

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

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Как известно, водородная связь проявляется в спектре комбинационного рассеяния в том, что частота колебания группы $O-H$ около 3650 см^{-1} смещается вследствие водородной связи в сторону меньших частот и размывается в широкую полосу. Смещение частоты и ее расширение зависят от вещества, содержащего группу $O-H$. У некоторых веществ полоса настолько широка, что простирается приблизительно от 3600 до 3200 см^{-1} и на ней наблюдаются иногда 2—3 заметных максимума интенсивности. Таким образом, проявление здесь междумолекулярной водородной связи косвенное, через посредство колебания валентной связи $O-H$.

В нашем предыдущем сообщении ⁽¹⁾ мы обратили внимание на то, что должно наблюдаться прямое проявление водородной связи в виде спектра рассеяния, вызванного колебаниями самой водородной связи. Водородная связь, подобно химическим связям, является локализованной. Частота колебаний водородной связи — ее основной колебательный квант — в основном определяется силой водородной связи и массами колеблющихся двух атомов кислорода (если пренебречь массой атома водорода), связанных через атом водорода водородной связью и принадлежащих разным молекулам, как показано на рис. 1. C — центр тяжести группы $O-H$; R и R_1 — группы атомов соседних молекул (по существу целые молекулы), соединенные через атомы O в комплексы с помощью водородной связи.

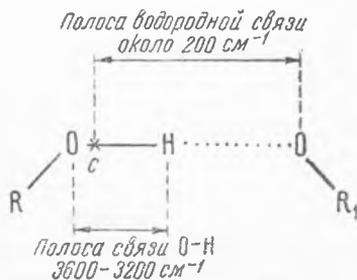


Рис. 1

Таким образом, колебания водородной связи рассматриваются нами как валентные колебания. Колебания водородной связи в комплексах происходят так же, как происходят валентные колебания двух атомов в отдельных молекулах, когда частота колебания определяется в основном силой связи и массами этих колеблющихся атомов. Частота колебаний водородной связи квази-характеристична. В спектре рассеяния колебания водородной связи вызывают полосу, расположенную около 200 см^{-1} и наблюдаемую у многих жидкостей, молекулы которых содержат группу $O-H$.

Для того чтобы изучить колебания водородной связи более тщательно, мы предприняли исследование спектров рассеяния некоторых кристаллов, имеющих кристаллизационную воду: гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) и хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

В литературе имеются весьма ограниченные и неполные сведения о малых частотах в спектре гипса (2) и квасцов (3). Мы исследовали их спектры рассеяния в области малых частот, в частности около 200 см^{-1} , где у жидкостей наблюдается полоса, которую мы относим к колебаниям водородной связи. Как известно, в кристаллах почти всегда наблюдаются линии рассеяния значительно менее широкие, чем у жидкостей, а иногда и очень узкие и резкие. Естественно было надеяться поэтому, что исследования кристаллов в области, где расположены колебания водородной связи, смогут дать более определенные и точные, более подробные и убедительные сведения о колебаниях водородной связи.

В табл. 1 сопоставлены частоты ω в обратных сантиметрах, полученные нами для исследованных кристаллов в области малых частот. Δ в табл. 1 обозначает разность между соседними значениями ω .

Т а б л и ц а 1

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Хлористый магний $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		
$\omega, \text{см}^{-1}$	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\Delta, \text{см}^{-1}$	
92		26		38		
100	} 12	65	}	}	}	
122						
134	} 12	153		47	} 33	
148	} 14	165	} 12	80		
164	} 16	179	} 14	116		36
182	} 18	197	} 18	153		37
210	} 28	219	} 22	192		39

В полученных нами спектрах кристаллов обращает на себя внимание следующее.

1. В области, где у жидкостей наблюдается полоса, расположенная около 200 см^{-1} , шириной в несколько десятков обратных сантиметров, которую мы относим к водородной связи, у всех трех кристаллов наблюдается группа сравнительно узких, отчетливых линий. Этих линий несколько, так что полоса, расположенная около 200 см^{-1} в жидкости, является результатом размывания групп линий кристаллов при их плавлении. В табл. 1 такие группы линий отмечены скобками. Мы считаем, что эти линии вызваны колебаниями водородной связи в кристалле.

2. Линии эти в кристаллах имеют очень характерную особенность как в отношении их расположения, так и в распределении их интенсивности, наблюдаемую почти одинаково у всех трех кристаллов. Эти несколько линий следуют как бы закономерно друг за другом на близких расстояниях, постепенно убывающих при приближении к линии Рэлея. Распределение интенсивности этих линий также очень характерно. Наиболее интенсивной в основном является линия, наиболее удаленная от линии Рэлея, т. е. линия с большей частотой. Интенсивность следующих линий по мере уменьшения частоты (т. е. приближения к линии Рэлея) постепенно убывает. Вид спектра в этой области напоминает полосы, наблюдаемые в молекулярных спектрах. Рис. 2 дает схематически вид спектра рассеяния в области около 200 см^{-1} .

