

УДК 535.375:539.196:532.74

А. С. КРАУЗЕ

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ЖИДКОСТЯХ

Обсуждаются возможности Рамановской спектроскопии в исследовании ближнего порядка в жидкостях. Отмечены преимущества этого метода. В качестве примера приводятся результаты исследования методом Рамановской спектроскопии ближнего порядка в бинарной смеси диметилсульфоксид–нитрометан. *Ближний порядок; колебательная спектроскопия; бинарные растворы; диметилсульфоксид; нитрометан*

Ближний порядок в пространственном расположении частиц в жидкости, обусловленный процессами ассоциации и сольватации, оказывает значительное влияние на многие свойства жидкостей, которые напрямую зависят как от типов реализующихся ассоциатов, так и от их количественного содержания. Динамический характер и малое время жизни этого ближнего порядка сильно усложняют его экспериментальное исследование, и для большинства экспериментальных методов исследования жидкость представляется как континуум, в котором всякая внутренняя структура усреднена тепловым движением молекул.

Большой информативностью в исследовании ближнего порядка в жидкости обладают методы колебательной спектроскопии (ИК-поглощение и комбинационное рассеяние (КР) света). В колебательных спектрах проявляются внутримолекулярные колебания, частоты которых зависят как от величины внутримолекулярных силовых постоянных, так и от межмолекулярных взаимодействий. Одно и то же внутримолекулярное колебание будет иметь различающиеся частоты у однотипных молекул, находящихся в различном локальном окружении. По данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР), время жизни ближнего порядка в жидкостях составляет величину порядка десятков наносекунд [1]. Время релаксации внутримолекулярных колебаний составляет величину порядка единиц пикосекунд, что на порядки меньше времени жизни локального окружения, и внутримолекулярное колебание успевает возникнуть и затухнуть в течение времени, когда ближний порядок остаётся практически неизменным. Поэтому в колебательных

спектрах жидкость представляется как набор дискретных локальных микроструктур, а не как континуум.

В исследовании ближнего порядка в жидкостях определённое преимущество имеет спектроскопия КР. Сечения рассеяния в КР мало меняются при изменении силовых постоянных внутримолекулярных связей. Поэтому относительная интенсивность полосы одного и того же колебания у молекул, входящих в состав различных ассоциатов, будет непосредственно определять количественное содержание их в жидкости.

В настоящей работе приводятся результаты исследования методом КР ассоциации молекул в бинарных растворах диполярных апротонных растворителей, в которых, в отличие от чистых жидкостей, помимо самоассоциатов, возможно образование и смешанных ассоциатов. Ближний порядок в расположении молекул ряда диполярных апротонных растворителей исследован ранее [2–6]. Установленные проявления в спектрах КР ассоциации молекул позволили определить типы молекулярных ассоциатов и их относительное содержание в растворах. Представляло интерес проследить за изменениями в спектре, происходящими при замене одной из однотипных молекул-партнёров в ассоциате молекулой другой природы, а также исследовать характер ассоциации и количественное содержание ассоциатов различных типов в бинарной смеси. Объектом исследования выбран диметилсульфоксид (ДМСО) и его растворы в нитрометане (НМ). В спектре КР ДМСО имеются отчётливые проявления локальных молекулярных ассоциатов. Самоассоциация молекул жидкого ДМСО, без учета которой исследование ассоциации молекул в

