

УДК 532.13:538.3

## Поглощения электромагнитных волн с частотами, близкими к частоте колебаний молекул ячейки в жидкости

О. В. Мартынов, Е. П. Тетерин

Ковровская государственная технологическая академия, г. Ковров, Россия

*На основе модели неустойчивых локальных структур показано, что при прохождении электромагнитных волн через жидкость возникает максимум поглощения, обусловленный резонансным взаимодействием этой волны с молекулами, находящимися в элементарной ячейке.*

При пропускании через жидкость электромагнитных волн происходит их поглощение. Величина поглощения зависит от частоты прошедшей волны и определяется составом и структурой жидкости. Теория, описывающая поглощение электромагнитных волн, достаточно хорошо развита [1]. Основными явлениями, приводящими к возникновению затухания электромагнитных волн, являются:

- резонансное поглощение — поглощение излучения на частотах, соответствующих колебательным переходам. Свет ослабляется тогда, когда его частота оказывается равной собственной колебательной частоте атомов и молекул. Собственная энергия молекулы определяется выражением

$$E = E_0 + \gamma^2 E_1 + \gamma^4 E_2 + \dots,$$

где  $\gamma = 4\sqrt{\frac{m_e}{M_N}}$ ,  $m_e$  — масса молекулы;

- $M_N$  — средняя масса ядер молекулы;
- $E_0$  — энергия электронов;
- $E_1$  — энергия колебательного движения ядер;
- $E_2$  — энергия вращательного движения молекулы как целого.

Остальные члены описывают энергию взаимодействия ядер при колебании и вращении, причем  $E_0 \gg E_1 \gg E_2$  и т. д. В жидкости, как правило, свободные вращения молекул невозможны, и вращательная составляющая спектра отсутствует. В жидкостях поглощение электромагнитных волн приходится в основном на инфракрасную область:

- комбинационное рассеивание — возникает при неупругом столкновении фотонов с молекулами. Стоксовское комбинационное рассеивание происходит в случае столкновения, при котором молекула переходит из основного колебательного состояния в возбужденное. При этом происходит изменение частоты света и  $\omega = \omega_0 - \omega_{osc}$ . При от-

даче молекулой полученной энергии происходит антистоксовское рассеивание и  $\omega = \omega_0 + \omega_{osc}$ ;

- релеевское рассеивание — возникает при упругом столкновении фотонов с молекулой. При этом изменения частоты света не происходит;
- рассеивание на примесях и неоднородностях и т. д.

Теория рассеивания, развитая для газов, имеет ряд противоречий при применении ее для жидкостей. Так, для газов интенсивность резонансного поглощения не должна зависеть от температуры, а стоксовская и антистоксовская компоненты комбинационного рассеивания должны расти с повышением температур. Данные выводы хорошо согласуются с экспериментом. В жидкостях наблюдается совершенно другая картина. Интенсивность как резонансного поглощения, так и стоксовского комбинационного рассеивания уменьшается с ростом температуры. Эта закономерность универсальна и справедлива для всех без исключения жидкостей. Очевидно, что такое невыполнение теории, развитой для независимых молекул, обязано сильным молекулярным взаимодействием, существующим в жидкости. Ввиду универсальности отмеченной закономерности за нее должно быть ответственно какое-то проявление межмолекулярных взаимодействий, общее для всех жидкостей [1].

Ошибочным также является предположение о независимости колебаний молекул. Расчетное значение спектров поглощения достаточно хорошо совпадает с экспериментальным значением только в случае принятия положения о зависимости колебаний молекул. Причем зависимость колебаний не ослабляется при разбавлении инертным растворителем, не поглощающем в данной области.

Все эти факты хорошо объясняются, если рассматривать жидкость, состоящую из локальных неустойчивых структур — элементарных ячеек [2]. В этом случае на каждую молекулу, находя-

щуюся в ячейке, действуют молекулярные силы со стороны остальных молекул ячейки. С увеличением температуры расстояние между молекулами увеличивается, что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, к уменьшению интенсивности поглощения. Кроме того, введение инертного раствора не приведет к изменению межмолекулярного взаимодействия, так как в этом случае изменится расстояние между ячейками, а не расстояние между молекулами в ячейке.

