

Г. П. МИХАЙЛОВ, С. В. ТУЧКОВ

КР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИНАМИКИ МНОГОАТОМНЫХ АНИОНОВ В РАСТВОРАХ

Обобщены результаты оригинальных работ, опубликованных авторами за последние нескольких лет по проблеме исследования механизмов колебательной и ориентационной релаксации многоатомных анионов в растворах, содержащих межмолекулярные Н-связи. Сделан вывод, что основным процессом, формирующим изотропный контур линий КР многоатомных анионов является колебательная дефазировка. Показано различие влияния ион-молекулярных Н-связей и ион-ионных взаимодействий на динамику многоатомных анионов. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света, колебательная и ориентационная релаксация, водородная связь, ион-ионные взаимодействия*

ВВЕДЕНИЕ

Физика процессов релаксации ионных возбуждений в жидких системах, содержащих межмолекулярные водородные связи (Н-связи), имеет важное значение для понимания протекающих в них физико-химических процессов, оценки эффективности перераспределения колебательной энергии между различными степенями свободы и изучения динамических свойств ион-молекулярных Н-связей. Для понимания релаксационных процессов ионов в среде растворителей с межмолекулярными Н-связями более предпочтителен выбор водных растворов, так как в них удастся реализовать состояния гидратированных многоатомных ионов с различными типами симметрии и значениями энергий ион-молекулярных Н-связей. Исследования колебательной и ориентационной релаксации анионов в водных растворах по данным спектроскопии КР в других научных лабораториях были связаны преимущественно с изучением нитрат [1-2] и тиоцианат [3-4] ионов. Между тем разнообразие состояний анионов в водных растворах дает возможность для выявления закономерностей изменений времен и механизмов релаксационных процессов в зависимости от геометрии, природы и зарядов многоатомных анионов. Представленный в статье анализ релаксационных процессов многоатомных анионов типа сферического волчка ClO_4^- (5), AsF_6^- (6), PO_4^{3-} , SO_4^{2-} (7) и симметричного волчка CF_3SO_3^- (8), CO_3^{2-} (9), SO_3^{2-} (10), NO_3^- (11) в водных растворах проведен по результатам оригинальных работ, опубликованных нами за последние несколько лет [5-13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТ-ИОН

В работе [8] изложены результаты изучения колебательной и ориентационной релаксации неассоциированного трифторметансульфонат-иона (CF_3SO_3^-) в растворах LiCF_3SO_3 в воде и ДМФ в интервале температур 293-363 К. Времена колебательной релаксации τ_v , рассчитанные по полосам колебаний $\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{CF})$ трифторметансульфонат-иона, слабо зависят от природы растворителя. Значительное уменьшение при переходе от диполярных апротонных растворителей к H_2O наблюдается для времени τ_v , рассчитанного по полосе колебания $\nu(\text{SO})$, что обусловлено образованием ион-молекулярной Н-связи между анионом и молекулами воды через атом кислорода. Эти данные ука-

зывают на локальный характер проявления колебательной релаксации иона в его спектре КР при изменении природы растворителя. Наибольшие изменения претерпевают параметры колебательной релаксации, рассчитанные по полосам колебаний связей, непосредственно участвующих в образовании межчастичных взаимодействий. Трифторметансульфонат-ион по типу вращения относится к симметричному волчку. Анализ отношения времени ориентационной релаксации τ_{2R} и времени свободного вращения τ_{FR} (41°) указывает, что ориентационное движение иона носит характер свободного диффузии. Сравнение времен τ_{2R} для разных колебаний одной симметрии указывает на то, что тензор вращательной диффузии по-разному ориентирован по отношению к тензорам КР разных колебаний иона. Теоретическое моделирование корреляционной функции (КФ) ориентационной релаксации для молекул типа симметричного волчка и ее сравнение с экспериментальной КФ позволили сделать вывод об анизотропности ориентационного движения иона в водных растворах электролитов.

