

Н. Д. СОКОЛОВ

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 30 XI 1951)

Одно из основных спектроскопических проявлений водородной связи заключается, как известно, в том, что при образовании комплекса $RA - H \dots BR_1$ ($A, B = N, O, F$) частота колебаний группы $A - H$, характерная для изолированной молекулы, смещается в длинноволновую сторону на несколько сот см^{-1} *. Количественная трактовка смещения основывалась, главным образом, на электростатических расчетах водородной связи (см., например, (1)), которые весьма неполно отражают ее природу.

При квантово-механической трактовке водородной связи (3) учитываются не только кулоновское взаимодействие эффективных (остаточных) зарядов атомов, перераспределение их электронной плотности при образовании системы $A - H \dots B$ и растяжение связи $A - H$, но также и другие факторы, которые в электростатических расчетах обычно совсем не отражаются. Так, квантово-механический расчет естественным образом учитывает энергию отталкивания атомов H и B и приводит к выводу, что эта энергия зависит от эффективного заряда z атома H . Кроме того, из квантово-механического расчета следует, что для свойств водородной связи важную роль играет зависимость этого заряда от расстояния R_{AH} , вследствие которой энергия взаимодействия w группы AH с атомом B оказывается зависящей не только от расстояний R_{HB} и R_{AB} , но также и непосредственно от R_{AH} . Другими словами, взаимодействие связей $A - H$ и $H \dots B$ в комплексе $A - H \dots B$ не сводится к непосредственному взаимодействию атомов A и B , но имеет более сложный характер.

Принципиальное значение наличия такой зависимости для смещения частоты $A - H$ под влиянием водородной связи нетрудно видеть из следующего. Допустим, что w зависит только от расстояния R_{HB} и при определенном его значении имеет минимум. Пользуясь координатами Якоби (2, 3) $r = R_{AH}$ и $R = \alpha R_{AH} + R_{HB}$ ($\alpha = m_A / (m_A + m_H)$), это допущение можно записать в виде

$$w = w(R - \alpha r). \quad (1)$$

* В настоящем сообщении мы будем касаться только смещения частоты группы $A - H$ под влиянием водородной связи, оставляя в стороне вопросы о происхождении и температурной зависимости полосы в спектрах водородной связи (2). Поэтому мы можем отвлечься от деформационных степеней свободы комплекса $RA - H \dots BR_1$, учет которых, как можно показать, необходим для трактовки указанных эффектов, и в первом приближении заменить этот комплекс идеальной системой трех линейно расположенных атомов $A - H \dots B$, предполагая температуру равной 0°K .

Поскольку энергия $W(r)$ невозмущенной связи АН не зависит от R , то, очевидно, должно выполняться равенство

$$(\partial w / \partial R)_{r'_0, R_0} = 0, \quad (2)$$

где r'_0 и R_0 — соответствующие равновесные расстояния в комплексе А — Н...В. Разложим w в ряд по степеням $r - r'_0$, причем будем полагать, что $R = R_0$:

$$w(R_0 - \alpha r) = (w)_{r'_0, R_0} + (\partial w / \partial r)_{r'_0, R_0} (r - r'_0) + 1/2 (\partial^2 w / \partial r^2)_{r'_0, R_0} (r - r'_0)^2 + \dots$$

Нетрудно видеть, что в силу равенств (1) и (2) $(\partial w / \partial r)_{r'_0, R_0} = 0$, т. е. линейный член, вызывающий смещение равновесного положения ангармонического вибратора А — Н, обращается в нуль и, следовательно, для изменения его частоты роли не играет. Далее, поскольку w при $R = R_0$ и $r = r'_0$ имеет минимум, то коэффициент при $(r - r'_0)^2$ больше нуля, и потому вызываемое этим членом смещение частоты АН, в противоположность экспериментальным данным, должно получиться в сторону коротких волн. Трудно ожидать, чтобы более высокие члены разложения, т. е. ангармоничность функции $w(R - \alpha r)$, были настолько велики, чтобы не только скомпенсировать это смещение, но и обеспечить сдвиг частоты в длинноволновую сторону на несколько сот см^{-1} .

Аналогично предыдущему легко показать, что при учете непосредственного электростатического взаимодействия эффективных зарядов атомов А и В смещение частоты практически будет равно нулю.

Отсюда следует, что предположенное отсутствие зависимости w непосредственно от r при последовательном расчете приводит к противоречию с опытом. Тем не менее, такое предположение в неясном виде фактически делается во всех электростатических расчетах частоты А — Н в комплексе с водородной связью (см., например, (1, 4)). Получаемое при этом совпадение с опытом обычно является результатом несоблюдения условия (2) и потому иллюзорно.

