

## ОБЪЯСНЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ НОД В РАСТВОРАХ ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ФЛУКТУАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Ю. Я. Ефимов и Ю. И. Наберухин

Проведен машинный расчет формы полос ИК поглощения, изотропной и анизотропной составляющих комбинационного рассеяния (КР), моделирующий колебательные спектры изотопно разбавленных молекул НОД в жидких  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Огибающие спектральных контуров построены по вычисленным частотам и интенсивностям 100 000 флукуационно возмущенных Н-связями молекул НОД с учетом внутримолекулярной связи ОН- и OD-колебаний и их резонанса Ферми с обертоном деформационного колебания. Показано, что различная степень деполаризации  $\rho$  полос ОН и OD в спектрах КР порождена слабой связью валентных мод, а не различиями в распределении электронной плотности на водородных связях  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}$ . Численно воспроизведен и интерпретирован недавно экспериментально обнаруженный «всплеск»  $\rho$  в области  $3000\text{ см}^{-1}$ . Различие отношений частот пиков  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} \approx 1.36$  и полуширин  $\Delta\nu_{1/2}^{\text{OH}}/\Delta\nu_{1/2}^{\text{OD}} \approx 1.6$  количественно объяснено зависимостью изотопного отношения частот  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$  индивидуальных осцилляторов, составляющих контур, от силы Н-связи.

Для колебательных спектров жидкостей с водородными связями умеренной силы (спирты, вода, их комплексы с протоноакцепторными молекулами) характерны аномально широкие полосы валентных колебаний ОН. Флукуационная модель водородной связи рассматривает эти полосы как огибающие континуума индивидуальных линий валентных осцилляторов ОН, возмущенных неэквивалентными Н-связями и отражающих флукуации ближайшего окружения. Такой подход позволил сопоставить функцию радиального распределения воды ее колебательным спектрам [1, 2], оценить степень асимметрии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкости [3, 4], объяснить различия в спектрах ИК поглощения и комбинационного рассеяния (КР) [2, 4], рассчитать в хорошем согласии с опытом форму спектральных контуров  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  [5] и ряда их комплексов [6, 7] и дать им физически обоснованную интерпретацию.

Остается, однако, ряд необъясненных фактов в простейшей системе — разбавленном растворе НОД в  $\text{D}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{O}$ , где связь колебаний (существенно осложняющая спектры  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ) традиционно считается пренебрежимо малой. В такой ситуации частоты и интенсивности полос определяются лишь силой Н-связи, в которую вовлечен данный осциллятор, но не связью мод. Поскольку каждой линии с частотой  $\nu_{\text{OD}}$ , составляющей полосу колебаний OD, в ОН-полосе должна соответствовать аналогичная линия с частотой  $\nu_{\text{OH}} \approx 1.36 \nu_{\text{OD}}$ , то в каждом типе спектров (ИК поглощения, изотропной и анизотропной составляющих КР) форма этих полос должна быть тождественной с точностью до масштабного множителя. На опыте мы видим иное.

Во-первых, отношение полуширин полос во всех типах спектров  $\Delta\nu_{1/2}^{\text{OH}}/\Delta\nu_{1/2}^{\text{OD}} = 1.51 \pm 0.1$  (ИК),  $1.59 \pm 0.13$  (КР<sub>из</sub>),  $1.62 \pm 0.05$  (КР<sub>ан</sub>) суще-

ственно превышает ожидаемое при изотропном замещении, хотя для отношения частот максимумов полос неизменно наблюдается значение  $1.365 \pm \pm 0.007$  (данные разных авторов в широком интервале температур). Во-вторых, степень деполяризации КР полос ОН- и OD-колебаний,  $\rho(\nu)$  различается почти в полтора раза [8] и непостоянна вдоль этих полос [6], что говорит о неидентичности формы эллипсоидов производной поляризуемости ОН- и OD-колебаний и ее зависимости от силы Н-связи. Наконец, недавно обнаружено, что слабый фон в области между валентными полосами НOD в жидкости практически полностью деполяризован (рис. 1 и [9]), тогда как все полосы НOD существенно поляризованы. В ИК спектрах в этой области частот обнаружен слабый пикоч, отнесенный к обороту деформационного колебания  $2\nu_2$  [10], усиленному резонансом Ферми. Однако в изотропной составляющей КР он отсутствует [9].

