

УДК 539.196+535.375

Г. П. МИХАЙЛОВ, С. В. ТУЧКОВ

ДИНАМИКА ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫХ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Методом Раман спектроскопии проведено исследование колебательной и ориентационной релаксации неассоциированных перхлорат-, сульфат- и фосфат-ионов типа сферического волчка, нитрат-, карбонат-ионов типа симметричного волчка и линейного тиоцианат-иона в разбавленных водных растворах в интервале температур 293–363 К. Рассчитаны времена колебательной и ориентационной релаксации, энергии активации ориентационного движения анионов. Показано, что основным механизмом колебательной релаксации анионов является колебательная дефазировка, не приводящая к разрушению состояния гидратных оболочек анионов. Установлено, что переориентация перхлорат-, нитрат- и тиоцианат-ионов связана с разрушением ион-молекулярных водородных связей. *Водородная связь; Раман спектроскопия; колебательная релаксация; ориентационная релаксация; ион-молекулярное взаимодействие*

ВВЕДЕНИЕ

Контуры колебательных полос многоатомных анионов являются одним из основных источников информации о физике процессов релаксации ионных возбуждений в конденсированном состоянии вещества. В [1–4] методом КР-спектроскопии показано, что образование ион-молекулярной водородной связи приводит к значительным изменениям параметров ионной динамики. Представляло интерес провести анализ влияния ионной динамики на взаимодействие анионов с молекулами воды. В настоящей работе этот анализ проводится для анионов типа сферического волчка ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (симметрия T_d), симметричного волчка NO_3^- , CO_3^{2-} (D_{3h}) и линейного NCS^- -иона ($C_{\infty v}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КР получены на спектрометре ДФС-24 с использованием возбуждающей линии 488 нм аргонового лазера ЛГН-503 мощностью 200 мВт на образце. Спектральная ширина щели спектрометра составляла $1,2\text{--}2,2\text{ см}^{-1}$, концентрация растворов выбиралась исходя из условия реализации состояния неассоциированных анионов. Рассчитывались времена колебательной (τ_v) и ориентационной (τ_{2R}) релаксации, энергии активации ориентационного движения E_a и вторые частотные моменты $M(2)$ от изотропных полос симметричных валентных колебаний $\nu_1(A_1)$ (в случае анионов симметрии T_d и D_{3h})

и $\nu_3(\text{CN})$ для NCS^- -иона по методике, описанной в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены положения в спектре КР (ν_{max}), ширины (σ) и степени деполаризации (ρ) полос колебаний симметричных валентных колебаний анионов. Эти полосы симметричны и имеют форму, близкую к лоренцевской.

Согласно [6, 7], основными процессами, приводящими к уширению изотропных полос КР молекул и ионов в жидкой фазе, являются энергетическая релаксация, резонансный обмен энергией и колебательная дефазировка. Главным каналом энергетической релаксации является внутриионное и ион-молекулярное перераспределение энергии между колебаниями. Влияние передачи колебательной энергии на другие колебательные степени свободы внутри анионов маловероятно, вследствие отсутствия близкорасположенных колебательных уровней. Оценить перераспределение колебательной энергии между анионами и молекулами воды в рамках данного эксперимента затруднительно. Данных прямых измерений методом пикосекундной спектроскопии времен энергетической релаксации исследованных анионов в водных растворах в литературе нет. Можно только отметить, что пикосекундные измерения водных растворов цианида натрия [8] показали, что скорость фазовой релаксации в несколько раз больше скорости энергетической релаксации.

Вклад в уширение изотропных полос колебаний $\nu_1(A_1)$ анионов за счет резонансного обмена колебательными квантами маловероятен, вследствие малости производной дипольных моментов связей Cl-O, P-O, S-O, N-O, C-O по нормальной координате [6], что следует из анализа интенсивностей полос ИК поглощения колебаний $\nu_1(A_1)$ анионов. Поэтому основным процессом, приводящим к уширению изотропных полос колебаний $\nu_1(A_1)$ неассоциированных анионов, следует считать релаксацию фазы колебаний.

