

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и В. И. ВАЛЬКОВ

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛЕ ТЯЖЕЛОГО ЛЬДА

При исследовании спектров комбинационного рассеяния кристаллов веществ с водородной связью мы обнаружили группы малых частот в области около 200 см^{-1} . Этот спектр частот был истолкован нами как колебательный спектр самой водородной связи⁽¹⁾. Среди других веществ нами был исследован спектр малых частот кристалла льда⁽²⁾.

В области частот от 300 до 160 см^{-1} и у льда была обнаружена группа линий, которую мы также истолковали как колебательный спектр водородной связи в кристалле льда. Среди новых линий частота 213 см^{-1} , уже известная ранее⁽⁴⁾, наблюдалась на нашей спектрограмме с большой интенсивностью. Интенсивность частоты 212 см^{-1} значительно больше, чем интенсивность других линий малой частоты, обнаруженных нами. Возможно, что совокупность этих линий в области от 300 до 160 см^{-1} просто случайно накладывается в спектре на частоту 212 см^{-1} , не связанную с новыми линиями общей причиной возникновения.

Для выяснения происхождения частоты 212 см^{-1} представляет очень большой интерес исследование спектра комбинационного рассеяния „тяжелого“ льда. Замена атома Н на его изотоп D, меняя массу (и момент инерции) молекулы H_2O на D_2O , не должна изменить заметным образом силы взаимодействия между молекулами. Изменения в частотах спектра нужно относить тогда только к действию масс (или моментов инерции) колеблющихся частиц.

Частоту 212 см^{-1} , наблюдающуюся у „легкого“ льда, относят обычно к трансляционным колебаниям целых молекул на основании опытов Бауэра и Мага⁽³⁾ с „легкой“ и „тяжелой“ водой, так как эти авторы установили, что при замене H_2O на D_2O не наблюдается никакого смещения у широкой полосы, расположенной в спектре воды в области около 200 см^{-1} . Однако доказательство принадлежности частоты 212 см^{-1} к трансляционным колебаниям может быть получено только из сопоставления спектров „легкого“ и „тяжелого“ льда.

Смещение частоты вследствие изменения массы молекул H_2O (18) на D_2O (20) должно быть настолько незначительным (всего несколько см^{-1}), что оно может быть обнаружено только на узких и отчетливых линиях комбинационного рассеяния кристаллов H_2O и D_2O , а не на широких размытых полосах „легкой“ и „тяжелой“ воды, с которыми имели дело в своих опытах Бауэр и Мага.

Далее, интересно было проследить влияние замены Н на D на частоты колебательного спектра водородной связи, имея в виду различные возможные интерпретации этих частот.

Наконец, было бы интересным исследовать весь спектр комбинационного рассеяния кристалла „тяжелого“ льда (а не только его малые частоты) и сравнить его полный спектр со спектром „легкого“ льда.

В литературе мы не нашли сведений о спектре комбинационного рассеяния „тяжелого“ льда. Нет никаких данных о спектре кристалла D_2O и в недавней работе Нараянасами (4), давшего наиболее полную сводку результатов исследования спектров комбинационного рассеяния „легкого“ льда и воды, как „легкой“, так и „тяжелой“. Поэтому мы предприняли исследование спектра комбинационного рассеяния „тяжелого“ льда.

Кристалл „тяжелого“ льда был выращен в запаянном стеклянном сосуде с плоским окошком. Свет ртутной лампы концентрировался на кристалл льда сбоку с помощью конденсора, и рассеянный свет наблюдался вдоль оси сосуда. При экспозиции около 40 час. мы получили спектрограмму света, рассеянного льдом.

Нами обнаружены следующие частоты спектра рассеяния „тяжелого“ льда: 2690, 2500, 2445, 2330, 275, 256, 236, 218, 203 и 166 cm^{-1} .