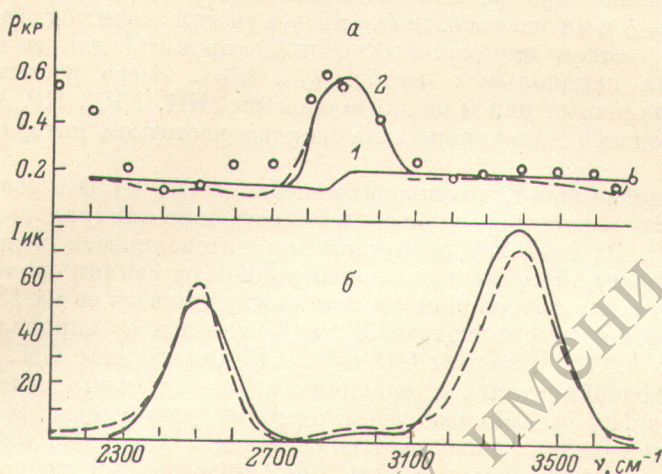


Рис. 1. Спектральные характеристики молекул НOD, растворенных в  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ .

*a* — степень деполяризации комбинационного рассеяния: 1 — расчет без учета резонанса Ферми, 2 — расчет с учетом резонанса Ферми. Эксперимент показан штриховой линией [6] и кружками [9]. *б* — спектр ИК поглощения. Сплошная кривая — расчет с учетом резонанса Ферми, штриховая — эксперимент [10] (в ед.  $10^3 \text{ см}^2/\text{моль}$ ).

Кажется разумным объяснить наблюдаемые эффекты внутримолекулярной связью колебаний ОН и OD в молекулах НOD, которой ранее пренебрегали. В таком случае низкочастотное связанное колебание, в которое основной вклад вносит осциллятор OD, является синфазным, и, следовательно, должно быть более поляризовано, чем антифазное высокочастотное колебание [7]. Далее, в области перекрывания крыльев распределений  $P(\nu_{\text{OH}})$  и  $P(\nu_{\text{OD}})$  становится возможным точный резонанс частот  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\nu_{\text{OD}}$  и возникшее в результате антисимметричное колебание может объяснить [7] также и рост  $\rho$  между полосами ОН и OD. Наконец, взаимное отталкивание низкочастотного крыла ОН-полосы и высокочастотного крыла OD-полосы должно привести к сужению полос. Поскольку OD-полоса более узка, отношение  $\Delta\nu_{1/2}^{\text{OH}}/\Delta\nu_{1/2}^{\text{OD}}$  в результате связи колебаний возрастет. Вопрос лишь в том, будет ли достаточным масштаб ожидаемых эффектов.

Для проверки этой идеи мы провели расчет спектров ИК поглощения, изотропной и анизотропной составляющих КР на основе флуктуационной модели Н-связи, используя методику, аналогичную описанной в [7], и параметры, найденные в [5] при реконструкции спектров жидкой воды. Расчет состоял в случайной генерации всевозможных пар парциальных частот  $\{\check{\nu}_{\text{OH}}, \check{\nu}_{\text{OD}}\}$ , т. е. частот несвязанных осцилляторов ОН и OD. Эти пары частот имитируют независимые возмущения двух осцилляторов молекулы НOD средой, причем плотность исходных (парциальных) состояний  $P(\check{\nu}_{\text{OH}})$  и  $P(\check{\nu}_{\text{OD}})$  задавалась гауссовским распределением. Наряду с парциальной частотой  $\check{\nu}$  каждый осциллятор характеризовался

