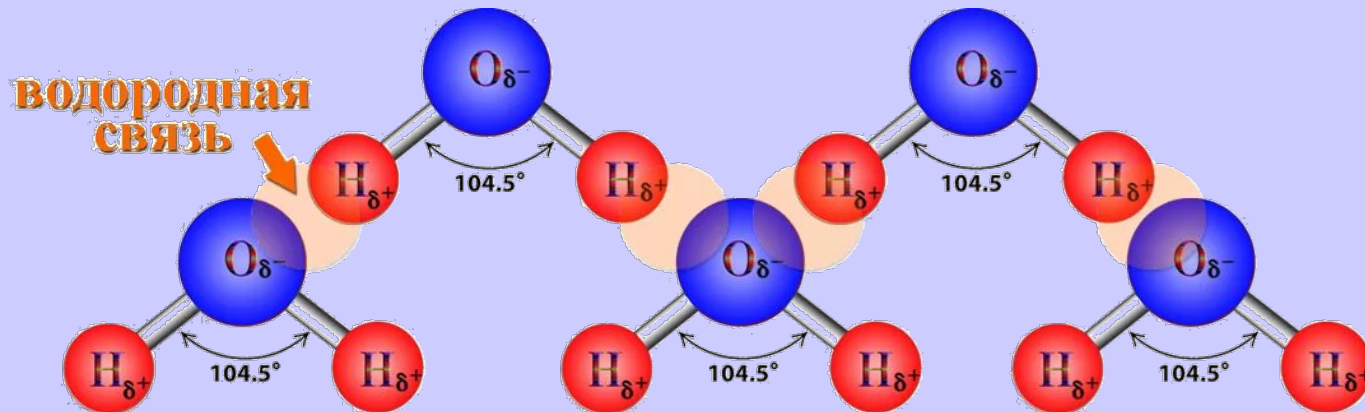
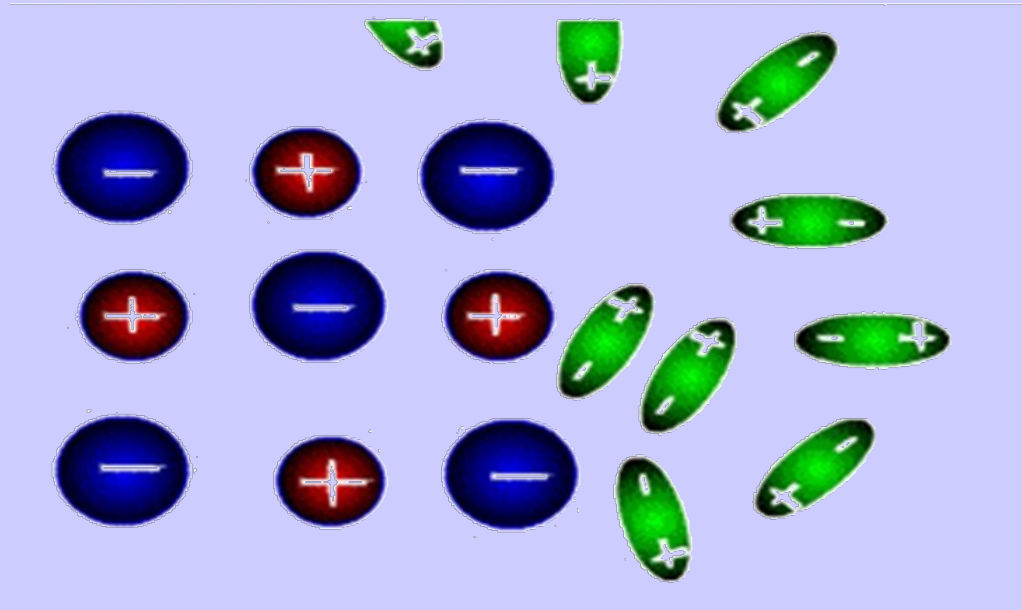


# Лекция 13.

## Остаточная и водородная связи



# ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

В 1878 г. голландский физик Йоханнес Ван-дер-Ваальс ввел поправку в уравнение состояния реальных газов, чтобы учесть слабые силы притяжения между молекулами.



