

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

КОЛЕБАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ И СПЕКТРЫ РАССЕЯНИЯ *

Как известно, вода имеет очень характерный спектр комбинационного рассеяния, состоящий из ряда широких размытых полос (банд), расположенных как в области больших, так и в области малых частот спектра. Подобные же банды в спектре рассеяния имеют многие вещества, создающие группу О—Н, а также кристаллы, содержащие кристаллизационную воду. Наиболее изученной является широкая банда, расположенная в спектре в области приблизительно $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, наблюдающаяся в воде и других веществах (например, в некоторых спиртах и кислотах), а также в кристаллах. В настоящее время как ширина этой банды, так и ее расположение в спектре объясняется существованием межмолекулярной водородной связи в веществах, содержащих группу О—Н. После убедительных опытов акад. Г. С. Ландсберга ⁽¹⁾ и его сотрудников вряд ли можно сомневаться в правильности этого объяснения.

В настоящем сообщении мы хотим затронуть вопрос о бандах воды (и других веществ), расположенных в спектре рассеяния в области малых частот, которые объясняются в настоящее время межмолекулярными колебаниями молекул воды. Эти банды у воды, как известно, расположены в следующих областях спектра: 1) широкая интенсивная банда с максимумом около 175 см^{-1} , 2) чрезвычайно широкая, размытая банда (полоса), значительно менее интенсивная, простирающаяся от 300 до 1000 см^{-1} с широкими, трудно различимыми максимумами интенсивности на ней около 500 и 750 см^{-1} . По нашим наблюдениям, на этой полосе можно отметить еще один, также неясно выраженный максимум интенсивности около 300 см^{-1} .

Происхождение этих банд общепринято ⁽²⁾ относить к трансляционным межмолекулярным колебаниям (банда около 175 см^{-1}) и вращательным качаниям (банды около 500 и 750 см^{-1}) молекул воды. Эта точка зрения подкрепляется обычно сравнением с соответствующими бандами тяжелой воды, расположенными здесь около 175 см^{-1} и около 350 и 500 см^{-1} .

Нам кажется, что это объяснение нельзя считать достаточно убедительным. Прежде всего обращает на себя внимание любопытный факт, что банда с максимумом приблизительно около 175 см^{-1} наблюдается у многих веществ разнообразного состава, имеющих группу О—Н, как это видно из табл. 1. Так как ширина банды достигает нескольких

* Доклад, прочитанный на научной сессии Ленинградского университета 4 декабря 1948 г.

десятков см^{-1} , положение максимума интенсивности ее может быть указано в табл. 1 лишь приближенно. За исключением льда и гипса, численные данные приведены в табл. 1 для веществ в жидком состоянии.

Т а б л и ц а 1

Вещество	Состав	Приблизит. положение максимума банды в см^{-1}	Литературная ссылка	Примечание
Вода	H_2O	175	(²)	Крыло, простирающееся приблизительно до 170 см^{-1}
Тяжелая вода	D_2O	170	(²)	
Муравьиная кислота	HCOOH	200	(³)	
Метиловый спирт	CH_3OH	190	(⁴)	
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	170	(⁴)	
Бензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	186	(⁵)*	Узкая банда Узкие линии
Лед	H_2O	205	(²)	
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	{ 180 210	Исследования авторов	

* Полоса около 180 см^{-1} в бензойной кислоте наблюдалась также А. В. Сечкаревым.

Вряд ли можно сомневаться в том, что у веществ, приведенных в табл. 1, банда с максимумом интенсивности около 175 см^{-1} вызывается одной и той же причиной и что появление ее у этих веществ не является случайным совпадением. Если банда 175 см^{-1} у воды связана с междумолекулярными колебаниями, представляется удивительным, почему у веществ с молекулами разнообразного состава наблюдается аналогичная банда в той же области частот около 175 см^{-1} . Далее, исследование по динамике молекулярных решеток, выполненные в последнее время А. И. Ансельмом и Н. Н. Порфирьевой (⁶), показывают, что в молекулярной решетке, вообще говоря, имеют место смешанные колебания молекул — трансляционно-вращательные, зависящие как от массы M молекул, так и от их момента инерции I . Только в некоторых случаях существуют чисто трансляционные и чисто вращательные колебания.

