**Тучков, Сергей Валерьевич.**

## Динамика многоатомных анионов в водных растворах по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.05. - Уфа, 2000. - 107 с. : ил.

## Введение диссертации (часть автореферата)на тему «Динамика многоатомных анионов в водных растворах по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света»

Актуальность темы. Совершенствование техники эксперимента позволяет привлечь все большее число различных методов для изучения жидких систем. Ведущее место в этой области занимает спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Развитие лазерных источников света позволило расширить пределы применения этого метода. Полосы КР стали более узкими, четкими, изолированными, перекрытие полос растворителя и растворенного вещества наблюдается редко, а базисные линии стали относительно более плоскими. Все это в значительной мере улучшило возможности анализа и точность результатов.

В контуре колебательной полосы КР молекулы или аниона в растворе заключена обширная информация о возникающих взаимодействиях растворитель - растворенное вещество и растворенное вещество - растворенное вещество, а также о динамических процессах, при этом информацию о колебательном и ориентационном движении молекул и анионов можно получить раздельно. Последнее представляется важным, так как свойства растворов, кинетика и механизмы происходящих в них физических, химических и биохимических процессов во многом определяются молекулярной динамикой.

Одним из преимуществ КР-спектроскопии по сравнению с некоторыми другими методами, является возможность исследования водных образцов. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени исследование многоатомных анионов в водных растворах проводилось в основном без учета разделения вклада ионной ассоциации в форму полос КР. Поэтому представляло интерес проследить за теми изменениями в характере колебательной и ориентационной релаксации многоатомных анионов, которые происходят в ионных водных растворах при координации анионов катионами, не накладывая при этом упрощающих ограничений на форму контуров полос.

Работа является частью исследований по теме "Спектроскопическое исследование межмолекулярных, ион-молекулярных и межионных взаимодействий и их влияние на динамику частиц в жидком состоянии вещества" (гос. регистрационный № 01950000317), выполняемых на кафедре общей физики Уфимского государственного авиационного технического университета в рамках Координационного плана Российской Академии наук по проблеме "Оптика. Квантовая электроника".

Цель работы: 1) изучить спектроскопические проявления ассоциации многоатомных анионов типа симметричного волчка в водных растворах, влияние изменения концентрации на структуру образующихся в растворах ионных ассоциатов; 2) исследовать влияние ион-ионных взаимодействий, формы анионов и температуры на характер колебательного и ориентацион-ного движения анионов в водных растворах; 3) исследовать влияние колебательной и ориентационной релаксации анионов различной природы и симметрии на водородную связь между анионами и молекулами воды.

Изучены растворы трифторметансульфоната лития; карбонатов и сульфитов натрия и калия в воде в широком интервале концентраций и температур. Все выше перечисленные анионы по типу симметрии относятся к симметричному волчку. Анионы этого типа являются одними из простейших, что позволяет их использование как модельных объектов для изучения динамики ионов в растворах, и как следствие, возможность рассматривать ориентационное движение относительно различных осей симметрии. Выбор трифторметансульфонат-иона обусловлен еще и тем, что позволяет рассматривать параметры колебательной и ориентационной релаксации аниона по полосам КР нескольких колебаний, что дает возможность получить дополнительную информацию об ориентационном движении, а также провести сравнительный анализ проявлений колебательной релаксации на полосах КР различных внутриионных колебаний при изменении природы растворителя.

Научная новизна. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света найдены проявления ион-ионных взаимодействий трифторметан-сульфонат-, карбонат- и сульфит-ионов реализующихся в растворах ЫСРзБОз, ШгСОз, К2С03; Ма2803 и К^Оз в воде. Определены наиболее вероятные механизмы колебательной и ориентационной релаксации "свободных" (симметрично окруженных молекулами растворителя) анионов. Показано, что колебательная релаксация неассоциированных анионов носит фазовый характер. Ориентационное движение трифторметансульфонат- и карбонат-ионов соответствует модели малоугловой вращательной, а сульфит-иона — прыжковой диффузии. Установлено, что значительное уменьшение времени колебательной релаксации анионов при переходе к растворителю с межмолекулярными водородными связями, наблюдается для колебаний атомов непосредственно участвующих в образовании ион-молекулярных взаимодействий. Колебательное и ориентационное движение исследуемых анионов не приводит к разрыву ион-молекулярных водородных связей в растворах.

Практическая ценность. Выявленные особенности колебательной и ориентационной релаксации исследованных анионов могут быть использованы для дальнейшего изучения теплового движения молекул и механизмов кинетики физико-химических процессов в конденсированной фазе вещества. Полученные результаты совместно с данными других методов необходимы для создания строгой молекулярной теории жидкого состояния вещества, а также для направленного отбора активных сред жидкостных перестраиваемых лазеров.

КР-спектроскопические проявления ион-молекулярных взаимодействий, найденные в настоящей работе, могут быть использованы при проведении качественного и количественного спектрального анализа сложных систем, в состав которых входят исследованные соли и растворители.

На защиту выносятся положения, сформулированные в рубриках "научная новизна" и "выводы".

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на XI Международном семинаре "Горизонты водородной связи" (г. Биршто-нас, Литва, 1995 г.), на XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений (г.Москва, 1996 г.).

Публикации. Результаты работы изложены в 9 публикациях.

Структура и содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, кратко описано содержание глав диссертации.

В первой главе дан обзор экспериментальных работ по исследованию колебательной и ориентационной релаксации анионов в растворах. Описаны теоретические модели колебательной и ориентационной релаксации и их вклад в форму полос КР. Обоснован выбор объектов исследования.

Во второй главе описана методика и техника эксперимента. Спектры КР растворов получены на спектрометре ДФС-24, с использованием температурной приставки и газового лазера непрерывного действия с длиной волны 488 нм, мощностью 250 мВт на образце. Для деления перекрывающихся полос КР на составляющие и определения их параметров, использована разработанная в нашей лаборатории комплексная программа обработки спектральной информации на ПЭВМ. Приведены способы очистки и осушки использованных в работе солей и растворителей.

В третьей главе приведены результаты исследования колебательной и ориентационной релаксации трифторметансульфонат-, карбонат- и сульфит-ионов.

В конце диссертации сформулированы основные результаты и выводы.