Кроме перечисленных процессов, приводящих к поглощению электромагнитной волны, можно выделить еще один, вытекающий из описываемой модели. При прохождении электромагнитной волны она оказывает воздействие на молекулы жидкости, находящиеся в ячейке и колеблющиеся с частотой, определяемой выражением

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{fN_A}{M}},$$

где  $f$  — коэффициент сдвиговой упругости, определяющий коэффициент пропорциональности силы, действующей на молекулу, находящуюся в ячейке, от смещения;

$M$  — молярная масса молекулы.

Воздействие волны производится по гармоническому закону, вследствие чего максимум потери энергии волной произойдет при совпадении частоты электромагнитной волны с частотой колебания молекул ячейки. Это приведет к возникновению максимума в спектре поглощения на данной частоте. Молекулы в ячейке обладают дискретным набором частот колебаний, и им соответствуют определенные частотные спектры поглощения электромагнитной волны.

Зависимость частот от температуры и давления определяется зависимостью коэффициента сдвиговой упругости  $f$  от температуры и давления. Зависимость  $f$  от температуры достаточно слабая и в диапазоне температур, соответствующих реальному эксперименту, коэффициент сдвиговой упругости практически не изменяется с температурой и, следовательно, спектральные линии поглощения, определяемые взаимодействием электромагнитной волны с молекулами ячейки, также не зависят от температуры. Для определения зависимости коэффициента сдвиговой упругости от давления воспользуемся формулой, приведенной в работе [3]:

$$f = f(p_0) + b(p - p_0),$$

где  $f(p_0)$  — коэффициент упругости при давлении  $p_0$ ;

$b$  — коэффициент пропорциональности, который можно получить из зависимости

коэффициента сдвиговой вязкости от температуры и давления по формулам, приведенным в работах [3, 4].

Тогда зависимость резонансной частоты поглощения от давления определяется зависимостью

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(f(p_0) + b(p - p_0))N_A}{M}}.$$

График зависимости  $\nu(p)$  для аргона показан на рис. 1.

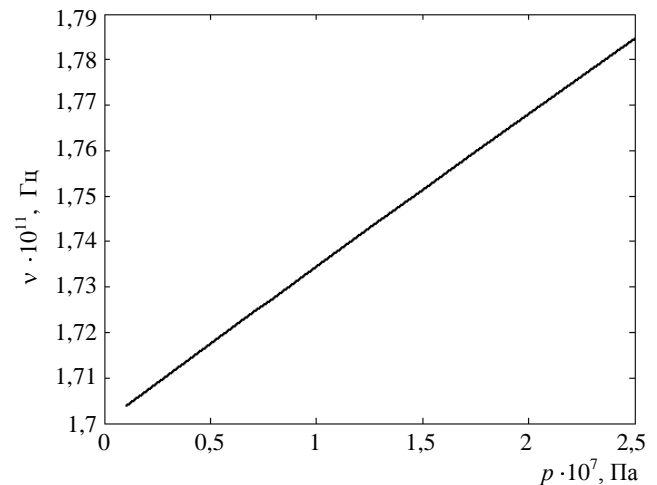


Рис. 1. График зависимости резонансной частоты поглощения от давления для аргона

Спектр поглощения, обусловленный описанными выше явлениями, позволяет идентифицировать молекулярный состав жидкости. Одним из способов идентификации резонансной частоты поглощения, обусловленной колебанием молекул в ячейке, может быть основан на измерении частот поглощения в широком диапазоне давлений. В этом случае искомая частота будет увеличиваться с увеличением давления (хотя и в слабой степени), тогда как остальные частоты, как правило, не зависят от давления. Расчетные значения частоты колебания молекул в ячейке для различных жидкостей приведены в таблице.

