

РЕГИСТРАЦИЯ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА КРЫЛА ЛИНИИ РЭЛЕЯ ВО ЛЬДУ, ВОДЕ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ ЧЕТЫРЕХФОТОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.П.Андреева, А.Ф.Бункин¹⁾, А.А.Нурматов

Институт общей физики РАН

117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 ноября 1998 г.

С помощью четырехфотонной поляризационной спектроскопии обнаружена структура спектра крыла линии Рэлея во льду, обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде в частотном интервале $0-50\text{ см}^{-1}$. Показано, что эта структура может быть объяснена коллективным поворотным движением молекул в ячейках, определяемых строением гексагонального льда.

PACS: 78.35.+c

Исследование спектров низкочастотных вращательных движений в ассоциированных жидкостях, в частности в воде и водных растворах, позволяет получать информацию о структуре, степени ориентационного порядка и временах существования кластеров. Однако в спектроскопии спонтанного рассеяния света в крыле линии Рэлея из-за низкого отношения сигнал/шум не удается обнаружить каких-либо особенностей спектра при частотных отстройках более 0.5 см^{-1} . Поэтому нами была поставлена задача экспериментального исследования структуры крыла линии Рэлея в широком спектральном диапазоне во льду, воде и тяжелой воде методом четырехфотонной поляризационной спектроскопии [1].

Схема эксперимента приведена в [1]. На рис.1 изображен четырехфотонный спектр льда в частотном диапазоне от -20 см^{-1} до $+7\text{ см}^{-1}$. Видно, что спектр имеет сложную структуру, для объяснения которой можно использовать модель образования и миграции ориентационных дефектов во льду [2]. Модель основана на предположении, что переориентация О-Н-диполей происходит в результате миграции протонов по цепочке водородных связей. При этом ориентационный дефект определяется как некоторая совокупность О-Н-связей, представляющая собой коллективный ассоциат, в котором переориентация О-Н-диполей происходит когерентно [3-6]. Зная величину максимального момента инерции молекулы воды ($2.94 \cdot 10^{-40}\text{ г}\cdot\text{см}^2$) и учитывая, что частота ее вращательной моды выражается как (см. [7,8])

$$\nu_i = \frac{\hbar}{4\pi c I_i}$$

(где c – скорость света, I_i – главные моменты инерции молекулы), можно рассчитать, что минимальная частота вращательной моды молекулы воды составляет 9.52 см^{-1} . Учитывая, что ячейка гексагонального льда состоит из 8 молекул, и пользуясь результатами работы [2], можно показать, что минимальная частота либраций в такой ячейке должна быть $\sim 1.2\text{ см}^{-1}$ [2]. Как видно из рис.1,2, оба эти резонанса проявляются как в спектре льда, так и в спектре воды (рис.2). Расчеты, проведенные с учетом двух остальных главных моментов инерции ($1.92 \cdot 10^{-40}\text{ г}\cdot\text{см}^2$, $1.02 \cdot 10^{-40}\text{ г}\cdot\text{см}^2$),

¹⁾ e-mail: abunkin@orc.ru

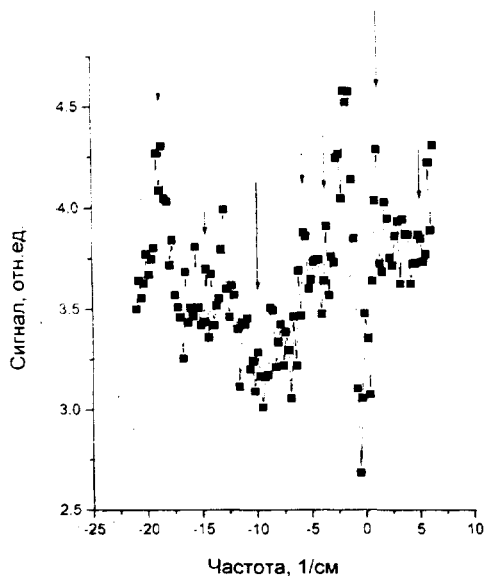


Рис.1. Низкочастотный четырехфотонный спектр льда Ih. Стрелками отмечены главные резонансные частоты