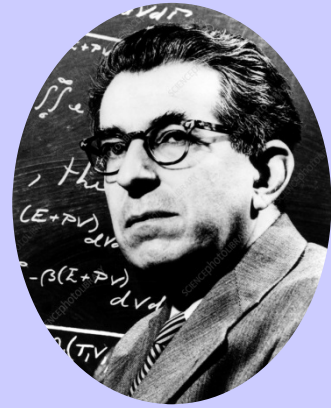
Йоханнес Дидерик  
Ван-дер-Ваальс (1837-1923)

Силы Ван-дер-Ваальса действуют во всех кристаллах без исключения, но в чистом виде они проявляются только в кристаллах инертных газов с заполненными электронными оболочками

**В 1910 году Ван дер Ваальс был удостоен Нобелевской премии по физике «За работу, посвящённую уравнению состояния газов и жидкостей».**



Первое объяснение происхождения сил сцепления в кристаллах инертных газов принадлежит Ф. Лондону и Р. Эзеншицу, которые в 1930 году ввел понятие *«дисперсионного эффекта»* для притяжения между атомами двух разреженных газов на больших (порядка 1 нм) расстояниях друг от друга и отталкивания – на малых. В настоящее время эти силы притяжения носят название *«лондоновские силы»*.

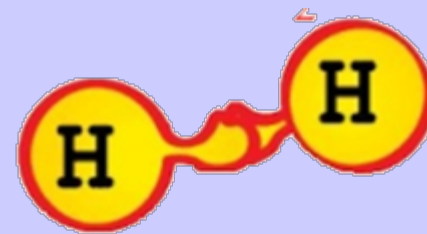


Подобное отталкивание вызвано антисимметрией волновой функции к перестановке электронов.

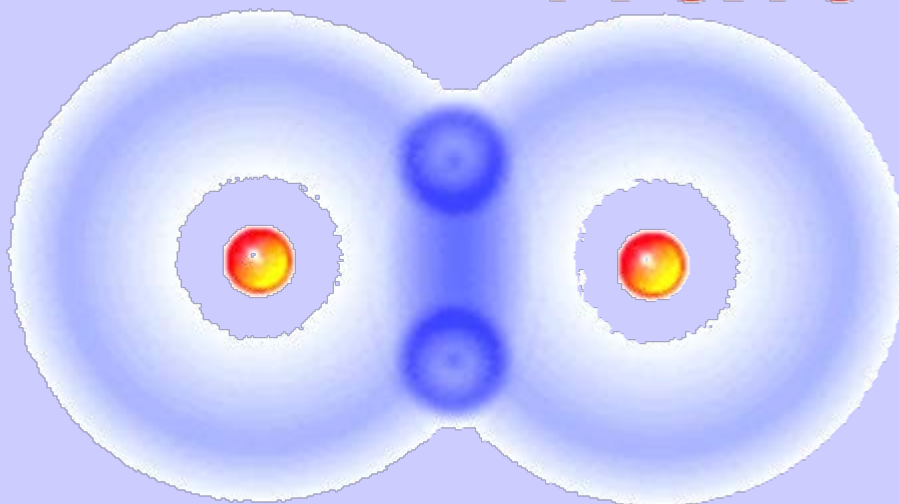
Для атомов и неполярных молекул, *лондоновские дисперсионные силы* — единственные межмолекулярные силы. Они отвечают за существования вещества в жидком и твердом состояниях. Для полярных молекул, *лондоновские силы* — одна из составляющих *ван-дер-ваальсовых сил*, наряду с силами между постоянными дипольными моментами молекул.

## Ранняя работа Лондона

*Heitler W., London F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik (нем.) // Zeitschrift für Physik : 1927. Н. 44. S. 455-472*



написанная совместно с Вальтером Гайтлером, являлась первой в мире статьей по *квантовой химии*. В статье впервые была правильно объяснена связь в гомоядерных молекулах, таких как  $H_2$ .