Зависимость эффективного заряда \tilde{z} от r имеет вообще довольно сложный характер, и ее конкретный вид неизвестен. Однако для случая весьма полярной связи А — Н эту зависимость можно установить (3). Именно, доля электрона ω , приходящаяся на атом Н, в этом случае может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$\omega \sim \exp(-br) \quad (b = 2 \text{ ат. ед.}), \quad (3)$$

причем $\tilde{z} = 1 - \omega$. Распространение такой аппроксимации на связи А — Н со сравнительно небольшим дипольным моментом содержит предположение, что в комплексе с водородной связью увеличение r сопряжено с уменьшением ω и, следовательно, с некоторой «протонизацией» водорода. Такая протонизация, естественно, будет способствовать упрочнению связи Н...В. Однако непосредственная проверка этого предположения путем, например, измерений интенсивности спектра А — Н затруднена, поскольку из таких измерений, как известно, можно определить только абсолютное значение производной дипольного момента связи по координате, но нельзя определить ее знака, что необходимо для нахождения производной $d\tilde{z}/dr$. Кроме того, широкая полоса, характерная для спектра группы АН в комплексе $\text{RA} - \text{H} \dots \text{BR}_1$, повидимому, в значительной степени обусловлена возбуждением его деформационных колебаний, и потому расчет интенсивности полосы нельзя производить по тем же формулам, которые

применяются в случае двухатомных молекул, как это пытались делать некоторые авторы (5).

Хотя функция (3), по всей вероятности, дает слишком сильную зависимость \tilde{z} от r , тем не менее естественно поставить вопрос, к какому результату приводит такая аппроксимация.

Как было доказано ранее (3, 6), потенциальная энергия системы А—Н...В может быть представлена в следующем виде*:

$$U = D [\exp(-2a(r-r_0)) - 2 \exp(-a(r-r_0))] + w(r, R), \quad (4)$$

где

$$w = \epsilon p [\exp(-2c(R-R_0) - (b-2c_1)(r-r'_0)) - 2 \exp(-c(R-R_0) + c_1(r-r'_0))], \quad (5)$$

$$c_1 = c\alpha, \quad p = 1 - (D/\epsilon) [2 \exp(-a(r'_0-r_0)) - \exp(-2a(r'_0-r_0)) - 1]. \quad (6)$$

Здесь ϵ означает энергию водородной связи (определение c см. сноску **).

Заметим, что поскольку формула (5) — полуэмпирическая, то, в отличие от сказанного в статье (3), она учитывает не только факторы, характерные для квантово-механической трактовки водородной связи, но также и кулоновское взаимодействие атомов Н и В, однако пренебрегает непосредственным взаимодействием атомов А и В.

В статьях (3, 6) мы определяли при помощи функций (4) — (6) основную частоту связи А—Н в комплексе по формулам классической механики. Ниже мы сообщаем результат квантово-механического решения этой задачи.

Решение волнового уравнения для стационарных состояний нашей системы имеет вид $\Psi_{vm}(r, R) = \psi_v(r, R) \varphi_{vm}(R)$, причем ψ_v и φ_{vm} выражаются через обобщенные полиномы Лагерра. Вычисление интегралов, характеризующих вероятность дипольного излучения ($v=0 \rightarrow v=1$, $m \rightarrow m'$), приводит к выводу, что оптические переходы при колебаниях группы АН практически осуществляются только такие, при которых m остается без изменения.

Разлагая найденное собственное значение волнового уравнения в ряд по степеням ϵ/D и $h\nu_0/D$ и ограничиваясь квадратичными членами, для основной частоты ν ($v=0 \rightarrow v=1$; $m \rightarrow m'$) возмущенной группы АН получаем

$$(\nu - \nu_0)/\nu_0 = -(\epsilon/D)\rho_1 - (\epsilon/D)(h\nu_0/D)\rho_2 - (\epsilon/D)^2\rho_3 + (h\tilde{\omega}/4D)\rho_1(2m+1), \quad (7)$$

где коэффициенты ρ_i ($i=1, 2, 3$) зависят только от a , b и c ; ν_0 представляет собой основную частоту невозмущенной группы АН, а $\tilde{\omega}$ — основную частоту межмолекулярных колебаний А...В. Поскольку $h\tilde{\omega} \ll \epsilon$, из (7) следует, что $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ отрицательно, т. е. в соответствии с опытными данными, частота А—Н при образовании комплекса уменьшается.