бинарных смесях невозможно, подробно изучена ранее [2]. Выбор нитрометана в качестве второго компонента бинарной смеси обусловлен большим дипольным моментом его молекулы ($\mu = 3,57D$) и отсутствием в спектре КР значительного перекрывания его полос с полосами молекул ДМСО и, особенно, полосой валентного колебания $\nu(\text{SO})$ 1058 см^{-1} , на которой проявляется ассоциация молекул ДМСО. Кроме этого, из-за близости диэлектрических проницаемостей НМ и ДМСО ($\epsilon_{\text{НМ}} = 37$, $\epsilon_{\text{ДМСО}} = 47$) диэлектрические свойства их смеси при изменении состава остаются практически неизменными. Вследствие этого составляющие сложного контура SO-колебания при этом не меняют своего положения, меняются лишь их интенсивности по причине смещения равновесия между ассоциатами различных типов. При исследовании ассоциации молекул в жидкостях методами колебательной спектроскопии основной экспериментальной трудностью является сильное перекрывание полос, на которых проявляется эффект. Это обусловлено малым относительным изменением частоты внутримолекулярных колебаний под влиянием взаимодействий между молекулами в ассоциатах различных типов. Поэтому для получения надёжных экспериментальных данных необходимо физически корректно провести разделение таких сложных контуров на составляющие. Математическая задача аппроксимации сложной кривой суммой конечного числа составляющих заданной формы относится, как известно, к некорректно поставленным задачам, для однозначного решения которых необходимо привлекать дополнительную информацию. Такая информация должна быть основана на предполагаемой физической модели исследуемой жидкости. В отличие от чистых полярных жидкостей и их растворов в неполярном растворителе, исследованных в [2–6], в бинарных смесях возможно образование как самоассоциатов, так и смешанных ассоциатов, в которых возмущение частоты внутримолекулярных колебаний межмолекулярным взаимодействием отличается от возмущения в самоассоциате. Полосы, присутствующие в спектре бинарной смеси и отсутствующие в спектре чистых растворителей, отнесены к смешанным ассоциатам. Для определения числа таких полос и положения их максимумов вычислялись разностные спектры $I_r(\nu)$ — из спектра бинарной смеси $I_{\text{sol}}(\nu)$ вычитались спектры чистого ДМСО $I_{\text{neat}}^a(\nu)$ и чистого НМ $I_{\text{neat}}^b(\nu)$,

$$I_R(\nu) = I_{\text{sol}}(\nu) - A \frac{m}{m+n} I_{\text{neat}}^a(\nu) - B \frac{n}{m+n} I_{\text{neat}}^b(\nu), \quad (1)$$

где m и n — концентрации (в мольных долях) в бинарной смеси соответственно растворителя a (ДМСО) и растворителя b (НМ); A и B — не зависящие от частоты коэффициенты, учитывающие чувствительность регистрирующей схемы спектрометра при записи спектров $I_{\text{sol}}(\nu)$, $I_{\text{neat}}^a(\nu)$, $I_{\text{neat}}^b(\nu)$. При точной компенсации полос чистых растворителей разностный спектр $I_r(\nu)$ содержит информацию только о смешанных ассоциатах.

Положения максимумов составляющих, относящихся к самоассоциатам молекул ДМСО, взяты из работы [2]. Определённые таким образом частоты использовались далее при делении сложного контура бинарной смеси на составляющие. Формы контуров индивидуальных составляющих аппроксимировались симметричными кривыми вида произведения функций Гаусса и Лоренца. Такая кривая не накладывает жёстких ограничений на форму контура и в зависимости от значения варьируемых при оптимизации параметров может изменяться от чисто гауссовой до чисто лоренцевой. Это особенно важно для молекул, входящих в состав различных ассоциатов, поскольку форма контуров полос зависит от характера взаимодействия молекул с окружением [6, 7].

Погрешности определены из разброса результатов различных вариантов деления.

Исследованы полосы симметричного $\nu_s(\text{CS})$ 670 см^{-1} и антисимметричного $\nu_a(\text{CS})$ 700 см^{-1} валентных CS-колебаний, валентного SO-колебания $\nu(\text{SO})$ 1058 см^{-1} и полносимметричного валентного СН-колебания $\nu(\text{CH})$ 2915 см^{-1} молекул ДМСО. Наиболее отчётливые проявления ассоциации молекул ДМСО как в чистой жидкости (самоассоциаты) [2], так и в бинарных смесях (самоассоциаты и смешанные ассоциаты) наблюдаются на полосе 1058 см^{-1} валентных колебаний наиболее полярной связи SO, дипольным моментом которой ($\mu = 3,05D$) определяется, в основном, дипольный момент всей молекулы ($\mu = 3,96D$). Это свидетельствует о том, что взаимодействие между молекулами в ассоциатах осуществляется преимущественно через эту группу. На рис. 1 показан контур полосы этого колебания в чистом ДМСО и в его растворах в НМ. Здесь же представлен спектр чистого НМ в этой области.