Наиболее отчетливо такая картина наблюдается у кристалла гипса, наименее отчетливо — у кристалла $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Обращает на себя внимание следующий любопытный факт. Малые частоты в области около 200 см^{-1} , которые мы относим к колебаниям самой водородной связи, у всех трех кристаллов образуют группу

узких, резких линий, в то время как частоты колебаний связи О — Н в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ в спектрах кристаллов гипса в MgCl_2 появляются в виде широких размытых полос шириной порядка нескольких десятков обратных сантиметров. Особенно широки эти полосы у кристалла квасцов. Они занимают здесь область сотен обратных сантиметров и имеют ширину почти такую же, как и у жидкостей.

Всем этим явлениям, нам кажется, нужно давать следующее толкование. Как уже отмечено выше, мы считаем, что группа линий в области около 200 см^{-1} является колебательным спектром самой водородной связи в кристалле. Чтобы понять, как возникает этот колебательный спектр, нужно обратиться к потенциальной кривой водородной связи, которая была введена в рассмотрение Б. И. Степановым (4). Когда связь О — Н не возбуждена, колебание водородной связи определяется потенциальной кривой с очень большой ангармоничностью, как показано на рис. 3.

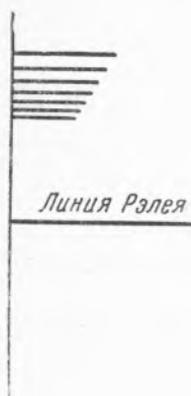


Рис. 2

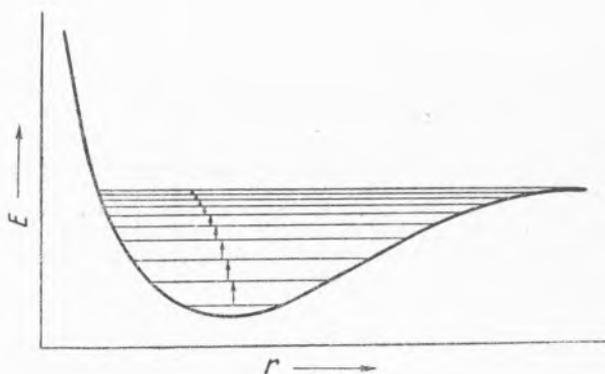


Рис. 3

Из рассмотрения потенциальной кривой и уровней колебательной энергии водородной связи (рис. 3) непосредственно следует объяснение наблюдаемой нами группы линий в спектре рассеяния кристаллов и становится понятной последовательность их частот и распределение интенсивностей*. Линия наибольшей интенсивности и наибольшей частоты в этой группе линий соответствует основному колебательному кванту водородной связи (рис. 3). Уровни более высокого возбуждения вызовут следующие линии последовательно уменьшающейся частоты вследствие большой ангармоничности потенциальной кривой водородной связи. Интенсивность этой последовательности линий будет определяться числом вибраторов в возбужденных состояниях, которое будет убывать в соответствии с множителем $e^{-E/kT}$, где E — энергия возбуждения.

Таким образом, мы считаем, что наблюдаемые нами в спектре рассеяния кристаллов группы линий, расположенных в области около 200 см^{-1} (см. табл. 1), представляют собою колебательный спектр водородной связи. Из значений разностей Δ в табл. 1, характеризующих ангармоничность, видно, какой огромной ангармоничностью обладает водородная связь. Ангармоничность ее не может быть охвачена только квадратичным членом, как обычно, но должен быть принят во внимание и кубичный член.

* В процессе истолкования этих особенностей спектра рассеяния кристаллов принимал участие проф. Б. И. Степанов, который своими дискуссиями способствовал более глубокому пониманию нами его преддиссоциационной теории водородной связи (4). За эту дружескую помощь мы выражаем ему здесь нашу глубокую благодарность.

На основании спектроскопических данных (табл. 1) можно определить энергию диссоциации водородной связи. Для кристаллов гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ она получается, соответственно, порядка 4,5 и 5 кал/моль, что хорошо согласуется с оценками этой величины иными способами для некоторых других веществ, имеющих водородную связь. Для кристалла квасцов ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) получается меньшая величина, порядка 2,1 кал/моль.

Мы не касаемся здесь ряда вопросов, вытекающих из наших опытов, как, например, температурной зависимости линий водородной связи или определения потенциальной кривой водородной связи по нашим данным. Это будет нами сделано в дальнейших исследованиях.

Мы хотим еще только отметить, что узкость и резкость линий колебательного спектра водородной связи в кристаллах (в области 200 см^{-1}) и одновременно ширина и диффузность полос колебательного спектра группы O—H (в области $3600\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют в пользу преддиссоциационной теории Б. И. Степанова, а не флуктуационной теории водородной связи.

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

Поступило
22 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков, ДАН, 67, № 4 (1949). ² J. Cabannes et R. Aupaard, Journ. de Phys. et le Radium, 3, 137 (1942). ³ J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Applications, 1939, p. 397. ⁴ Б. И. Степанов, ЖФХ, 19, 507 (1945); 20, 907 (1946).