В свете этих результатов нам кажется неубедительной и недоказанной общепринятая интерпретация банд около 175, 500 и 750 см^{-1} у H_2O , а также банд около 170, 350 и 500 см^{-1} у D_2O . Нам представляется, что можно выдвинуть другое толкование происхождения банд малой частоты у веществ, содержащих группу $\text{O}—\text{H}$. Как известно, водородная связь, как некоторый случай междумолекулярного взаимодействия, проявляется в спектре рассеяния косвенно на внутримолекулярном колебании группы $\text{O}—\text{H}$. Частота 3650 см^{-1} , характерная для колебаний групп $\text{O}—\text{H}$ в изолированной (свободной) молекуле, смещается в конденсированной фазе, где может образоваться междумолекулярная водородная связь, на некоторую величину в сторону малых частот и размывается в широкую полосу шириной 400—500 см^{-1} .

Но это явление не единственное в спектре, где, как нам думается, может проявляться водородная связь. Мы полагаем, что колебания самой водородной связи непосредственно должны наблюдаться в спектре рассеяния. Эти колебания должны быть расположены в области малых частот спектра рассеяния, так как водородная связь слаба (порядка 6 ккал.) по сравнению с сильной связью $\text{O}—\text{H}$ (порядка 100 ккал.). Мы полагаем, что банда около 175 см^{-1} , наблюдаемая у воды и других

веществ, содержащих гидроксильную группу (табл. 1), и есть прямое проявление водородной связи и отвечает колебаниям, характерным для этой связи, как схематически показано на рис. 1, на котором c обозначает центр тяжести группы $O-H$.

Так как связь $O-H$ очень сильная, а водородная связь сравнительно с ней — слабая, колебания, вызывающие банду около 175 см^{-1} , представляют собою колебания группы ($O-H$) как целого и атома кислорода (2) друг относительно друга*. Иными словами, банда около 175 см^{-1} вызывается основным колебанием водородной связи, когда соседняя сильная связь $O-H$ не возбуждена. С этой точки зрения становится понятным постоянство области частот с максимумом интенсивности около 175 см^{-1} в различных веществах (табл. 1), ибо во всех этих веществах имеет место водородная связь.

Область частот около 175 см^{-1} является квази-характеристичной для водородной связи**. Это положение становится особенно ясным и по-

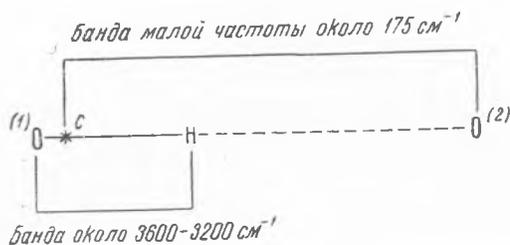


Рис. 1

нятым из схемы, предложенной Б. И. Степановым (8), который впервые ввел спектроскопию водородной связи в обычную схему молекулярных спектров. Действительно, по Степанову та часть потенциальной энергии системы: $O-H \dots O$, которая соответствует водородной связи, изображается потенциальной кривой с очень небольшим минимумом (2000 см^{-1}), большим равновесным расстоянием ($1,63\text{ \AA}$) и огромной ангармоничностью. Этой потенциальной кривой соответствует совокупность близких и быстро сходящихся колебательных уровней водородной связи (OH) $\dots O$. Колебания водородной связи образуют, таким образом, дискретный спектр.

Мы полагаем, что банда около 175 см^{-1} , наблюдающаяся в спектрах рассеяния, и вызывается основным колебательным квантом водородной связи.

