-Петербург, Россия*

**Военно-медицинская Академия им. С.М.Кирова,
194175 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 17 февраля 1993 г.

Исследованы температурные зависимости параметров полосы упругих колебаний кластеров воды в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния воды и водных растворов NaCl. Оценены размеры кластеров в зависимости от температуры (0–99°С). Обнаружено, что добавление соли уже при концентрации 10^{-5} моль оказывает сильное деструктивное влияние на процесс кластерообразования. Эффект, по-видимому, имеет пороговый по концентрации характер, причем пороговое значение может быть значительно меньше.

Большинство существующих моделей структуры жидкой воды предполагают одновременное наличие в ней двух различных фаз: разупорядоченной сетки из слабо взаимодействующих молекул и агрегатов из нескольких молекул, связанных водородными связями. Наличие агрегатов подтверждается экспериментальными данными по комбинационному рассеянию (КР) света, где полосы $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 175 \text{ см}^{-1}$ приписываются колебаниям атомов кислорода, связанных водородными связями, а компонент $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ широкой полосы $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ – O-H-колебаниям молекул воды в агрегатах ^{1,2}. Интерпретация двух последних полос основано, прежде всего, на температурной зависимости их параметров ¹, которая, однако, практически отсутствует для полосы ^{2,3} $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, интенсивно исследовалось влияние примесей различных солей на положения, ширины и амплитуды этих полос. Однако реальные изменения параметров линий 175 и 3200 см^{-1} зарегистрированы лишь при весьма больших концентрациях солей: $0,1\text{--}3,0$ моль в спектрах КР ⁴ и $\sim 0,05$ моль в спектрах поляризационного комбинационного агрегатного рассеяния света (КАРС) полосы ⁵ 3200 см^{-1} .

Недавно было показано ³, что полоса 50 см^{-1} имеет слабое низкочастотное плечо (НП), положение максимума которого линейно уменьшается с понижением температуры. По аналогии с низкочастотными спектрами КР стекол и гелей НП было отнесено к поперечным акустическим колебаниям динамических молекулярных кластеров воды, размеры которых увеличиваются с уменьшением температуры. При этом полоса 50 см^{-1} была интерпретирована как верхний предел поперечной акустической моды разупорядоченной сетки водородных связей, соответствующей длине корреляции, равной расстоянию между соседними атомами O...O.

Предметом настоящей статьи является исследование температурной зависимости частоты и интегральной интенсивности НП в спектрах КР чистой воды и водных растворов NaCl с концентрацией 10^{-1} и 10^{-5} моль.

Исследовалась бидистиллированная вода без газов, для приготовления растворов использовался NaCl квалификации "для спектрального анализа". Герметичная кювета с водой помещалась в термостат, температура которого могла меняться в пределах 0–99°C с точностью до 0,1°C.

Анализировалась деполаризованная компонента рассеянного под 90° линейно поляризованного излучения 514,5 нм аргонового лазера с мощностью 70 мВт. Использовался спектральный прибор – ДФС-52, щели – 2 см⁻¹. Спектры были записаны в режиме многократного (20 раз) сканирования; время записи спектра составляло ~ 1 ч.

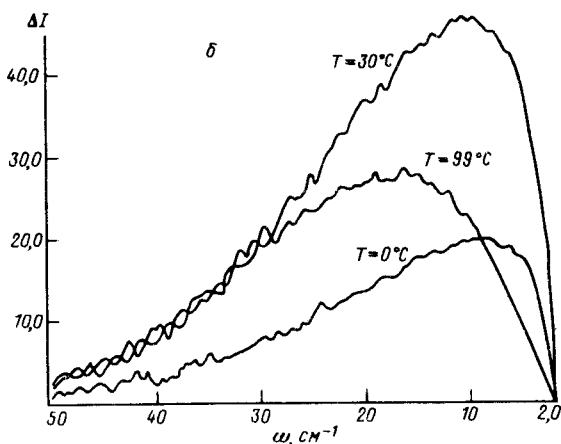
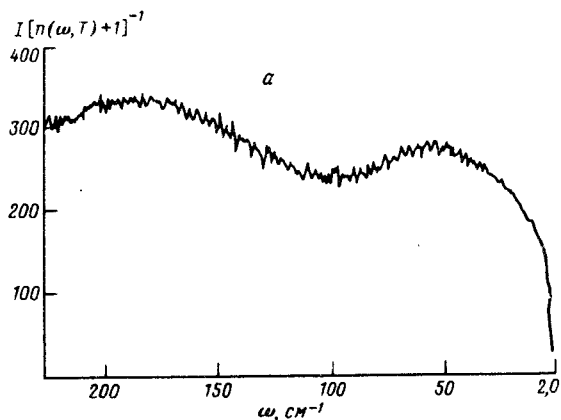