Для численной оценки величин ρ_i воспользуемся следующими значениями: $a = 2,30 \text{ \AA}^{-1}$, $c = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ ** ; для b принимаем теоретическое

* В статье (3) в формуле (10) вместо уравнения $(\partial E/\partial r)_{r=r'_0} = 0$ должно стоять $(\partial E/\partial r)_{r=r'_0, R=R_0} = 0$. Величина E статьи (3) в настоящей статье обозначена буквой U .

** Принятое значение c представляет собой среднее нескольких значений, вычисленных при помощи различных имеющихся в литературе оценок энергии ϵ и результатов измерений основной частоты межмолекулярных колебаний воды. Значение $a = 2,30 \text{ \AA}^{-1}$ относится к изолированной связи О—Н.

значение $b = 3,78 \text{ \AA}^{-1}$ (3). При этом находим $\rho_1 = 1,46$, $\rho_2 = 2,06$, $\rho_3 = 2,40$. Поскольку ε/D имеет порядок величины $5 \cdot 10^{-2}$, из вышеизложенного следует, что член с $(\varepsilon/D)^2$ в уравнении (7) играет практически незначительную роль. Если, кроме того, принять во внимание, что коэффициенты ρ_i мало чувствительны к возможным изменениям c и что при малых m последним членом в (7) можно пренебречь, то мы приходим к выводу, что для ряда комплексов $RA - H \dots BR_1$, имеющих неизменные атомы А и В, смещение частоты $\Delta\nu/\nu_0$ практически пропорционально энергии водородной связи, причем коэффициент пропорциональности равен $(\rho_1 + \rho_2 h\nu_0/D)/D \cong 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$ *

В литературе мало достаточно надежных экспериментальных данных об энергии водородной связи, необходимых для проверки этого вывода. Достоверные значения имеются только в работе А. А. Шубина (7) для жирных кислот, имеющих приблизительно одинаковые значения ε ($\sim 8 \text{ ккал}$). Пользуясь его же данными для $\Delta\nu$, находим, что отношение $\Delta\nu/\nu_0\varepsilon$ для этих кислот составляет $1,6 \cdot 10^{-2} \div 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$. Согласно цитированной нами ранее (3) статье (8), в которой авторы на основе менее надежных данных эмпирически установили наличие пропорциональности между $\Delta\nu/\nu_0$ и ε , коэффициент пропорциональности приблизительно равен $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$. Учитывая приближенный характер исходных предположений, согласия с экспериментом можно требовать только по порядку величины и полученное хорошее совпадение с опытными данными не следует переоценивать.

Заметим, что, если пренебречь зависимостью эффективного заряда атома Н от расстояния r , т. е. считать $\omega = \text{const}$ и, в соответствии с этим, положить $b = 0$ (см. уравнение (3)), то функция (5) превратится в обычную функцию Морзе от $R_{\text{НВ}}$ и, в соответствии со сказанным выше, смещение $\Delta\nu$ получится в сторону, противоположную действительной.

Изложенные результаты в известной мере подтверждают, в частности, указанное выше предположение о том, что в комплексах с водородной связью с увеличением расстояния А — Н водород несколько протонируется. Следует отметить, что это предположение дает возможность естественным образом связать спектроскопические проявления водородной связи с другим кругом явлений, именно, с процессами перехода протона (6).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
13 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Bauer et M. Magat, Journ. Phys. Radium, **9**, 319 (1938). ² Б. И. Степанов, ЖФХ, **19**, 507 (1945); **20**, 407 (1946); М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, гл. 26, 1949. ³ Н. Д. Соколов, ДАН, **58**, 611 (1947). ⁴ N. Coggeshall, Journ. Chem. Phys., **18**, 978 (1950). ⁵ W. Lüttke u. R. Meske, Zs. Electrochem., **53**, 241 (1949); S. A. Francis, Journ. Chem. Phys., **19**, № 4, 505 (1951). ⁶ Н. Д. Соколов, ДАН, **60**, 825 (1948); Катализ (Тр. Всесоюз. совещ. по катализу), Киев, 1950, стр. 62. ⁷ А. А. Шубин, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 422 (1950). ⁸ R. Badger and S. Bauer, Journ. Chem. Phys., **5**, 839 (1937).

* В статье (6), пользуясь классическим способом расчета частоты ν , мы получили для коэффициента пропорциональности величину χ^{-1} ((6), формула (2)), которая в обозначениях настоящей статьи равна ρ_1/D . При значении $\varepsilon = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$, принятом в статье (6), эта величина составляет $\sim 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$, при $\varepsilon = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$, — $\sim 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$, при $\varepsilon = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ — $\sim 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ ккал}^{-1}$.