Спектр больших частот состоит из четырех сравнительно узких полос с максимумами интенсивности, расположенными около 2690, 2500, 2445 и 2330 cm^{-1} на общем более слабом фоне. Все полосы имеют намеки на более тонкую структуру. Полоса около 2690 cm^{-1} значительно слабее трех остальных. Наибольшую интенсивность имеют максимумы 2500 и 2330 cm^{-1} .*

В спектре „тяжелого“ льда наблюдается полоса с максимумом около 2445 cm^{-1} , который не обнаруживается в спектре тяжелой воды, вероятно, из-за его расширения и слияния с максимумом 2500 cm^{-1} . В спектре „легкого“ льда и воды также не обнаруживается соответствующего максимума. Здесь, повидимому, он настолько широк, что сливается с соседним максимумом в общую широкую полосу.

В области малых частот в спектре рассеяния „тяжелого“ льда наблюдается ряд линий. Прежде всего из них выделяется своей интенсивностью линия 203 cm^{-1} . Она резка и отчетлива. Несомненно, ее необходимо сопоставлять с линией частоты 213 cm^{-1} спектра „легкого“ льда. Остальные линии менее интенсивны и довольно трудно, хотя и легче, чем в обычном льде, различаются на спектрограмме. Эти линии мы относим к колебательному спектру водородной связи в кристалле D_2O .

Обратимся к сопоставлению спектров „легкого“ и „тяжелого“ льда в области малых частот. Для трансляционных колебаний молекул H_2O и D_2O в решетке льда должны иметь место соотношения

$$\nu_{H_2O} = a \sqrt{\frac{f}{M_{H_2O}}}; \quad \nu_{D_2O} = a \sqrt{\frac{f}{M_{D_2O}}},$$

где f — константа квазиупругих сил, одинаковая для „легкого“ и „тяжелого“ льда, M — масса молекул, a — постоянная. Таким образом, для трансляционных колебаний должно быть:

$$\left(\frac{\nu_{D_2O}}{\nu_{H_2O}}\right)^2 = \frac{M_{H_2O}}{M_{D_2O}}.$$

* В настоящей стадии развития наших опытов с „тяжелым“ льдом из-за недостаточной экспозиции мы не смогли установить с несомненностью на спектрограмме частоты в области 1235 cm^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям молекулы D_2O . Равным образом еще не были нами обнаружены в спектре „тяжелого“ льда полосы в области частот около 350 и 500 cm^{-1} , наблюдавшиеся в спектре тяжелой воды в виде очень слабых и очень широких полос.

Сопоставление этих вычислений и экспериментальных данных, полученных для кристаллов H_2O и D_2O , дает:

1) Для частот 213 см^{-1} (H_2O) и 203 см^{-1} (D_2O):

$$\left(\frac{\nu_{\text{D}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}\right)_{\text{теор}}^2 = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{D}_2\text{O}}} = 0,90; \quad \left(\frac{\nu_{\text{D}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2 = \left(\frac{203}{213}\right)^2 = 0,91.$$

Очень хорошее согласие этих результатов показывает, что частоты 213 и 203 см^{-1} вызываются трансляционными колебаниями молекул H_2O и D_2O в решетках кристаллов „легкого“ и „тяжелого“ льда.

2) Для частот колебательного спектра водородной связи в области от 300 до 150 см^{-1} для „легкого“ и „тяжелого“ льда получаются аналогичные соотношения: квадраты отношений соответственных частот для кристаллов D_2O и H_2O приблизительно равны отношению масс $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и $M_{\text{D}_2\text{O}}$. Это показывает, что относительно тяжелые кислородные атомы при колебаниях увлекают с собой и легкие атомы H и D , чего, впрочем, и естественно ожидать.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
11 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков, ДАН, 67, 619 (1949); 68, 473 (1949); 68, 1013 (1949). ² Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков, ДАН, 74, 453 (1950). ³ E. Bauer et M. Magat, C. R., 201, 667 (1935). ⁴ Narayanaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci., 27, 341 (1948).