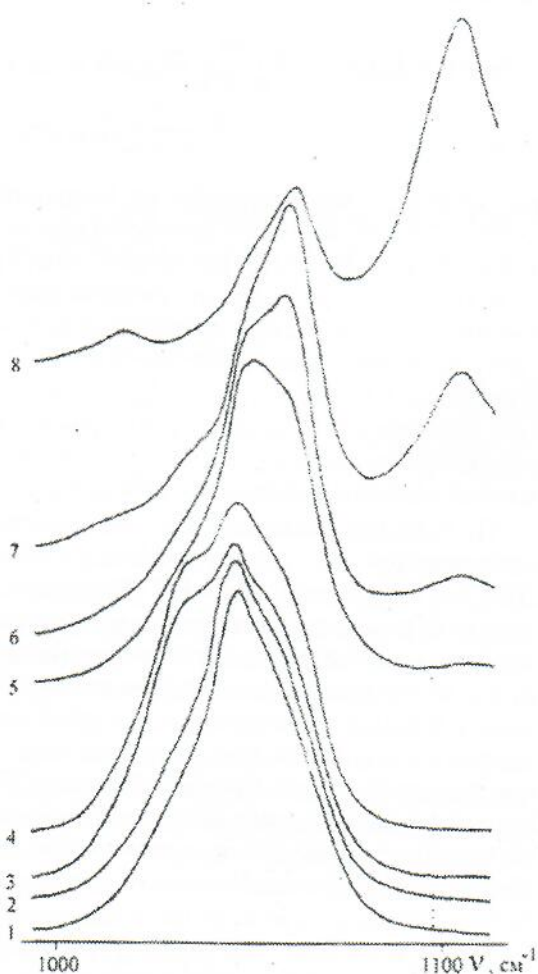


Рис. 1. Полоса валентного SO-колебания молекул ДМСО в чистой жидкости (1) и в растворах ДМСО: НМ (2 – 10:1, 3 – 5:1, 4 – 2:1, 5 – 1:1, 6 – 1:2, 7 – 1:10, 8 – 1:50)

Видно, что контур полосы этого колебания претерпевает заметные изменения при изменении состава бинарной смеси. При сильном разбавлении ДМСО в НМ становится значительным перекрытие полосы ν (SO) молекул ДМСО со слабой полосой деформационного колебания ν_{13} (НСН, NСN) 1104 см^{-1} молекул НМ [8]. У полос других колебаний при всех исследованных концентрациях сложной структуры не наблюдается. Положение максимумов полос CS-колебаний в пределах погрешности определения остаётся неизменным $\nu_s(\text{CS})$ ($670,2 \pm 0,8$) см^{-1} и $\nu_a(\text{CS})$ ($700,0 \pm 0,8$) см^{-1} , а максимум полосы СН-колебания по мере разбавления ДМСО в НМ постепенно смещается в высокочастотную область с 2916 см^{-1} в чистом ДМСО до 2925 см^{-1} в растворе 1:50 (смещение полосы СН-колебания наблюдается в растворах ДМСО как в полярных, так и в неполярных

растворителях и не связано с проявлением ассоциации молекул [13, 14]).

Концентрационные зависимости ширины контуров полос колебаний $\nu_s(\text{CS})$, $\nu_a(\text{CS})$ и $\nu(\text{CH})$ представлены на рис. 2.

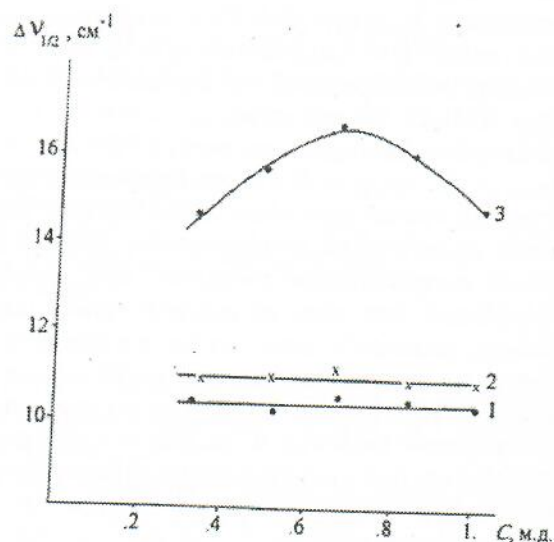


Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины полос колебаний $\nu_s(\text{CS})$ (1), $\nu(\text{CH})$ (2) и $\nu_a(\text{CS})$ (3)

