

А. И. СТЕХАНОВ

О ПРОЯВЛЕНИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СПЕКТРЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 9 VII 1953)

Водородная связь является одним из типов межмолекулярного взаимодействия, играющего очень важную роль в определении свойств вещества.

Особенно характерно проявление водородной связи в инфракрасных спектрах поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния света. Как показывают многочисленные исследования, в спектрах комбинационного рассеяния газов в области 3650 см^{-1} наблюдается узкая линия, соответствующая валентному колебанию группы ОН. Образование комплекса $R\cdot O - H \dots OR_2$, в котором атомы О и Н первой молекулы связаны между собою валентными силами, а атомы Н первой молекулы и О второй молекулы — силами водородной связи, сильно сказывается на колебании группы ОН. Так, в спектрах веществ, находящихся в конденсированном состоянии, наблюдается расширение линии, соответствующей частоте колебаний группы ОН, до размытой полосы протяженностью в несколько сот обратных сантиметров. Максимум этой полосы смещен в длинноволновую часть спектра на $300 - 400\text{ см}^{-1}$ по отношению к линии газа.

Ширина полосы и распределение интенсивности в полосе для разных веществ различные. В спектрах некоторых кристаллов, содержащих кристаллизационную воду на фоне полосы можно отметить до четырех максимумов интенсивности.

Причина такого сложного распределения интенсивности в спектре комбинационного рассеяния света в области колебания связи ОН остается до настоящего времени невыясненной. Между тем, это имеет очень важное значение для изучения водородной связи.

Водородная связь, повидимому, обнаруживается и в области малых частот. Недавно Е. Ф. Гросс и В. М. Вальков⁽¹⁾ обратили внимание на группу близко расположенных друг к другу линий, наблюдающихся приблизительно в области 200 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния у всех кристаллов, содержащих группу ОН. Этот интересный факт был истолкован Е. Ф. Гроссом и В. М. Вальковым, как непосредственное проявление колебательного спектра самой водородной связи.

В настоящей работе были предприняты тщательные исследования водородной связи в кристалле гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с целью изучить распределение интенсивности в области валентных колебаний связи НО в зависимости от температуры.

Спектр комбинационного рассеяния гипса многократно исследовался как в области малых частот⁽²⁾, так и в области высоких частот⁽³⁾. В области колебания группы ОН обнаружены две широкие линии с частотами 3404 и 3493 см^{-1} , которые были истолкованы, соответственно, как симметричные и антисимметричные колебания молекулы воды.

В наших исследованиях кристалла гипса применялась установка (4), позволявшая получать четкие спектры комбинационного рассеяния от резонансной линии ртути 2537Å, при сравнительно небольших экспозициях. Фотографирование спектра производилось с помощью кварцевого спектрографа фирмы Цейсс Q24 с дисперсией в области 3500 см⁻¹ около 10,6 Å/мм и в области малых частот 7,8 Å/мм.

При экспозиции 20 мин. были получены в области валентных колебаний группы ОН две широкие, интенсивные линии: 3408 и 3486 см⁻¹, которые лежали на очень слабом сплошном фоне. Увеличение экспозиции до 7 час. дало возможность обнаружить в этом месте спектра широкую полосу, имеющую сложное строение.

На рис. 1 (на вклейке к стр. 255) представлены спектр и микрофотограмма спектра рассеяния в области 3500 см⁻¹, позволяющая судить о распределении интенсивности в полосе при температуре кристалла 20°; на спектрограмме на сплошном фоне полосы можно отметить шесть широких максимумов интенсивности, из которых наиболее отчетливых четыре и менее заметных два максимума. Протяженность всей полосы ОН колебаний в гипсе очень велика, она достигает 600 см⁻¹.

При охлаждении кристалла до температуры -200° интенсивность полосы сильно уменьшается и на ее слабом фоне проявляется ряд достаточно резких линий. Частоты линий приведены в табл. 1. На рис. 2 приведен спектр рассеяния кристалла гипса (полученный при экспозиции в 9 час.) и микрофотограмма спектра. Полоса ОН колебаний в кристалле гипса, как это видно на спектрограмме, состоит из 8 резких линий. По своей интенсивности линии с частотами 3408 и 3486 см⁻¹ во много раз превосходят все остальные 6 линий, имеющие очень малую интенсивность. Эти слабые линии лежат симметрично относительно двух интенсивных линий. При комнатной температуре (рис. 1) слабые линии проявляются на сплошном фоне полосы как широкие и размытые максимумы интенсивности, расположенные с обеих сторон интенсивных линий.

Таким образом, полученные нами результаты исследования спектра комбинационного рассеяния гипса в области высоких частот несомненно показывают, что полоса частот, соответствующая валентным колебаниям группы ОН в кристалле, имеет тонкую структуру.

На всех фотографиях спектра рассеяния кристалла гипса, когда полоса ОН колебаний получалась достаточно ясно, очень отчетливо была видна и область малых частот. Из ряда линий, наблюдаемых в области малых частот, особенно обращает на себя внимание группа из четырех резких линий с частотами: $\omega_1 = 146$, $\omega_2 = 132$, $\omega_3 = 122$ и $\omega_4 = 110$ см⁻¹. Интенсивность этих линий несколько убывает по мере увеличения частоты.