В связи с этими соображениями возникает мысль, нельзя ли другие более слабые банды небольшого смещения в области $300-1000\text{ см}^{-1}$, наблюдающиеся у воды и некоторых других веществ, имеющих группу $O-H$, связать с колебаниями водородной связи. Быть может, эти банды являются следующими членами колебательного спектра водородной связи, обертонами основного тона — банды около 175 см^{-1} . Так как водородная связь должна обладать огромной ангармоничностью, интенсивность этих обертонов в спектре рассеяния может быть тогда значительной — не очень малой по сравнению с интенсивностью основного колебательного кванта.

Если, исходя из этих соображений, обратиться к бандам воды, то оказывается, что частоты максимумов этих банд, принимая во внима-

* Для сравнения см., например, (7), где разбирается случай колебаний трех атомов, связанных сильной и слабой связью.

** Как показывают теоретические расчеты, выполненные проф. Б. И. Степановым, выдвинутое нами положение о квази-характеристичности колебаний водородной связи действительно справедливо для большинства случаев водородной связи.

ние их ширину и неотчетливость, удовлетворительно отвечают частотам обертонов основного тона с частотой около 175 см^{-1} , как это видно из данных табл. 2*.

Т а б л и ц а 2

Вещество	Банды около частот в см^{-1}	Интерпретация	
H_2O	175	Основной колебательный квант	175 см^{-1}
	300	1-й обертон	$2 \times 175 = 350$ »
	500	2-й »	$3 \times 175 = 525$ »
	700	3-й »	$4 \times 175 = 700$ »
D_2O	170	Основной колебательный квант	170 »
	350	1-й обертон	$2 \times 170 = 340$ »
	500	2-й »	$3 \times 170 = 510$ »

Мы хотели бы здесь особо подчеркнуть, что любопытные соотношения табл. 2 мы не рассматриваем еще как решение вопроса о происхождении банд около 300, 500 и 750 см^{-1} . Мы указываем здесь на новое возможное их истолкование, но, конечно, эти банды могут иметь и другое происхождение, например, связанное с вращательными качаниями молекул, как это предполагалось ранее Боз и Мага (⁹). Нужны дальнейшие исследования для решения этого вопроса, которые в настоящее время нами производятся.

В заключение мы хотели бы обратить внимание на одно следствие, вытекающее из теории Б. И. Степанова и имеющее отношение к изложенным выше соображениям о происхождении банды около 175 см^{-1} . Согласно Степанову (⁸), смещение частоты группы O—H вследствие водородной связи относительно частоты 3650 см^{-1} невозмущенной связи O—H должно быть величиной порядка колебательного кванта водородной связи (1, 2, 3... колебательных кванта). Действительно, у многих молекул это смещение лежит в пределах $200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, т. е. того же порядка, как и частота банды около 175 см^{-1} , которую мы рассматриваем как колебательный квант водородной связи.

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

Поступило
4 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 373 (1938); Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин, ДАН, 16, 399 (1937); Г. С. Ландсберг и В. И. Малышев, ДАН, 18, 549 (1938); С. А. Ухолин, ДАН, 16, 403 (1937). ² J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Applications, 1939. ³ K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl u. A. Pongratz, Zs. phys. Chem., (B), 21, 255 (1933). ⁴ P. K. Narayanaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci., (A), 26, 121 (1947). ⁵ V. N. Thaitte u. D. Y. Askhedkar, Zs. f. Phys., 160, 461 (1936). ⁶ А. И. Ансельм и Н. Н. Порфирьева, ЖЭТФ, 19, 438 (1949). ⁷ A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Ber., 63, 251 (1930). ⁸ Б. И. Степанов, ЖФХ, 19, 507 (1945); 20, 907 (1946). ⁹ E. Bauer et M. Magat, C. R., 201, 667 (1935).

* Вследствие очень большой ангармоничности водородной связи следует ожидать больших отступлений в частотах обертонов от кратности основному колебательному кванту.