

В. И. МУРОМЦЕВ, В. В. ПУЗЫРЕВ, К. К. ПУХОВ, В. Г. ЧЕРЕДИНЦЕВ

**ОБ ИССЛЕДОВАНИЯХ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
МЕТОДАМИ Э. П. Р. РЕЛАКСАЦИИ**

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 17 I 1975)

Для решения ряда квантовохимических проблем, касающихся природы водородной связи, необходимы экспериментальные данные, отражающие процессы на атомарном уровне.

В настоящей работе рассматриваются некоторые новые возможности релаксационных методов исследования водородной связи, образуемой радикалами. Существо релаксационных э.п.р. методов изучения водородной связи удобно пояснить на частном упрощенном примере межмолекулярной водородной связи между феноксильным радикалом и молекулой воды.



В рассматриваемом случае неспаренный электрон радикала имеет значительную спиновую плотность на атоме кислорода, участвующем в водородной связи (¹). Пространственные перемещения протона, участвующего в водородной связи, будут приводить к изменению локального магнитного поля на неспаренном электроне. Движения этого протона могут влиять на характер релаксационных процессов э.п.р. Практический вопрос о возможностях использования релаксационных методов э.п.р. для исследования водородной связи состоит в выяснении, имеются ли случаи, когда движение протонов, участвующих в водородной связи, дают основной вклад в те или иные релаксационные процессы э.п.р. Экспериментальные данные, указывающие на возможность таких исследований в высокотемпературной области (от -120 до $+80^\circ\text{C}$), получены в работе (²).

В настоящей работе представлены результаты, свидетельствующие о возможностях низкотемпературных исследований водородной связи методами э.п.р. релаксации. Такие исследования могут оказаться весьма ценными для изучения явлений квантового туннелирования протонов водородной связи (³).

Некоторые теоретические обоснования метода. Рассматриваемый ниже метод основан на исследованиях процессов электронной спин-решеточной релаксации (с.р.р.) радикалов, участвующих в водородной связи. Некоторые возможности таких исследований предсказаны в теории (⁴), указывающей, что в радикалах с делокализованным неспаренным электроном должны быть эффективны процессы с.р.р., обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с внутримолекулярными колебаниями ядер, охватываемых орбитальными движениями электрона. Для такого механизма электронной релаксации характерна температурная зависимость времени с.р.р.

$$T_1 = \tau_0 \exp(\Delta/kT), \quad (2)$$

где Δ — энергия между основным и колебательно возбужденным уровнями.

В работе (⁴) рассмотрена релаксация радикалов для случая, когда внутримолекулярные колебания образуют зону оптических колебаний и

когда отдельное внутримолекулярное колебание нельзя рассматривать изолировано от других колебаний той же частоты.

Во многих случаях внутримолекулярные колебания с хорошим приближением можно рассматривать изолировано от других колебаний матрицы, т. е. как локальные колебания. В этих случаях можно рассчитать предэкспоненциальный множитель в (2).

На рис. 1 представлена упрощенная схема энергетических уровней радикала в магнитном поле. Возможны процессы, когда установление термодинамического равновесия внутри ниж-

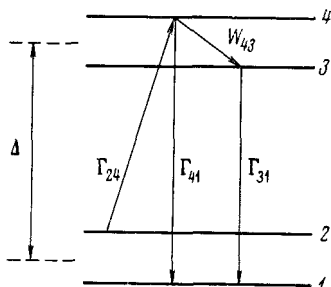


Рис. 1

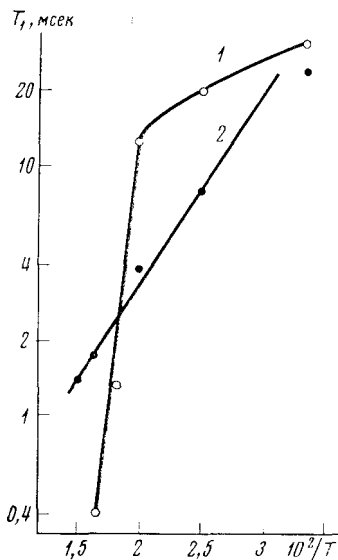


Рис. 2

Рис. 1. Энергетические уровни радикала в магнитном поле. Δ — энергия возбужденного колебательного состояния; E_{21} , E_{43} — зеемановские расщепления