парциальной (собственной) интенсивностью  $\tilde{I}(\tilde{\nu})$ : в ИК поглощении она возрастала с ростом силы Н-связи (т. е. с уменьшением  $\tilde{\nu}$ ), в КР считалась постоянной вдоль контура:  $\tilde{I}_{из}^{КР} \sim b^2=1$ ,  $\tilde{I}_{ан}^{КР} \sim g^2=0.4$  [4, 7]. (Здесь  $b$  и  $g$  — след и анизотропия тензора рассеяния, состоящего из матричных элементов оператора поляризуемости по волновым функциям парциальных осцилляторов ОН и ОД). Изотопный эффект в интенсивности отражен только вдвое меньшей величиной  $\tilde{I}$  (ОД) относительно  $\tilde{I}$  (ОН) при равной силе Н-связи, т. е. степень деполяризации парциальных контуров ОН и ОД принята одинаковой:  $\tilde{\rho}_{ОН}=\tilde{\rho}_{ОД}=3g^2/(5b^2+4g^2)\approx 0.18$  в соответствии с гипотезой о тождественности распределения электронной плотности вдоль связей О—Н...О и О—D...O. Для заданной таким образом системы двух несвязанных, неэквивалентных парциальных осцилляторов решалась прямая колебательная задача, т. е. вычислялись частоты  $\nu_{ОН}$  и  $\nu_{ОД}$  и интенсивности  $I_{ОН}$  и  $I_{ОД}$  с учетом связи мод. Такой расчет проводился методом парциальных осцилляторов [11] для каждой пары генерируемых парциальных частот  $\{\tilde{\nu}_{ОД}, \tilde{\nu}_{ОН}\}$ . Всего рассматривалось 100 тысяч различных пар и искомые спектры (ИК, КР<sub>из</sub>, КР<sub>ан</sub>) представлялись огибающей накопленных на каждом частотном интервале интенсивностей.

Расчеты показывают, что полосы колебаний ОН и ОД в результате их связи взаимно расходятся, сдвигаясь относительно парциальных спектров на  $6 \div 8$  см<sup>-1</sup>. За счет перераспределения интенсивности между модами полоса ОД теряет в ИК спектре и анизотропном рассеянии около 8% своей интенсивности, а в изотропном рассеянии увеличивает ее на 18%. Вследствие этого отношение площадей  $I_{ан}^{КР}/I_{из}^{КР}$  меняется от парциального значения 0.4 до 0.32 для полосы ОД и до 0.45 для полосы ОН, полностью объясняя экспериментальное различие в их степени деполяризации (рис. 1, а, кривая 1). Таким образом, очень малые в общем эффекты связи ОН- и ОД-колебаний молекулы НОД приводят к хорошо наблюдаемым поляризационным эффектам. Вместе с тем проведенный расчет не объясняет большого увеличения степени деполяризации между двумя полосами (рис. 1, а).

Опыт расчетов [7] показывает, что учет резонанса Ферми валентных осцилляторов молекулы воды с обертоном деформационного колебания зачастую приводит к значительному усилению связи валентных мод, демонстрируя качественные различия спектров систем с двумя и тремя связанными степенями свободы. Чтобы оценить влияние этого резонанса на спектры НОД, мы повторили предыдущие расчеты, введя дополнительно гауссовское распределение частот обертона  $P$  ( $\tilde{\nu}_{2деф}$ ) с полушириной  $150 \div 200$  см<sup>-1</sup>, максимумом  $2900 \div 2950$  см<sup>-1</sup> и нулевой собственной (парциальной) интенсивностью. Усложнение расчетов состояло лишь в том, что вместо пар парциальных частот  $\{\tilde{\nu}_{ОН}, \tilde{\nu}_{ОД}\}$  случайным образом генерировались тройки  $\{\tilde{\nu}_{ОН}, \tilde{\nu}_{ОД}, \tilde{\nu}_{2деф}\}$ , а на этапе вычисления частот и интенсивностей находились собственные значения и векторы матрицы

$$\begin{vmatrix} \tilde{\nu}_{ОН} & V & W \\ V & \tilde{\nu}_{ОД} & W \\ W & W & \tilde{\nu}_{2деф} \end{vmatrix},$$

тогда как ранее диагонализировалась матрица из ее двух первых строк и столбцов. (Здесь  $V=55$  см<sup>-1</sup> и  $W=36$  см<sup>-1</sup> [5] — матричные элементы связи валентных колебаний друг с другом и с деформационным обертоном).