По мере разбавления ДМСО в НМ ширина полосы ν (CH) в пределах погрешности определения остаётся неизменной, а ширины полос $\nu_s(\text{CS})$ и $\nu_a(\text{CS})$ постепенно увеличиваются, достигают максимального значения (при $C = 70\%$) и затем вновь уменьшаются практически до первоначального значения. Такая зависимость может быть объяснена сложной структурой контуров полос $\nu_s(\text{CS})$ и $\nu_a(\text{CS})$. В самоассоциатах (чистый ДМСО) и в смешанных ассоциатах (разбавленный раствор) частоты этих колебаний различаются. При промежуточных концентрациях содержание в растворе ассоциатов обоих типов близко и обусловленные ими компоненты сложных контуров сравнимы по интенсивности, в результате чего экспериментально наблюдаемые их огибающие имеют большую ширину, чем ширина отдельных составляющих. Сложная и изменяющаяся с концентрацией структура контура полосы $\nu(\text{SO})$ и немонотонный характер зависимости ширины контуров полос $\nu_a(\text{CS})$ и $\nu_s(\text{CS})$ от концентрации служат доказательством того, что взаимодействие между молекулами ДМСО и НМ в смешанных ассоциатах осуществляется преимущественно через SO-группу молекулы ДМСО.

Полосы НМ не обнаруживают подобно ДМСО сложной структуры. Даже более силь-

Таблица 1

**Параметры полос нитрометана в чистой жидкости
и в бинарной смеси ДМСО:НМ состава 1:1**

Полоса	НМ		ДМСО:НМ	
	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$
$\nu_8(\text{ONO}) 656 \text{ см}^{-1}$	654,1	6,6	654,0	6,6
$\nu_7(\text{CN}) 917 \text{ см}^{-1}$	917,9	2,8	914,0	3,6
$\nu_2(\text{CH}) 2967 \text{ см}^{-1}$	2968,8	15,5	2957,9	25,1

ное взаимодействие молекулы НМ с ионами при образовании сольватных комплексов в растворах электролитов приводит лишь к незначительной асимметрии контуров полос колебаний атомов, непосредственно участвующих в ион-молекулярном взаимодействии [9–11]. Такая же картина наблюдается и в бинарной смеси ДМСО:НМ. В табл. 1 приведены параметры трёх наиболее интенсивных в КР полос НМ в чистой жидкости и в бинарной смеси ДМСО:НМ состава 1:1. Видно, что полосы валентных колебаний $\nu_7(\text{CN}) 917 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2(\text{CH}) 2967 \text{ см}^{-1}$ смешаются в низкочастотную область и уширяются, полоса деформационного колебания $\nu_8(\text{ONO}) 656 \text{ см}^{-1}$ в пределах погрешности определения не претерпевает заметных изменений. Необходимо отметить, что отсутствие заметных изменений на полосе этого колебания не исключает возможности участия атомов кислорода во взаимодействии между молекулами в бинарной смеси. Это связано с малым возмущением частоты этого колебания взаимодействием между молекулами, более сильное взаимодействие молекул НМ с катионами в ионных растворах, происходящее за счёт неподелённой пары электронов атома кислорода, приводит к малым изменениям в колебательных спектрах по сравнению с другими молекулами [9, 10]. Это позволяет предположить, что в смешанных ассоциатах во взаимодействии молекулы НМ с молекулами ДМСО могут участвовать как атомы CNO_2 -группы, так и атомы водорода CH_3 -группы, образующие слабую водородную связь с атомом кислорода молекул ДМСО, на что указывает понижение частоты (на 11 см^{-1}) и уширение (с 15 см^{-1} до 25 см^{-1}) полосы CH -колебания молекул НМ в бинарной смеси по сравнению с чистой жидкостью. Этому способствует большая электронодонорная способность молекулы ДМСО, обусловленная неподелённой парой электронов атома кислорода [15].

Учитывая эти спектральные проявления, можно предложить следующие типы смешан-

ных ассоциатов, реализующихся в бинарной смеси: циклические ассоциаты, в которых взаимодействуют антипараллельные молекулярные диполи ДМСО и НМ, и цепочечные ассоциаты, взаимодействие между молекулами, в которых осуществляется либо за счёт образования водородной связи между атомом кислорода молекулы ДМСО и метильной группой молекулы НМ, либо за счёт взаимодействия между атомом серы молекулы ДМСО и атомами кислорода молекулы НМ.