2. СУЛЬФИТ-ИОН

На форму полос КР симметричных валентных колебаний анионов в водных растворах оказывает влияние взаимодействие аниона с катионом, проявляющееся для некоторых анионов в виде асимметрии полосы, что не позволяет делать четкие выводы о влиянии ассоциации ионов на релаксационные процессы анионов. Нами проведено исследование [9] влияния взаимодействия катиона с сульфит-ионом (SO_3^{2-}) на колебательную и ориентационную релаксацию аниона в водных растворах по форме полос КР аниона, имеющих четкие проявления ион-ионных взаимодействий. Исследовали водные растворы сульфитов калия и лития в широком интервале концентраций и температур. Установлено, что в спектрах КР исследованных растворов в области колебания $\nu_1(A_1)$ неассоциированному аниону соответствует узкая полоса с волновым числом $981 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Взаимодействие сульфит-иона с катионом натрия приводит к появлению дополнительной широкой полосы с волновым числом $967 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой существенно зависит от концентрации соли в растворах. Повышение температуры приводит к увеличению времени колебательной релаксации аниона, что указывает на адиабатический характер расфазирования колебания $\nu_1(A_1)$. Взаимодействие аниона с катионом приводит к

значительному уменьшению времени колебательной релаксации. Сильная ион-молекулярная Н-связь сульфит-иона с молекулами воды, большое значение времени τ_{2R} и отношения τ_{2R}/τ_{FR} (41°) дают основание предположить, что для сульфит-иона характерна прыжковая диффузия. Переориентация частицы в модели прыжковой диффузии возможна как на малые, так и большие углы. Энергия активации (E_a) ориентационного движения сульфит-иона, рассчитанная по температурной зависимости τ_{2R} (Т), равна $10 \pm 1,6$ кДж/моль. Значение E_a сравнимо с энергией межмолекулярной водородной связи в чистой воде и поэтому энергия активации ориентационного движения аниона меньше энергии ион-молекулярной Н-связи сульфит-иона с молекулами воды. С учетом этого замечания более вероятна переориентация аниона по механизму прыжковой диффузии на небольшие углы, так как ориентационное движение аниона не приводит к разрыву ион-молекулярной Н-связи.

3. КАРБОНАТ-ИОН

С целью изучения влияния заряда аниона и прочности ион-молекулярной Н-связи на параметры ионной динамики в растворах, проведено исследование колебательной и ориентационной релаксации карбонат-иона по форме полосы КР симметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$ в водных растворах K_2CO_3 в широком интервале концентраций соли (0,05 – 8 моль/л) и температур (293 – 363 К) [10]. Путем варьирования концентрации соли и разложения полосы колебания $\nu_1(A_1)$ на две составляющие установлено, что полоса с волновым числом 1069 см^{-1} соответствует колебанию $\nu_1(A_1)$ неассоциированного аниона, а полоса с волновым числом 1065 см^{-1} ассоциированного карбонат-иона. Основным процессом, приводящим к уширению изотропной полосы колебания $\nu_1(A_1)$ неассоциированного карбонат-иона является релаксация фазы колебаний. Коэффициент формы для изотропной полосы 1069 см^{-1} равен $0,9 \pm 0,03$, что свидетельствует о преобладании быстрой модуляции внутрионных колебаний окружением. Время τ_v карбонат-иона меньше времени $\tau_v = 1,8$ пс для нитрат-иона [1-2]. Различие в значениях τ_v для карбонат- и нитрат-ионов, имеющих примерно одинаковую форму, размеры и близкие частоты колебаний, указывает на зависимость времен τ_v от величины заряда аниона. Слабая зависимость времени τ_v карбонат-иона от температуры указывает на то, что энергия активации колебаний анионов значительно меньше энергии Н-связи в воде, значение которой по результатам различных экспериментальных методов находится в интервале 12-18 кДж/моль. Поэтому можно сделать вывод, что в водных растворах колебательное движение анионов не приводит к разрыву ион-молекулярных Н-связей. Время колебательной релаксации ассоциированного карбонат-иона, рассчитанное по полосе 1065 см^{-1} , равно $1,25 \pm 0,1$ пс. Небольшое различие времен τ_v для неассоциированного и ассоциированного карбонат-ионов связано со слабой поляризующей способностью катиона калия. Ориентационное движение карбонат-иона носит характер малоугловой вращательной диффузии. Сравнение энергии ион-молекулярной Н-связи карбонат-иона с молекулами воды со значением энергии активации ориентационного движения аниона [10] показывает, что пере-

ориентация аниона не приводит к разрыву ион-молекулярной Н-связи.