Жидкость	Средний коэффициент сдвиговой упругости, $f$ , Н/м [4]	Средняя частота колебания молекул в ячейке, $\nu$ , Гц
Аргон	0,076	$1,7 \cdot 10^{11}$
Метан	0,076	$2,7 \cdot 10^{11}$
Метанол	0,2	$3 \cdot 10^{11}$
Этанол	0,083	$1,7 \cdot 10^{11}$
Бензол	0,2	$2 \cdot 10^{11}$
Циклогексан	0,11	$1,4 \cdot 10^{11}$

Пример спектра поглощения электромагнитных волн для воды, приведенный в [1], показан на рис. 2. Видно, что максимумы поглощения соответствуют:  $\nu \approx 1 \cdot 10^{12}$  Гц — полоса межмолекулярных колебаний, ориентировочно соответствующая колебаниям молекул в ячейке;  $\nu \approx 2,1 \cdot 10^{12}$  Гц и  $3,6 \cdot 10^{12}$  — полосы заторможенных вращений молекул;  $\nu \approx 7,85 \cdot 10^{12}$  Гц — полоса, определяемая деформационными колебаниями молекул;  $\nu \approx 1,62 \cdot 10^{13}$  Гц — полоса, определяемая валентным колебанием молекул O—H, возмущенных H-связью.

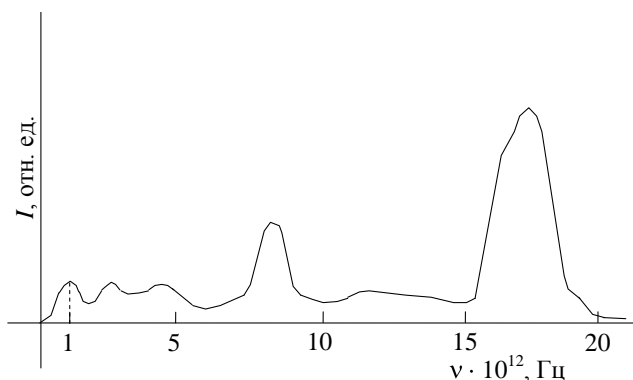


Рис. 2. Спектр поглощения электромагнитных волн для воды

Сложность выделения спектров поглощения электромагнитных волн, обусловленных колебанием молекул в ячейке среди иных спектров поглощения, ограничивает практическую применимость данного метода для определения молекулярного состава жидкостей. Тем не менее, использование специальных методов идентификации спектров (например определение спектров в широком диапазоне давлений) дает возможность

применить данный метод для определения молекулярного состава жидкости.

### Выводы

1. На основании модели неустойчивых локальных структур сделано предположение о существовании максимумов поглощения в спектрах электромагнитных волн, прошедших через жидкость, обусловленных резонансным взаимодействием электромагнитной волны с молекулами, совершающими колебания в пределах элементарной ячейки (локальной структуры) жидкости.

2. Необходимо экспериментальное подтверждение предсказанных максимумов поглощения в спектрах электромагнитных волн. Эксперимент требуется провести для различных жидкостей в широком интервале диапазона давлений.

### Литература

1. Наберухин Ю. И. Лекции по молекулярной спектроскопии (спекурс для студентов физиков). — Новосибирск, 1973. — 293 с.
2. Мартынов О. В., Тетерин Е. П. Молекулярно-кинетическая модель возникновения касательных напряжений в простых жидкостях в широком интервале градиентов скоростей сдвига// Прикладная физика. 1999. № 4. С. 12—20.
3. Мартынов О. В., Тетерин Е. П. Обобщенная функция зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры и давления// Там же. 2005. № 6. С. 23—26.
4. Мартынов О. В., Тетерин Е. П. Температурная зависимость динамического коэффициента вязкости на основе структурной модели простых жидкостей// Там же. 2004. № 6. С. 17—20.

Статья поступила в редакцию 29 мая 2007 г.

## Electromagnetic wave absorption with frequencies close to oscillation frequency of cell molecules in liquid

O. V. Martynov, E. P. Teterin

Kovrov State Technological Academy, Kovrov, Russia

*On the basis of unstable local structure model it is demonstrated that maximum absorption caused by resonant interaction of electromagnetic wave with molecules in the unit cell occurs at this wave going through liquid.*