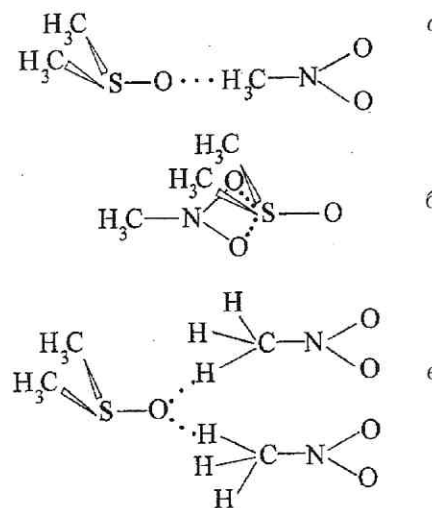


Рис. 3. Типы смешанных ассоциатов, реализующихся в бинарных смесях ДМСО:НМ; димеры (а, б), тример (в)

Для корректного отнесения составляющих сложного контура полосы SO -колебания в бинарной смеси были выполнены методом MN-DO квантово-химические расчёты предполагаемых комплексов молекул ДМСО и НМ, позволившие уточнить их геометрию и оценить порядок величины энергии взаимодействия молекул в них. Расчёты показывают, что за счёт водородных связей возможно образование двух типов устойчивых димеров — в одном случае SO - и CN -связи взаимодействующих молекул ДМСО и НМ располагаются на одной прямой (рис. 3, а, энергия взаимодействия $12,4 \text{ кДж/моль}$), в другом случае связь между ними направлена вдоль одной

Таблица 2

Относительное содержание (%) ассоциатов ДМСО различных типов в бинарной смеси ДМСО:НМ различного состава

Состав	Содержание ДМСО, %	Цепочечные самоассоциаты	Циклические самоассоциаты	Мономеры	Смешанный димер с Н-связью	Смешанный цепочечный димер	Смешанный тример
ДМСО	100	28	68	5	0	0	0
ДМСО: НМ 10:1	90,9	21	65	3	5	3	2
5:1	83,3	9	50	1	27	8	7
2:1	66,6	7	43	0	26	12	15
1:1	50,0	3	35	0	14	22	28
1:2	33,3	4	24	0	12	20	42
1:5	16,7	2	18	0	10	14	52
1:10	9,1	2	9	0	8	12	67
1:20	4,8	0	3	0	5	10	80
1:50	2,0	0	0	0	2	8	90

из СН-связей метильной группы молекулы НМ (энергия взаимодействия 9 кДж/моль). В этом случае возможно образование тримеров (рис. 3, в). Квантовохимический расчёт такого тримера показал, что он более устойчив, чем аналогичный димер (энергия взаимодействия 20 кДж/моль). Интересно отметить, что на возможность образования тримеров за счёт водородных связей в бинарном растворе ДМСО — трихлорметан указывают и результаты термодинамических исследований [12]. Устойчивые смешанные линейные димеры могут образовываться также за счёт взаимодействия между атомом серы молекулы ДМСО и атомом кислорода молекулы НМ (рис. 3, б, энергия взаимодействия 2,5 кДж/моль). Антипараллельный смешанный циклический димер, как показывают расчёты, не является устойчивым, такая геометрия комплекса не отвечает минимуму энергии, и существование таких ассоциатов в смеси маловероятно.

В разностных спектрах, вычисленных при различных концентрациях ДМСО в бинарной смеси, отчётливо наблюдаются три составляющие, отсутствующие в спектре чистых растворителей — 1033 см^{-1} , 1048 см^{-1} и $1060,5\text{ см}^{-1}$. При изменении состава бинарной смеси меняются их интенсивности при неизменном положении в спектре. Эти полосы мы относим к колебаниям $\nu(\text{SO})$ молекул ДМСО в составе смешанных ассоциатов ДМСО:НМ. Полоса 1033 см^{-1} обусловлена колебаниями $\nu(\text{SO})$ молекул ДМСО в