Проведенные расчеты позволили установить, что вследствие резонанса Ферми в ИК поглощении и анизотропном КР между полосами ОН и ОД возникает пик обертона, а в изотропном рассеянии появляется гораздо более слабый дублет на 2780 и 3050 см<sup>-1</sup> (рис. 1, б и 2). В результате рассчитанная степень деполяризации в этой области частот возрастает до 0.6 (рис. 1, а, кривая 2) в полном согласии с опытом. Этот эффект является

прямым следствием связи трех флуктуационно-возмущенных осцилляторов; он в равной мере отсутствует как в системе из трех неразмытых уровней, так и из двух флуктуационно размытых. Что касается сужения полос, то оно по-прежнему недостаточно, чтобы дать  $\Delta\nu_{1/2}^{\text{OH}}/\Delta\nu_{1/2}^{\text{OD}} \sim 1.6$  (рис. 1, б). Таким образом, расчет подтверждает соответствие резкого скачка  $\rho$  в спектрах КР появлению слабого пика обертона  $2\nu_2$  в ИК поглощении и анизотропном КР и указывает, что объяснение изотопному эффекту полуширин полос валентных колебаний следует искать в свойствах парциальных осцилляторов, а не в их взаимодействии.

В свое время при построении корреляционных зависимостей частот  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\nu_{\text{OD}}$  от длины Н-связи  $R_{\text{O...O}}$  [12] было замечено, что отношение  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$  не постоянно, а уменьшается с ростом силы Н-связи. Позже этот факт был неоднократно подтвержден и объяснялся ослаблением

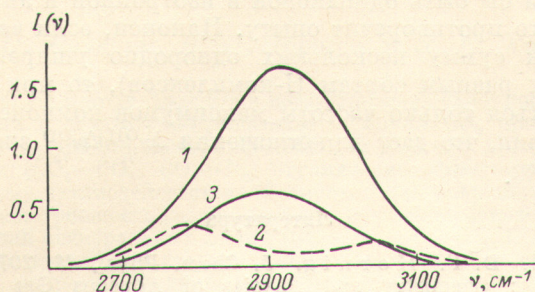


Рис. 2. Вычисленная форма контура обертона деформационного колебания HOD в жидкости как результат резонанса Ферми с валентными модами OH и OD.

Кривая 1 — ИК поглощение, 2 — изотропная, 3 — анизотропная составляющие КР (условные единицы, соответствующие равной площади суммы валентных полос в ИК и КР из спектров). Максимумы контура 2 не наблюдаются в эксперименте, так как они перекрыты крыльями валентных полос.

Н-связи [13] или уменьшением ангармонизма колебаний [14] при дейтерировании. Берглундом на основе многочисленных данных по кристаллогидратам и льдам приведены эмпирические формулы, связывающие  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\nu_{\text{OD}}$  с константой квадрупольного взаимодействия дейтерона [14], из которых легко найти связь между самими валентными частотами

$$\nu_{\text{OH}} = 1.617\nu_{\text{OD}} - 654.3 \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

Если каждой частоте  $\nu_{\text{OD}}$  внутри флуктуационной полосы OD (HOD) сопоставить по формуле (1) частоту  $\nu_{\text{OH}}$ , то полоса OH (HOD) окажется шире полосы OD (HOD) в 1.617 раза в полном согласии с опытом. Интересно, что отношение частот  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$  индивидуальных переходов, составляющих контуры, меняется при этом от низкочастотного до высокочастотного крыла всего лишь на 3%, от 1.33 до 1.37.

Таким образом, все рассмотренные особенности спектров HOD находят естественное объяснение в терминах флуктуационной модели водородной связи. Не исключено, что наблюдаемый на опыте рост степени деполяризации КР на низкочастотном крыле полосы OD и высокочастотном крыле полосы OH (рис. 1 и [9]) также объясняется связью валентных мод с хвостами распределений других степеней свободы, например деформационных колебаний и составного тона  $\nu_{\text{OH}} + \nu_{\tau}$  соответственно.