4. АНИОНЫ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА

Основной вклад в колебательную релаксацию анионов типа сферического волчка (симметрия T_d и O_h) в разбавленных водных растворах вносит колебательная дефазировка, связанная с изменением фазы колебаний при столкновении частиц. При образовании ионами AsF_6^- , ClO_4^- ион-молекулярной Н-связи происходит значительное уменьшение времени τ_v [5-6]. Для анионов ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , имеющих примерно одинаковую форму и размеры, наблюдается зависимость времени τ_v от величины суммарного заряда: увеличение заряда аниона приводит к значительному уменьшению времени τ_v . С ростом температуры времена анионов ClO_4^- , SO_4^{2-} уменьшаются, а для AsF_6^- , PO_4^{3-} увеличиваются, что указывает на неадиабатический (ClO_4^- , SO_4^{2-}) или адиабатический (AsF_6^- , PO_4^{3-}) характер дефазировки. В рамках теории формы линии Кубо-Ротшильда возможен расчет времени модуляции τ_c частоты колебаний анионов окружением по формуле $\tau_c = (M_2 \cdot \tau_v)^{-1}$, где M_2 – второй частотный момент от изотропных полос колебаний анионов. Для исследованных анионов значения времен τ_c находятся в интервале $0,1 + 0,6$ пс. Слабая зависимость τ_v и τ_c от температуры указывает на то, что энергия активации флуктуационных колебаний анионов значительно меньше энергии Н-связи в воде. Поэтому можно сделать вывод, что в водных растворах флуктуации колебательного движения анионов не приводят к разрыву Н-связей. Ориентационное движение перхлорат- и сульфат-ионов носит характер малоугловой вращательной диффузии. Сравнение энергий ион-молекулярных Н-связей ClO_4^- , SO_4^{2-} ионов с молекулами воды со значениями энергий активации ориентационного движения анионов позволяет сделать вывод, что переориентация перхлорат-иона в воде сопровождается разрывом ион-молекулярной Н-связи [5, 12] и связана с переориентацией гидратной оболочки. Переориентация сульфат-иона не приводит к разрыву ион-молекулярной Н-связи и поэтому время ориентационной релаксации аниона τ_{2R} можно рассматривать как нижнюю границу времени жизни ион-молекулярной Н-связи. Анализ колебательной и ориентационной релаксации анионов типа сферического волчка показывает, что более быстрыми являются процессы столкновения анионов, приводящие к сбою фазы колебаний и не разрушающие состояние гидратных оболочек [13]. Колебательная релаксация анионов протекает на фоне более медленных переориентаций анионов, которые в отдельных случаях служат причиной разрушения гидратных оболочек.

5. НИТРАТ-ИОН

Полносимметричное, сильно поляризованное колебание $\nu_1(A_1)$ нитрат-иона позволяет проводить лазерное КР-зондирование локальных структур и релаксационных процессов аниона. Изучена форма изотропных и анизотропных полос КР колебания $\nu_1(A_1)$ нитрат-иона в растворах нитратов аммония, натрия, лития, магния, кальция в воде в широком интервале концентраций и диапазоне температур 293-363 К. Для четкой интерпретации колебательного спектра нитрат-иона были выполнены с по-

мощью программного комплекса LEV квантово-химические расчеты геометрии, зарядового распределения и сечений потенциальной поверхности вдоль связей, образуемых нитрат-ионом с катионами лития и натрия, в широком интервале межъядерных расстояний при различных ориентациях аниона относительно связи анион-катион. На основании выполненных расчетов показано, что координация анион-катион имеет бидентатную конфигурацию. Анализ формы полосы колебания $\nu_1(A_1)$ и проведенные квантово-химические расчеты дают основание предположить о существовании в исследованных растворах свободных (окруженных молекулами воды) и входящих в состав ионных пар анионов. Поэтому для всех исследованных полос КР проводилось разложение на две компоненты и по их форме производился расчет параметров колебательной и ориентационной релаксации нитрат-иона с использованием аппарата временных корреляционных функций (ВКФ). Установлено, что основным процессом, формирующим изотропный контур линий КР нитрат-иона является колебательная дефазировка. Проведен нелинейный регрессионный анализ ВКФ колебательной дефазировки в рамках расширенной модели Кубо-Ротшильда, учитывающей однородное и неоднородное уширение спектральных линий. Показана зависимость времени колебательной релаксации и вклада неоднородного уширения от природы катиона. С целью изучения особенностей вращательного движения многоатомных анионов в области малых времен проведен анализ 2-го и 4-го спектральных моментов от контуров полос изотропного и анизотропного спектров КР нитрат-иона в водных растворах LiNO_3 и среде диметилформамида [13]. Момент инерции свободного иона (без учета окружения) относительно оси вращения, перпендикулярной оси симметрии C_{3v} , равен $I_0 = 6 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Эффективный момент инерции I , рассчитанный по спектрам КР водного раствора LiNO_3 , в 6-7 раз больше значения для свободного аниона и слабо зависит от концентрации соли. Высокое значение I/I_0 указывает на то, что нитрат-ион совершает в начальный момент времени определенное число вращений в виде кластера с окружающими молекулами воды. При переходе к среде дипольного апротонного растворителя отношение I/I_0 снижается до 1,5-2, свидетельствуя о том, что слабое взаимодействие нитрат-иона с молекулами ДМФ практически не препятствует псевдосвободному вращательному движению аниона. После нескольких вращений под влиянием крутящего момента $\langle N^2 \rangle$, действующего на нитрат-ион, экспериментальные ориентационные корреляционные функции $G_{2R}(t)$ для времени $t \geq 0,4$ пс становятся экспоненциальными, что свидетельствует о переходе вращательного движения во вращательную диффузию дебаевского типа. На больших временах ориентационное движение носит характер свободной диффузии. Ориентационное движение аниона, входящего в состав ионной пары, значительно заторможено.