Рис. 2. Зависимости времен спин-решеточной релаксации феноксильных радикалов (R_1) от температуры для образцов №№ 2 и 3 (табл. 1)

него магнитного дублета осуществляется благодаря релаксационным переходам Γ_{ik} между колебательными уровнями и переходам W_{ik} между магнитными подуровнями колебательно-возбужденного состояния. Релаксационные процессы через промежуточный уровень рассмотрены в (5-7). Особенность представленной схемы состоит в том, что здесь промежуточный уровень является колебательным, а не электронным.

В предположении, что рассматриваемый процесс является доминирующим, решение соответствующих кинетических уравнений для заселенностей показывает, что после насыщения коротким импульсом переходов 1-2 разность населенностей между уровнями 1-2 будет изменяться приближенно по экспоненциальному закону с характеристическим временем T_1 , определяемым соотношением

$$1/T_1 = \Gamma_{42} \frac{4\Gamma_{41} + W}{\Gamma_{42} + W} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (3)$$

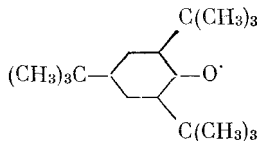
где $W = W_{34} + W_{43}$ — скорость релаксации в возбужденном колебательном состоянии. При выводе (3) предположено, что $\Delta \gg kT$, и учтено, что Γ_{14} , $\Gamma_{23} \ll \Gamma_{13}$, Γ_{24} и, кроме того, что $\Gamma_{24} \approx \Gamma_{13}$, $\Gamma_{14} \approx \Gamma_{23}$. Эти соотношения обусловлены тем, что переходы с переориентацией спина менее вероятны, чем переходы без изменения ориентации спина, ввиду слабости спин-орбитального взаимодействия в радикалах; учтено, что система является крамерсовой и зеемановское расщепление много меньше Δ .

При $\Delta \gg kT$ параметр $\tau = 1/\Gamma_{42}$ имеет смысл времени жизни возбужденного колебательного состояния. Можно показать, что

$$\Gamma_{41} = \sum_n \left| \frac{\langle 1|H_{\text{эк}}|n\rangle\langle n|H_{\text{со}}|2\rangle}{E_{1n}^2} \right|^2 \frac{1}{\tau}, \quad (4)$$

где $H_{\text{эк}}$ — оператор электрон-колебательного взаимодействия (4), $H_{\text{со}}$ — оператор спин-орбитального взаимодействия. Значение Γ_{41} отлично от нуля, когда промежуточное состояние включает в себя возбужденное электронное состояние. Таким образом, выражение (3) устанавливает связь $1/T_1$ с временем жизни возбужденного колебательного состояния и его энергией.

Экспериментально исследовались феноксильные радикалы (R_1)



в замороженных растворах C_2H_5OH и CCl_4 , а также феноксильные радикалы, включенные в пространственно сшитую сетку ионита КУ-1 (8). Феноксильные радикалы R_1 готовились из 2,4,6-тритретбутилфенола при окислении в растворе двуокисью свинца. Приготовление радикалов проводили в вакууме. Раствор исходного фенола в соответствующем растворителе и PbO_2 откачивали до $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при многократном замораживании и размораживании для удаления растворенного кислорода. Исследовались зависимости времен с.р.р. от температуры. Времена с.р.р. измерялись по методу замораживания спектральной диффузии (9). Обнаружено, что в диапазоне температур от 40 до $65^\circ K$ кривые спада сигналов импульсного восстановления удовлетворительно аппроксимируются экспонентой. В диапазоне от 10 до $40^\circ K$ на релаксационных кривых, полученных в условиях замораживания, наблюдаются два экспоненциальных участка. На низкотемпературных кривых (от 10 до $40^\circ K$) со временем с.р.р. отождествлялся наклон второго участка релаксационной кривой, соответствующего небольшим отклонениям спиновой системы от равновесного состояния. Зависимость времен с.р.р. от температуры показана на рис. 2. Видно, что в диапазоне от 45 до $65^\circ K$ времена с.р.р. экспоненциально зависят от температуры. Таким образом, экспериментальные кривые согласуются с предсказанными теоретически (см. соотношение (2)). Значения полученных экспериментально параметров τ_0 и Δ для различных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные значения предэкспоненциального множителя и показателя в экспоненте τ_0 , характеризующие зависимость Δ времен с.р.р., определяемую соотношением (2), для феноксильных радикалов в различных матрицах