Рис.1

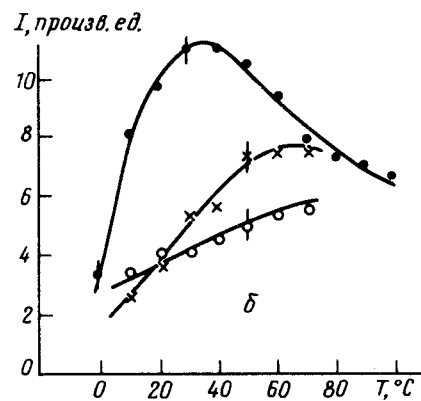
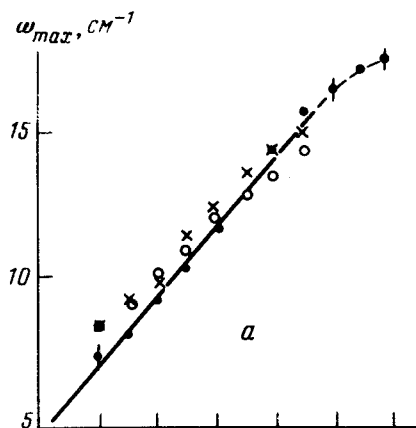


Рис.2

Рис.1. *a* – участок спектра КР воды, нормированный на фактор Бозе - Эйнштейна; *b* – разностные спектры КР, соответствующие полосе упругих колебаний кластеров воды (НП) при T равной 0, 30 и 99°C

Рис.2. Зависимости от температуры: *a* – положения максимума НП (ω_{max}); *b* – интегральной интенсивности НП (I); ● – чистая вода, × – раствор NaCl с $C = 10^{-5}$ моль, ○ – раствор NaCl с $C = 10^{-1}$ моль. Линии проведены для удобства

На рис.1*a* для иллюстрации приведен участок спектра КР (2–225 см⁻¹) воды при температуре 10°C, нормированный на фактор Бозе-Эйнштейна: $[n(\omega, T) + 1]$, где $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/T) - 1]^{-1}$, ω – стоксова частота, T – абсо-

лотная температура. Данный спектр качественно совпадает с аналогичными спектрами, приведенными в ³: на фоне крыла полосы 175 см^{-1} наблюдается широкая полоса 50 см^{-1} , на низкочастотной стороне которой находится НП, соответствующее поперечным акустическим колебаниям кластеров воды. Аналогичные спектры были получены для воды и растворов NaCl при разных температурах.

Для выделения НП из экспериментальных спектров вычитался теоретический, полоса которого в области 50 см^{-1} аппроксимировалась демпфированным лоренцианом:

$$I(\omega) = \omega_0^2 \omega \Gamma / [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2]$$

с $\omega_0 = 60\text{ см}^{-1}$, $\Gamma = 70\text{ см}^{-1}$, а полоса 175 см^{-1} – гауссианом с параметрами, зависящими от температуры. Эти параметры, а также относительные амплитуды контуров, определялись подгонкой экспериментальных и рассчитанных спектров в области $60\text{--}250\text{ см}^{-1}$.

Разностные спектры, соответствующие полосе упругих колебаний кластеров в чистой воде, приведены на рис.1б для 0, 30 и 99°C . На рис.2 показаны температурные зависимости положения максимума (ω_{max}) и интегральной интенсивности (I) НП соответственно для чистой воды и растворов NaCl.