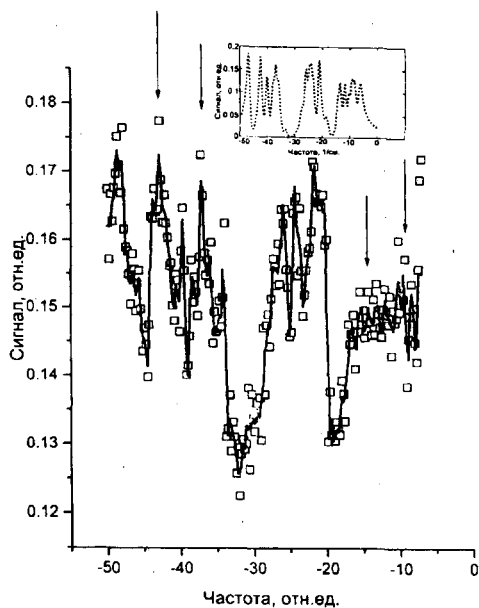


Рис.2. Четырехфотонный спектр воды (H_2O). На врезке помещен расчетный спектр

показали, что соответствующие ориентационные резонансы (с частотами 14.52 см^{-1} и 27.5 см^{-1}) также присутствуют в спектрах льда и воды. Для расчета частот других вращательных мод несвязанной молекулы воды в (1) нужно подставить различные комбинации трех главных моментов инерции $1/I_1 + 1/I_2$, $1/I_1 + 1/I_3$, $1/I_2 + 1/I_3$, $1/I_1 + 1/I_2 + 1/I_3$ [8]. Расчет показал, что в спектре льда и обычной воды (рис.1,2) имеются максимумы, отвечающие за либрации как несвязанных молекул (9.5 ; 14.6 ; 27.4 ; 24.1 ; 37 ; 42.3 и 51.6 см^{-1}), так и комплексов из 2 (7.3 ; 8.12 см^{-1}), 3 (12.3 ; 14.1 ; 17.2 см^{-1}), 4 (6 ; 9.25 ; 10.6 ; 12.9 см^{-1}), 6 (1.6 ; 4.6 ; 8.6 см^{-1}) и 8 (1.2 ; 1.8 ; 3 ; 3.6 см^{-1}) молекул.

Используя вычисленные частоты, мы провели модельный расчет четырехфотонного спектра воды, результаты которого приведены на врезке рис.2 вместе с экспериментальным спектром. Из рис.2 видно, что экспериментальные и расчетные спектры достаточно хорошо совпадают. Поэтому можно предположить, что структура спектра крыла линии Рэлея в рассматриваемой области частотных отстроек вызвана когерентными переориентациями молекул в ячейках определяемых структурой гексагонального льда.

Для проверки этих предположений аналогичные эксперименты были проведены с тяжелой водой, главные моменты инерции молекул которой имеют значения $5.67 \cdot 10^{-40}\text{ г}\cdot\text{см}^2$, $3.83 \cdot 10^{-40}\text{ г}\cdot\text{см}^2$ и $1.84 \cdot 10^{-40}\text{ г}\cdot\text{см}^2$ [9]. Соответствующие значения вращательных частот молекулы D_2O (4.94 ; 7.3 ; 15.2 ; 12.23 ; 22.58 ; 20.14 и 27.45 см^{-1}) могут быть рассчитаны аналогично случаю молекулы H_2O . Экспериментальный и расчетный четырехфотонные спектры тяжелой воды изображены на рис.3. Из рисунка видно, что рассчитанные и экспериментальные значения частот резонансов также хорошо совпадают.

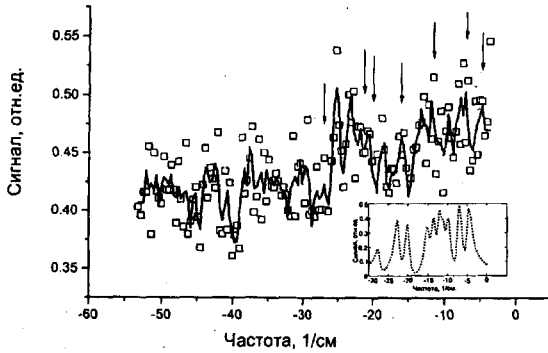


Рис.3. Четырехфотонный спектр тяжелой воды (D_2O). На врезке помещен расчетный спектр

Таким образом, используя четырехфотонную поляризационную спектроскопию, мы смогли наблюдать структуру крыла линии Рэля во льду, в обычной и тяжелой воде в диапазоне частот от 0 до 50 см^{-1} . Ранее, другими методами, такая структура не регистрировалась. Наблюдаемую структуру в спектрах льда, H_2O и D_2O можно объяснить коллективным поворотным движением молекул воды в ячейках, определяемых строением гексагонального льда.

Данная работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты #96-02-16533, 98-02-16074) и Российскими федеральными программами "Фундаментальная спектроскопия" и "Фундаментальная метрология".

1. A.F.Bunkin, G.A.Lyakhov, A.A.Nurmatov, and N.V.Suyasov, *Appl. Phys.* **B66**, 91 (1998).
2. Е.С.Крячко, Препринт ИТФ-86-15Р, Киев, 1986.
3. D.Eisenberg and W.Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, Oxford, 1969.
4. H.Granicher, *Proc. Royal Soc. London*, 1958, **A247**, N1251, p.453.
5. Н.Д.Соколов, *УФН* **57**, 205 (1955).
6. A.Kahane, In *Physics of Ice*, Eds. New York: Plenum press, 1969, p.443.
7. T.Del Guidice, G.Preparata, and G.Vitello, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1081 (1988).
8. М.В.Волькенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов, *Колебания молекул*, М.: Наука, 1972.
9. W.S.Benedict, E.K.Plyler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **46**, 246 (1951).