Таблица 1

Комбинации частот	Вычисл., см ⁻¹	Наблюд., см ⁻¹
$\nu_1 - (\omega_1 + \omega_2)$	3130	—
$\nu_2 - (\omega_1 + \omega_2)$	3208	3230
$\nu_1 - \omega_1$	3262	3273
$\nu_2 - \omega_1$	3340	3349
ν_1	—	3408
ν_2	—	3486
$\nu_1 + \omega_1$	3554	3564
$\nu_2 + \omega_1$	3632	3626
$\nu_1 + (\omega_1 + \omega_2)$	3686	3673
$\nu_2 + (\omega_1 + \omega_2)$	3764	—

Объяснить все эти явления, как нам кажется, можно, исходя из теории водородной связи Б. И. Степанова (5). Из теории водородной связи следует, что колебательные уровни группы ОН, входящей в комплекс R·O—H...OR₂, имеют дискретную структуру, которая обусловлена колебаниями водородной связи. Вследствие этого возможны два типа переходов в комплексе:

а) переходы между колебательными уровнями связи ОН, проявляющиеся в спектре комбинационного рассеяния в области высоких частот;

б) переходы между уровнями энергии межмолекулярных колебаний, в результате которых возникает колебательный спектр самой водородной связи, расположенный в области малых частот спектра рассеяния.

Е. Ф. Гросс и В. М. Вальков в своих исследованиях спектра рассеяния кристалла гипса ⁽¹⁾ к спектру самой водородной связи относят линии: 110, 122, 134, 148, 164, 182 и 210 см⁻¹.

В результате наших опытов мы склонны считать, что к колебательному спектру водородной связи относятся только четыре линии с частотами 110, 122, 132, 146 см⁻¹, которые характерны по своей интенсивности и положению в спектре. Линии 163, 180 и 210 см⁻¹ заметно отличаются по интенсивности от первых четырех линий; так, линия 180 см⁻¹ в 3—4 раза интенсивнее любой из этих линий, тогда как линия 210 см⁻¹, наоборот, самая слабая из всех приведенных линий.

Предпринятые нами специальные опыты по исследованию области малых частот в кристалле гипса также указывают, что характерная группа из четырех линий, повидимому, может быть отнесена к колебательному спектру водородной связи.

Обратимся теперь к области высоких частот спектра комбинационного рассеяния кристалла гипса. В этой области лежат частоты валентных колебаний группы ОН, возникающие вследствие переходов с уровня $v = 0 \rightarrow v = 1$; число таких частот определяется правилами отбора для колебательного квантового числа m . При большой ангармоничности межмолекулярных колебаний, наряду с переходами $\Delta m = \pm 1$ становятся возможны переходы $\Delta m = \pm 2, \pm 3 \dots$. Следовательно, переходы между уровнями должны вызывать в спектре появление вместо одной линии, соответствующей валентному колебанию группы ОН, целой серии линий. Эти линии будут расположены симметрично относительно основной частоты колебаний группы ОН ($v = 0 \rightarrow v = 1, m \rightarrow m$).

В наших опытах, как указывалось выше, действительно наблюдается ряд слабых линий, расположенных симметрично относительно двух интенсивных линий. Поэтому естественно за основные частоты колебаний связи ОН принять эти интенсивные линии, имеющие частоты 3408 и 3486 см⁻¹.

Пользуясь данными о частотах колебаний самой водородной связи, нетрудно вычислить частоты слабых линий. Они должны отличаться друг от друга на частоту межмолекулярных колебаний. Такого рода вычисления приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают достаточно хорошее согласие между вычисленными и наблюдаемыми частотами колебаний группы ОН в кристалле гипса.

В последнее время Н. Д. Соколовым ⁽⁶⁾ были произведены квантово-механические расчеты частот водородной связи. Из этих расчетов также следует, что в спектре, кроме основной линии, существует еще ряд линий, частоты которых приблизительно могут быть вычислены по формуле

$$(\Delta\nu)_{m \rightarrow m+\Delta m} \approx (\Delta\nu)_{0 \rightarrow 0} \pm \Delta m \omega, \quad (\Delta m = \pm 1, \pm 2 \dots),$$

где $\Delta\nu_0$ — смещение основной частоты, а ω — частота межмолекулярных колебаний.

Основная линия вызвана наиболее вероятными переходами, при которых квантовое число m межмолекулярных колебаний не меняется, следовательно, она имеет наибольшую интенсивность в спектре. Смещенные линии вызваны менее вероятными переходами с изменением квантового числа межмолекулярных колебаний на $\pm 1, \pm 2 \dots$, поэтому смещенные линии гораздо менее интенсивны, чем основная линия.

Эти выводы квантово-механической теории водородной связи, как следует из вышеизложенного, находят свое непосредственное подтверждение в настоящей работе.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно, как нам кажется, сказать, что наблюдающаяся тонкая структура ОН полосы в спектре комбинационного рассеяния света в кристалле гипса обусловлена связью внутримолекулярных колебаний группы ОН с межмолекулярными колебаниями.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Е. Ф. Гроссу за интерес к работе и дискуссию ее результатов.

Поступило
2 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Гросс, В. М. Вальков, ДАН, **67**, 619 (1949); **68**, 473 (1949). ² F. Rasetti, Nuovo Cimento, **8**, 89 (1931); **9**, 72 (1932). ³ J. Cabannes, R. Aynard, J. de Phys., **3**, 137 (1942). ⁴ А. И. Стеханов, ЖЭТФ, **20**, 330 (1950). ⁵ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, **2**, гл. 26, 1949; ЖФХ, **24**, 1158 (1950). ⁶ Н. Д. Соколов, ЖЭТФ, **23**, № 4 (10), 404 (1952).