составе смешанного цепочечного димера, в котором SO- и CN-связи взаимодействующих молекул ДМСО и НМ располагаются на одной прямой, а взаимодействие между ними осуществляется за счёт слабой водородной связи (рис. 3, а). В пользу такого отнесения свидетельствует наибольшее возмущение частоты SO-колебания в таком димере по сравнению с мономерной молекулой ДМСО (1072 см^{-1} [2]), обусловленное наибольшей, согласно расчётам, энергией взаимодействия между молекулами ДМСО и НМ (12,4 кДж/моль). Дополнительным аргументом в пользу такого отнесения может служить немонотонный характер зависимости интенсивности этой полосы от концентрации, что объясняется перестроением этого димера в тример (рис. 3, в) по мере разбавления ДМСО в НМ. Полосу 1048 см^{-1} следует отнести колебаниям $\nu(\text{SO})$ молекул ДМСО в составе смешанного цепочечного димера, в котором атом серы молекулы ДМСО взаимодействует с атомами кислорода молекулы НМ (рис. 3, б). Аргументом в пользу этого служит малая интенсивность этой полосы — наименьшая из полос смешанных ассоциатов. Это объясняется малой, согласно расчётам, энергией взаимодействия молекул в таком димере (2,5 кДж/моль), сравнимой с энергией теплового движения при температуре эксперимента, поэтому относительное содержание в растворе димеров этого типа будет наименьшим. Немонотонный характер зависимости интенсивности этой полосы от концентрации, как

и в случае полосы 1033 см^{-1} , может служить дополнительным аргументом в пользу такого отнесения.

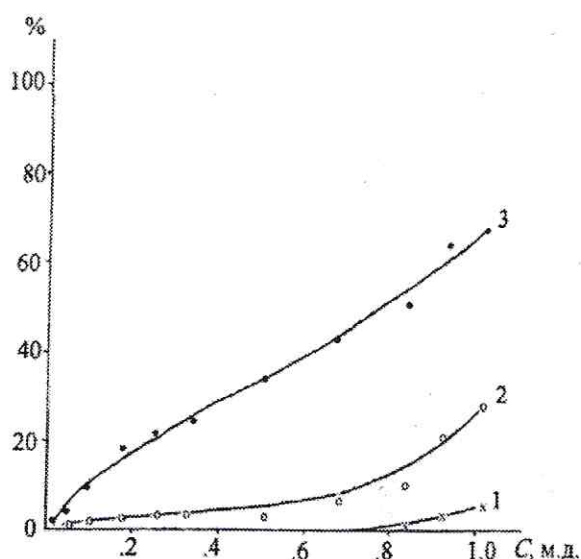


Рис. 4. Зависимости относительного содержания самоассоциатов ДМСО различных типов от его концентрации в бинарной смеси ДМСО:НМ: 1 — мономеры; 2 — цепочечные димеры; 3 — циклические димеры

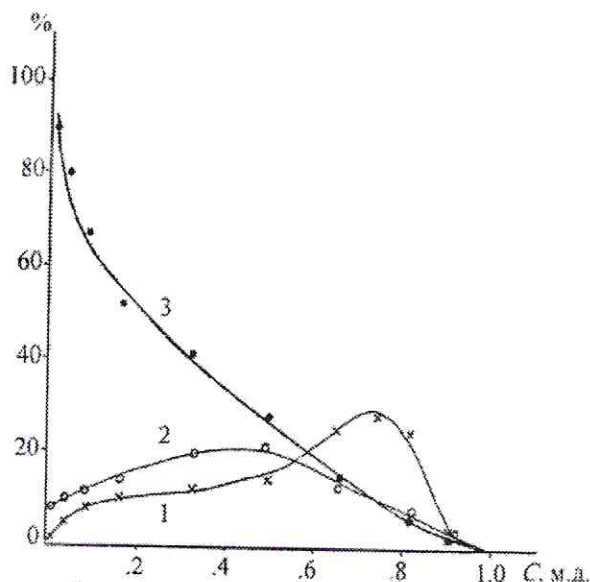


Рис. 5. Зависимости относительного содержания смешанных ассоциатов различных типов от концентрации ДМСО в бинарной смеси ДМСО:НМ: 1 — димеры с Н-связью; 2 — димеры; 3 — тримеры

При сильном разбавлении ДМСО, когда в растворе избыток молекул НМ, более вероятно образование тримеров, в которых на одну молекулу ДМСО приходится две молекулы НМ (рис. 3, в). Энергия образования такого тримера больше, чем у других смешанных ассоциатов (20 кДж/моль) и из них

он наиболее устойчив. Поэтому остающуюся при сильном разбавлении единственную полосу $1060,5\text{ см}^{-1}$ следует отнести к колебаниям $\nu(\text{SO})$ молекул ДМСО в составе таких тримеров.