Таблица 1

Параметры колебательной релаксации анионов в воде

Анион	τ_v , пс	$M(2)$, см ⁻²	σ_{is} , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	ρ
ClO ₄ ⁻	1,7	40	6	933	0,02
SO ₄ ²⁻	1,6	35	7	982	0,06
PO ₄ ³⁻	0,43	170	24	934	0,04
NO ₃ ⁻	1,8	6	8	1048	0,07
CO ₃ ²⁻	1,1	92	9	1069	0,06
NCS ⁻	0,32	510	35	2076	0,16

Для исследованных анионов (табл. 1), имеющих примерно одинаковую форму и размеры, наблюдается зависимость времени τ_v от величины суммарного заряда аниона и, следовательно, энергии взаимодействия аниона с молекулами воды. С ростом температуры времена колебательной релаксации τ_v анионов в пределах погрешности измерения не изменяются или уменьшаются, что с учетом зависимости времени τ_v от заряда аниона указывает на неадиабатический характер дефазировки вследствие передачи колебательной энергии анионов на поступательные, колебательные или вращательные степени свободы молекул воды в гидратной оболочке. В рамках стохастической теории формы линии [9] возможен расчет времени модуляции τ_c частоты колебаний анионов окружением по формуле $\tau_c = (M_2\tau_v)^{-1}$. Для всех исследованных анионов значения времен τ_c находятся в интервале 0,1 ÷ 0,9 пс. Слабая зависимость времен τ_v и τ_c от температуры указывает на то, что энергия активации колебаний анионов значительно меньше энергии водородной связи в воде, значение которой по различным оценкам находится в интервале 12 ÷ 18 кДж/моль [9, 10]. Поэтому можно сделать вывод, что в водных растворах флуктуации колебательно-го движения анионов не приводят к разрыву водородных связей.

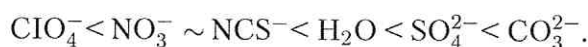
Таблица 2

Параметры ориентационной релаксации анионов в воде

Анион	τ_{2R} , пс	ϵ , град	E_a , кДж/моль	τ_r , пс	$\frac{\tau_{2R}}{\tau_{FR}} (41^\circ)$
ClO ₄ ⁻	3,4 ± 0,4	1,7	16	4	6
SO ₄ ²⁻	4,2 ± 0,2	1,5	11	14	5
NO ₃ ⁻	2 ± 0,2	2	9	6	5
CO ₃ ²⁻	6,2 ± 0,3	3	10	19	7

В табл. 2 представлены времена ориентационной релаксации τ_{2R} , энергии активации E_a ориентационного движения и времена свободного вращения τ_{FR} (41°). Сравнивая времена τ_{2R} и τ_{FR} (41°), можно сделать выбор между различными моделями ориентационного движения частиц в конденсированном состоянии вещества [11]. Для анионов ClO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻ оно носит характер малоугловой вращательной диффузии: анион находится в состоянии свободного вращения до тех пор, пока направление его вращения не изменится при столкновении с соседями, образующими достаточно долгоживущее окружение. Представляет интерес провести сравнение энергий ион-молекулярных водородных связей анионов с молекулами воды со значениями энергий активации ориентационного движения анионов E_a .

Сравнительную оценку энергий взаимодействия анионов с молекулами воды можно провести, используя величины смещений полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ молекул воды в растворах электролитов [12]:



Для анионов SO₄²⁻, CO₃²⁻ энергии взаимодействия с молекулами воды больше, а для анионов ClO₄⁻, NO₃⁻ и NCS⁻ меньше значения энергии водородной связи в чистой воде. Переориентация сульфат- и карбонат-ионов не приводит к разрыву ион-молекулярной водородной связи. Время τ_{2R} можно рассматривать как нижнюю границу времени жизни ион-молекулярной водородной связи. Этот результат находится в соответствии с тем, что для карбонат-, сульфат-ионов времена ориентационной релаксации τ_{2R} значительно меньше времен переориентации взаимодействующих с анионами молекул воды τ_r , оцененных из времен магнитной релаксации ядер ¹H [12]. В случае перхлорат-иона ион-молекулярная водородная связь слабее, чем межмолекулярная водородная связь в воде [12, 13]. Поэтому