Зависимость $\omega_{max}(T)$ для воды при $T < 80^\circ\text{C}$ близка к линейной, что соответствует данным ³, хотя в нашем случае наклон прямой примерно в полтора раза меньше. При $T > 80^\circ\text{C}$ зависимость стремится к насыщению с $\omega_{max} \approx 18\text{ см}^{-1}$ при $T = 99^\circ\text{C}$. Аналогично ³ мы сопоставляем изменение ω_{max} с изменением размеров кластеров воды в соответствии с соотношением $\omega_{max} = Sv/2\bar{a}$, где v – поперечная скорость звука, \bar{a} – средний размер, а S – коэффициент, зависящий от формы кластеров. Величину Sv можно оценить, воспользовавшись результатами измерения размеров неоднородностей $2\bar{a} = 36\text{ \AA}$ в переохлажденной (-20°C) воде методом малоуглового рентгеновского рассеяния, приведенными в ³, в предположении линейной зависимости $\omega_{max}(T)$ в области низких температур и одной природы рассеивающих центров. В этом случае из наших данных следует, что размеры кластеров воды меняются от 24 \AA при 0°C до 10 \AA при 99°C . Оказалось, что при повышении температуры вплоть до кипения кластеры не исчезают, а стремятся по размерам к минимальным, соответствующим 2–3 связям O...O, возможно пятимолекулярным ¹. Этот вывод согласуется с наличием достаточно интенсивной компоненты $\sim 3200\text{ см}^{-1}$, ответственной за O–H колебания ассоциированной воды при высоких температурах ¹. Зависимости $\omega_{max}(T)$ для растворов слабо меняются с изменением их концентрации и близки к зависимости $\omega_{max}(T)$ для чистой воды с некоторой тенденцией к уменьшению наклона прямой при увеличении концентрации. В то же время величина и вид зависимости $I(T)$ для чистой воды и растворов резко отличаются. Наличие максимума в $I(T)$ воды свидетельствует о том, что концентрация динамических кластеров имеет экстремум в области $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит не только к уменьшению размеров кластеров, но и к снижению их доли в общем объеме воды.

Наличие в водных растворах ионов приводит к резкому изменению динамики кластерообразования: наблюдается монотонный рост интенсивности с тенденцией к насыщению при высоких температурах. Уменьшение интегральной интенсивности при добавлении соли показывает, что наличие ионов приводит

к разрушению кластеров, образующихся в чистой воде, то есть они действуют в том же направлении, что и увеличение температуры. При низких температурах, когда кластеры наиболее устойчивы, деструктивное влияние ионов наиболее сильно. При повышении температуры деструктивный вклад ионов уменьшается, что объясняет сближение интенсивностей НП в чистой воде и растворах при больших температурах. Наблюдаемый эффект зарегистрирован при концентрации соли $\sim 10^{-5}$ моль (1 молекула NaCl на $\sim 5,5 \cdot 10^6$ молекул H_2O). Увеличение концентрации не приводит к соответствующему изменению интенсивности рассеяния и не меняет качественного хода ее зависимости от температуры. По-видимому, эффект имеет пороговый по концентрации характер. Не исключено, что пороговое значение концентрации NaCl существенно ниже использовавшихся в настоящей работе.

На данном этапе работы трудно предположить достаточно обоснованный механизм воздействия ионов на динамику кластерообразования в чистой воде. Возможно, что проводимые нами сейчас исследования концентрационных зависимостей спектров КР водных растворов с более низким содержанием солей, а также изучение влияния на них типа анионов и катионов, позволят это сделать.

-
1. G.E.Walrafen, J. Chem. Phys. **85**, 6970 (1986).
 2. S.Krishnamurthy, R.Bansil, and J.Wiafe-Akenten, J. Chem. Phys. **79**, 5863 (1983).
 3. J.L.Rousset, E.Duval, and A.Boukenter, J. Chem. Phys. **92**, 2150 (1990).
 4. M.H.Brooker and M.Perrot, J. Chem. Phys. **74**, 1249 (1981).
 5. А.Ф.Бувкин, Ф.С.Галумян, Х.А.Жумаков и др. Опт. и спектр. **62**, 1249 (1987).