Относительное содержание в бинарной смеси ассоциатов различных типов определено как отношение суммарной интегральной интенсивности в спектре соответствующей компоненты сложного контура полосы $\nu(\text{SO})$ к суммарной интегральной интенсивности этой сложной полосы. В табл. 2 представлено относительное содержание ассоциатов различных типов в бинарной смеси ДМСО:НМ различного состава. Зависимость относительного содержания ассоциатов различного типа от концентрации ДМСО в бинарной смеси ДМСО:НМ представлено на рис. 4 (самоассоциаты ДМСО) и рис. 5 (смешанные ассоциаты ДМСО:НМ).

В отличие от молекул ДМСО молекулы НМ не имеют чётких спектральных проявлений самоассоциации и экспериментально проследить за изменениями характера их самоассоциации в бинарной смеси затруднительно.

ВЫВОДЫ

В бинарном растворе ДМСО:НМ связываются в смешанные ассоциаты, прежде всего мономерные молекулы ДМСО — уже при соотношении ДМСО:НМ = 5:1 (содержание ДМСО 83,3%) в растворе они, практически, отсутствуют. По мере уменьшения концентрации ДМСО происходит постепенное разрушение самоассоциатов и увеличение доли смешанных ассоциатов. Линейные самоассоциаты [2] разрушаются быстрее циклических. При соотношениях ДМСО:НМ, близких к 1:1, содержание смешанных ассоциатов и самоассоциатов в смеси наиболее близко. При дальнейшем разбавлении ДМСО начинают преобладать смешанные ассоциаты.

Наиболее быстро растёт число смешанных димеров с водородной связью (рис. 3, а), что объясняется их большей устойчивостью по сравнению с димерами, образованными взаимодействием молекулярных диполей ДМСО и НМ (рис. 3, б).

Содержание димеров обоих типов достигает максимума при промежуточных концентрациях ДМСО и при дальнейшем разбавлении убывает. Немонотонный характер зависимости концентрации димеров объясняется их перестроением в смешанные тримеры по мере разбавления ДМСО в НМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишустин А. И. // Журн. физич. химии. 1998. Т. 72, № 6. С. 1067–1070.
2. Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С. // Журн. физич. химии. 1991. Т. 65, № 2. С. 410.
3. Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С. // Журн. физич. химии. 1991. Т. 65, № 7. С. 1996.
4. Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С. // Журн. физич. химии. 1992. Т. 66, № 2. С. 573.
5. Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С., Маккамбаев Д. // Журн. физич. химии. 1992. Т. 66, № 11. С. 2965.
6. Перельгин И. С., Иткулов И. Г., Краузе А. С. // Журн. физич. химии. 1994. Т. 68, № 2. С. 347.
7. Перельгин И. С., Краузе А. С. // Химич. физика. 1988. Т. 7, № 5. С. 641.
8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. 1970. 560 с.
9. Перельгин И. С., Краузе А. С., Ахмадеева М. Т. // Химич. физика. 1991. Т. 10, № 12. С. 1663.
10. Перельгин И. С., Климчук М. А. // Журн. прикл. спектр. 1982. Т. 36, № 5. С. 761.
11. Catatiotti R. S., Paliani G., Mariani L., Santini S. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, No 7. P. 2961.
12. Дуров В. А., Шилов И. Ю. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70, № 5. С. 818.
13. Tanabe K. Chem. Phys. 1979. V. 38, No 1. P. 125.
14. Yarwood J., Ackroyd R., Arnold K. E. et al. // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 77, No 2. P. 239.
15. Ефремова Л. С., Крестов Г. А., Афанасьев В. К. Физико-химические свойства нитрометана и растворов на его основе. Иваново, 1983. 53 с. Деп. в ВИНТИ. № 2531-83 деп.

ОБ АВТОРЕ



Краузе Александр Сергеевич, доцент кафедры общей физики УГАТУ. Дипл. физик в обл. радиоэлектроники (БГУ, 1971). Канд. физ.-мат. наук в обл. оптики (защ. в Ин-те физики СО АН СССР, 1987). Исследования в области оптики, молекулярной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.