Заметим, что флуктуационная теория водородной связи является сегодня, по-видимому, единственной реалистической концепцией для объяснения большой ширины полос в Н-комплексах. Основные ее идеи, высказанные еще в работах [15, 16], остаются в силе и теперь. Что касается частотно-модуляционной теории [17], то она трансформировалась ныне в теорию связи легкой (X—H) и тяжелой (X...Y) подсистем в водородном мостике X—H...Y [18]. Однако для объяснения уширения валентных полос  $\nu_{\text{(X—H)}}$  в жидкостях эта теория также должна использовать представления о флуктуационном наборе расстояний  $R_{\text{(X...Y)}}$  [19, 20].

Альтернативой флуктуационной концепции являются теории однородного уширения полос. Наиболее известный вариант теорий такого рода — преддиссоциационную теорию водородной связи — можно сейчас не рассматривать, поскольку оценки показали, что она приводит к исчезающе малым поправкам к флуктуационному уширению [21, 22]. Впрочем, любая теория однородного уширения в принципе не может объяснить рассматриваемых в этой статье фактов. Например, контур обертона  $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$  проявляется в спектрах исключительно из-за резонанса его уровней с флуктуационными хвостами распределений частот  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\nu_{\text{OD}}$  в области их перекрытия. Наоборот, поскольку в теориях однородного уширения частоты осцилляторов соответствуют только максимумам полос, обертон находится далеко от резонанса с валентными осцилляторами и должен иметь крайне малую интенсивность. Форма контура обертона в этом случае должна была бы быть одинаковой в изотропной и анизотропной компонентах КР, что противоречит опыту. Наконец, если валентную полосу представить как сумму нескольких однородно уширенных компонент (принадлежащих разным сортам Н-комплексов), то при дейтерировании должны сближаться только частоты максимумов компонент, без сужения собственных ширин, что даст для отношения  $\Delta\nu_{1/2}^{\text{OH}}/\Delta\nu_{1/2}^{\text{OD}}$  значение, меньшее, а не большее 1.36.

#### Литература

- [1] T. T. Wall, D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2079, 1965.
- [2] M. Falk. In: *Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions*, ed. by W. A. Adams et al., Electrochem. Soc. Inc., Princeton, 1975.
- [3] J. Schiffer, D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, **49**, 4150, 1968.
- [4] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. *Molec. Phys.*, **30**, 1627, 1635, 1975.
- [5] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. *Molec. Phys.*, **36**, 973, 1978.
- [6] J. R. Scherer, M. K. Go, S. Kint. *J. Phys. Chem.*, **78**, 1304, 1974.
- [7] Y. Y. Efimov, Y. I. Naberukhin. *Molec. Phys.*, **33**, 759, 779, 1977.
- [8] R. E. Weston. *Spectrochim. Acta*, **18**, 1257, 1962.
- [9] M. Moskovits, K. H. Michaelian. *J. Chem. Phys.*, **69**, 2306, 1978.
- [10] H. R. Wyss, M. Falk. *Canad. J. Chem.*, **48**, 607, 1970.
- [11] Ю. Я. Ефимов, Ю. И. Наберухин. *Опт. и спектр.*, **32**, 52, 1972.
- [12] Ю. Я. Ефимов, Ю. И. Наберухин. *Ж. структ. хим.*, **12**, 593, 1971.
- [13] A. Novak. *Structure and Bonding*, **18**, 177, 1974.
- [14] B. Berglund, J. Lindgren, J. Tegenfeldt. *J. Mol. Struct.*, **43**, 179, 1978.
- [15] Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **10**, 509, 1946.
- [16] М. И. Батуев. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **11**, 336, 1947.
- [17] М. И. Батуев. *ЖФХ*, **23**, 1399, 1949.
- [18] G. L. Hofacker, Y. Marechal, M. A. Ratner. In: *The hydrogen bond: recent developments in theory and experiments*. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, eds., vol. 1, chap. 6. North-Holland, Amsterdam, 1976.
- [19] S. Bratos. *J. Chem. Phys.*, **63**, 3499, 1975.
- [20] G. N. Robertson, J. Garwood. *Chem. Phys.*, **32**, 267, 1978.
- [21] G. A. Coulson, G. N. Robertson. *Proc. Roy. Soc., A-337*, 167, 1974.
- [22] G. N. Robertson. *J. Chem. Soc.: Faraday II*, **72**, 1153, 1976.

Поступило в Редакцию 29 мая 1979 г.