№ образца	Концентрация радикалов, см/см ³	Тип матрицы	τ_0 , мсек	Δ , см ⁻¹
1	$2 \cdot 10^{19}$	C_2H_5OH	50	146
2	$5 \cdot 10^{18}$	CCl_4	10	195
3	$2,5 \cdot 10^{18}$	C_2H_5OH	0,02	710
4	$1,5 \cdot 10^{18}$	Ионит КУ-1Г	7	180

Обсуждение результатов. Обнаруженная экспоненциальная зависимость времен с.р.р. от температуры, а также численное значение Δ , соответствующее расщеплению между колебательными уровнями, согласуются с соотношением (3). Таким образом, эти данные подтверждают выводы теории о том, что в радикалах возможны процессы с.р.р. через промежуточное колебательно-возбужденное состояние радикалов.

В радикалах возможны различные колебательно-возбужденные состояния, через которые в принципе может осуществляться процесс с.р.р. Для

идентификации колебательного уровня с энергией от 145 до 195 см⁻¹ (см. табл. 1) можно использовать данные, полученные методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния. Обычно колебательные уровни с такими значениями энергии относятся к трансляционным колебаниям по водородной связи. Известны низкочастотные полосы фенола, лежащие в пределах от 155 до 195 см⁻¹ (¹⁰). Полосу 170 см⁻¹ относят к трансляционным колебаниям молекул воды, образующих водородную связь (³, ¹⁰). Величина расщепления, полученная нами для образца № 3, равная 710 см⁻¹ (см. табл. 1), совпадает с полосой 710 см⁻¹, которую относят к ограниченным крутильным колебаниям молекул воды, образующих водородную связь (³, ¹⁰). Далеко не очевидно, в какой мере должны различаться колебательные уровни, имеющие отношение к водородной связи, для феноксильных радикалов и молекул фенола. Обнаруженное экспериментально близкое совпадение значений Δ , полученных методом э.п.р. релаксации для феноксильных радикалов, и значений Δ , полученных методом инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния для молекул фенолов, по нашему мнению, позволяют предположить, что колебательный уровень, через который идет процесс электронной с.р.р., можно отнести к колебаниям по водородной связи. Систематические комплексные исследования колебаний по водородной связи феноксильных радикалов и соответствующих молекул фенолов открывают, по нашему мнению, принципиально новые возможности для исследования низкочастотных колебаний по водородной связи. Большой интерес могут представлять новые возможности измерения методами э.п.р. релаксации времен жизни в возбужденном колебательном состоянии.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Д. Н. Шигорина, а также В. П. Голикова и С. Н. Сафронова за помощь в работе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
13 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы, Киев, 1969. ² Н. И. Николаев, В. И. Муромцев и др., ДАН, т. 202, 1135 (1972). ³ Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, М., 1972. ⁴ А. П. Божко, К. К. Пухов, Теоретич. и эксп. хим., т. 5, 813 (1969). ⁵ B. P. Finn, R. Orbach, W. P. Wolf, Proc. Phys. Soc. (London), v. 77, 261 (1961). ⁶ А. А. Маненков, А. М. Прохоров, ЖЭТФ, т. 42, 75 (1962). ⁷ Л. К. Аминов, ЖЭТФ, т. 42, 783 (1962). ⁸ В. И. Муромцев, Н. И. Николаев, Г. Г. Чувилева, ДАН, т. 180, 618 (1968). ⁹ Д. М. Дараселия, А. А. Маненков, Письма ЖЭТФ, т. 11, 337 (1970). ¹⁰ Дж. Ниментал, О. Мак-Келлан, Водородная связь, М., 1964.