энергия активации ориентационного движения перхлорат-иона в воде больше значения энергии ион-молекулярной водородной связи (табл. 2). Из этого факта следует, что переориентация перхлорат-иона в воде сопровождается разрывом ион-молекулярной водородной связи. Время ориентационной релаксации перхлорат-иона ($\tau_{2R} = 3,4 \pm 0,4$ пс) близко к значению времени переориентации ($\tau_r = 4$ пс) молекул воды в его гидратной оболочке [12]. В случае нитрат-иона время ориентационной релаксации τ_{2R} меньше времени переориентации молекул воды, входящих в гидратную оболочку. Значение энергии активации ориентационного движения нитрат-иона ($E_a = 10$ кДж/моль) достаточно велико и сравнимо с энергией связи нитрат-иона с молекулами воды. Поэтому переориентация нитрат-иона, хотя и не приводит к переориентации гидратной оболочки, но разрушает локальное окружение аниона. Время τ_{2R} нитрат-иона можно рассматривать как время жизни ион-молекулярной водородной связи.

Разрушение локального окружения аниона в водном растворе может происходить вследствие переориентации аниона по другому механизму, а именно, прыжковой диффузии, что характерно для лицевидного тиоцианат-иона [4]. Образование ион-молекулярной водородной связи тиоцианат-иона с молекулами воды приводит к значению отношения $\tau_{1R}/\tau_{2R} = 1,1 \pm 0,2$, что указывает на переориентацию посредством прыжковой диффузии на большие углы (до 120°) [11]. Энергия активации ориентационного движения аниона в воде $E_a = 9,6 \pm 1,2$ кДж/моль сравнима с энергией ион-молекулярной водородной связи и поэтому переориентация тиоцианат-иона происходит в момент разрушения водородной связи.

Проведенное исследование показывает, что ориентационное движение анионов оказывает существенное влияние на состояние гидратных оболочек анионов. Это влияние зависит от формы, размеров и зарядов анионов и в отдельных случаях связано с разрывом ион-молекулярной водородной связи. Колебательная дефазировка анионов является более быстрым процессом по сравнению с ориентационной релаксацией и не приводит к разрушению состояния гидратных оболочек анионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельгин И. С., Михайлов Г. П. // III советско-польск. сем. по водородной связи: Тез. докл. М., 1985. С. 12.
2. Перельгин И. С., Михайлов Г. П. // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 2. С. 210.
3. Перельгин И. С., Михайлов Г. П., Тучков С. В. // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 11. С. 1450.
4. Перельгин И. С., Михайлов Г. П. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1972.
5. Краузе А. С., Михайлов Г. П., Перельгин И. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 44, № 3. С. 431.
6. Валеев К. А. // Журн. эксп. и теор. физики. 1961. Т. 40, № 6. С. 1832.
7. Oxtoby D. W. // Adv. Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 1.
8. Heilweil E. I., Doany F. E., Moore R., Hochstrasser R. M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76, № 11. P. 5632.
9. Синюков В. В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976.
10. Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981.
11. Bartoly F. J., Litovits T. A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. No 1. P. 413.
12. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Наука, 1981.
13. Перельгин И. С., Сафиуллина Н. Р. // ЖСХ. 1967. Т. 8, № 2. С. 205.

ОБ АВТОРАХ



Михайлов Геннадий Петрович, доцент кафедры общей физики УГАТУ. Дипл. физик (БГУ, 1978). Канд. физ.-мат. наук в обл. оптики (защ. в Отд. теплофизики АН УзССР, 1987). Исследования в области молекулярной спектроскопии.



Тучков Сергей Валерьевич, доцент той же кафедры. Дипл. физик (БГУ, 1990). Канд. физ.-мат. наук в обл. оптики (защ. в МГПУ, 2000). Исследования в области молекулярной спектроскопии.