ВЫВОДЫ

Основным процессом, определяющим изотропный контур линий КР многоатомных анионов в растворах является колебательная дефазировка. Колебательное движение анионов не приводит к разрыву ион-молекулярных Н-связей. Проявление колебательной релаксации аниона в его спектре КР

носит локальный характер. Взаимодействие аниона с катионом приводит к значительному уменьшению времени колебательной релаксации, а также к изменению механизма фазовой модуляции. Колебательная релаксация анионов протекает на фоне более медленных переориентаций анионов, которые в отдельных случаях служат причиной разрушения их гидратных оболочек. Установлен кластерный характер вращения нитрат-ионов в водных растворах. Для многоатомных анионов в водных растворах характерна анизотропность ориентационного движения. Образование ион-ионной связи или ион-молекулярной Н-связи приводит к заторможенности ориентационного движения анионов. Показана взаимосвязь энергий активации ориентационного движения анионов и ион-молекулярной Н-связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James, D. W. Relaxation processes in aqueous solution a Raman spectral study of hydrogen bonded interactions / D. W. James, R. L. Frost // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1977. № 64. P. 48–61.
2. Kato, T. Raman spectral studies of ionic motion and ionic interaction in aqueous nitrate solutions / T. Kato, J. Umemura, T. Takenaka // Mol. Phys. 1978. V. 36. № 3. P. 621–639.
3. Frost, R. L. Ion pair formation and anion relaxation in aqueous solutions of group I perchlorates / R. L. Frost, D. W. James, R. Appleby, R. E. Mayes // J. Phys. Chem. 1982. V. 86, No. 19. P. 3840–3845.
4. Kato, T. Raman study of vibrational and rotational dynamics of thiocyanate anion in aqueous solutions / T. Kato, T. Takenaka // Mol. Phys. 1982. V. 46, No. 2. P. 257–270.
5. Перельгин, И. С. Влияние водородной связи на колебательную и ориентационную релаксацию перхлорат-иона в растворах / И. С. Перельгин, Г. П. Михайлов // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 2. С. 210–214.
6. Перельгин, И. С. Колебательная релаксация гексафторарсенат-иона в растворах / И. С. Перельгин, Г. П. Михайлов // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 9. С. 1179–1182.
7. Perelygin, I. S. Vibrational and orientational relaxation of polyatomic anions and ion-molecular hydrogen band in aqueous solutions / I. S. Perelygin, G. P. Mikhailov, S. V. Tuchkov // Horizons in Hydrogen Bond Research: abstracts of the XI Int. Workshop. Lithuania: Vilnius University Press, 1995. P. 47.
8. Перельгин, И. С. Колебательная и ориентационная релаксация трифторметансульфонат-иона в растворах / И. С. Перельгин, Г. П. Михайлов, С. В. Тучков // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 11. С. 1450–1454.
9. Перельгин, И. С. Колебательная и ориентационная релаксация сульфит-иона в водных растворах / И. С. Перельгин, Г. П. Михайлов, С. В. Тучков // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 4. С. 25–29.
10. Перельгин, И. С. Колебательная и ориентационная релаксация карбонат-иона в растворах / И. С. Перельгин, Г. П. Михайлов, С. В. Тучков // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 1. С. 60–64.
11. Михайлов, Г. П. Вращательная релаксация нитрат-иона в растворах / Г. П. Михайлов, С. В. Тучков // Современная химическая физика: тез. докл. XV симп. Туапсе, 2003. С. 223.
12. Михайлов, Г. П. Водородная связь и ионная динамика в растворах / Г. П. Михайлов, И. С. Перельгин // Тез. докл. VII Рос.-польск. симп. по водородной связи. Туапсе, 1994. С. 42.
13. Михайлов, Г. П. Динамика водородсвязанных ионных комплексов / Г. П. Михайлов, С. В. Тучков // Вестник УГАТУ. 2003. Т. 4, № 2. С. 121–123.