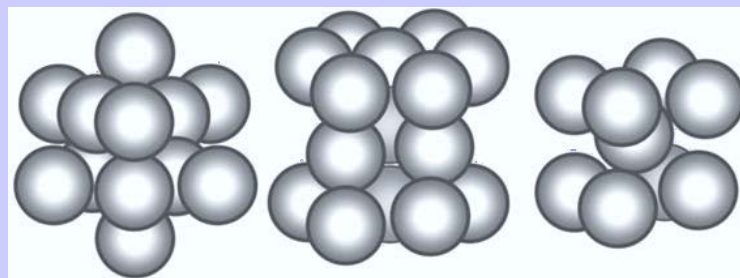
В отличие от кулоновских сил, которые изменяются по закону  $R^{-2}$ , *дисперсионные силы* притяжения спадают с увеличением расстояния гораздо быстрее, их потенциал пропорционален  $R^{-6}$ .

Силы отталкивания еще сильнее зависят от расстояния, их потенциал аппроксимируется функцией  $R^{-12}$

В чистом виде силы действуют только в инертных газах.  
*Они не направлены!!*

Атомы инертных газов не могут образовать между собой ковалентные связи из-за того, что переход к валентному состоянию требовал бы затраты слишком большой энергии. Однако известно, что при низких температурах инертные газы способны конденсироваться и образовывать кристаллы, построенные из атомов по принципу плотнейших упаковок.

- В твердом состоянии инертные газы имеют *кубическую гранецентрированную структуру* (только **ИЗОТОПЫ ГЕЛИЯ** кристаллизуются также в *плотнейшей гексагональной структуре* и в *кубической объемноцентрированной*)



- В 60-х годах прошлого века были открыты соединения тяжелых инертных газов типа  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeO}_4$ , благодаря чему представления об их валентности были расширены.

# ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

## Дисперсионные взаимодействия *слабы*

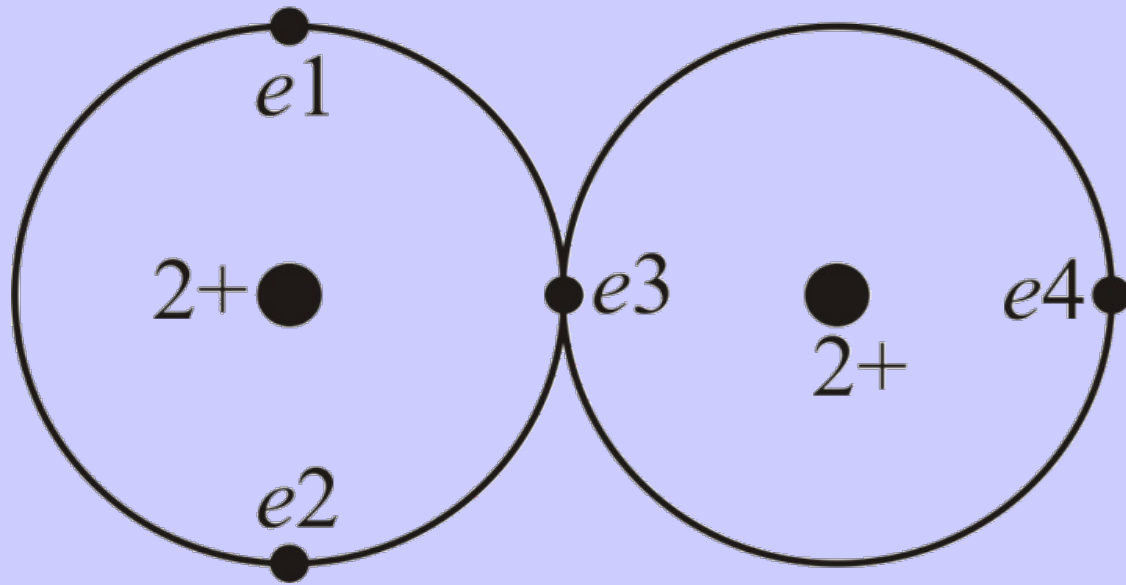
Молекулярные кристаллы  
(He, Ne, Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO)  
легко превращаются в пар

Впрочем, таких кристаллов, в которых межмолекулярные связи обусловлены только дисперсионными силами, очень немного.

# ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

## Энергия сцепления молекулярных кристаллов, ккал/моль

Кристалл	$U$ выч	$U$ эксп	Кристалл	$U$ выч	$U$ эксп
He	0.07	-	N <sub>2</sub>	1.59	1,86
Ne	0.39	0.46	O <sub>2</sub>	1.46	2.06
Ar	1.77	1.87	Cl <sub>2</sub>	7.0	6.4
Kr	3.0	2.85	CH <sub>4</sub>	2.42	2.70
Xe	3.8	3.85	CO	1.82	2.09



Электрическое поле мгновенного диполя некоторого атома взаимодействует с таким же диполем в любом соседнем атоме, если они достаточно сближены, и вследствие этого происходит их взаимная ориентация

Такая синхронизация движений электронов всегда приводит к тому, что между атомами возникают слабые силы притяжения и отталкивания.

# Диполь-дипольные взаимодействия



Иногда отдельные молекулы или фрагменты кристаллической структуры обладают постоянными диполями

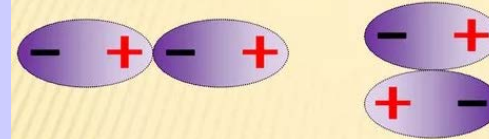
Силы, действующие между диполями, называются *ориентационными*

Постоянные диполи могут поляризовать молекулы — так образуются наведенные (индуцированные) диполи.

Индукционное взаимодействие изучал П. Дебай в 1920–1921 гг.

Оба диполя будут ориентироваться в таком направлении, что возникает притяжение между ними

Ориентационный эффект (диполь – диполь).



Индукционный эффект (диполь – наведенный диполь).



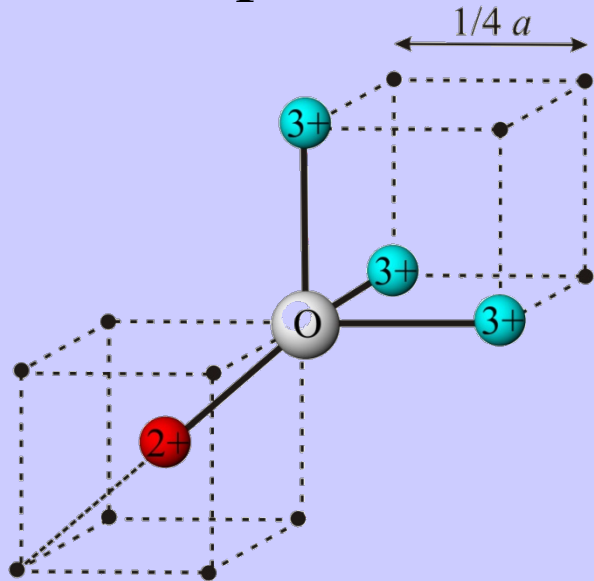
Дисперсионный эффект (мгновенные наведенные диполи)



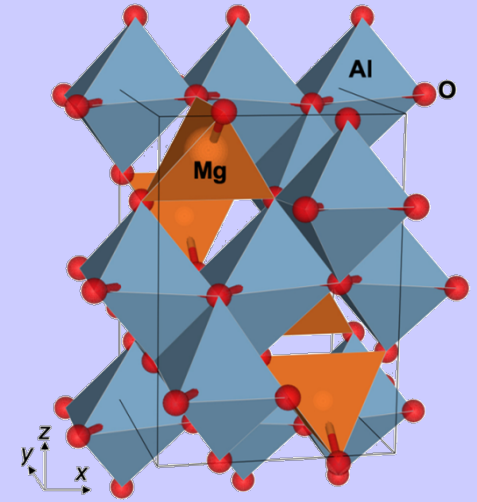
# ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

## АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия возникают всегда, когда позиции атомов в структуре обладают *низкой локальной симметрией*



Окружение ионов кислорода в структуре шпинели  $MgAl_2O_4$  *не симметрично*: три октаэдрических ( $Al^{3+}$ ) и один тетраэдрический катион ( $Mg^{2+}$ ) катионы. Это приводит к существенной анионной поляризации



# ОСТАТОЧНАЯ (ВАН ДЕР ВААЛЬСОВА) СВЯЗЬ

## АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

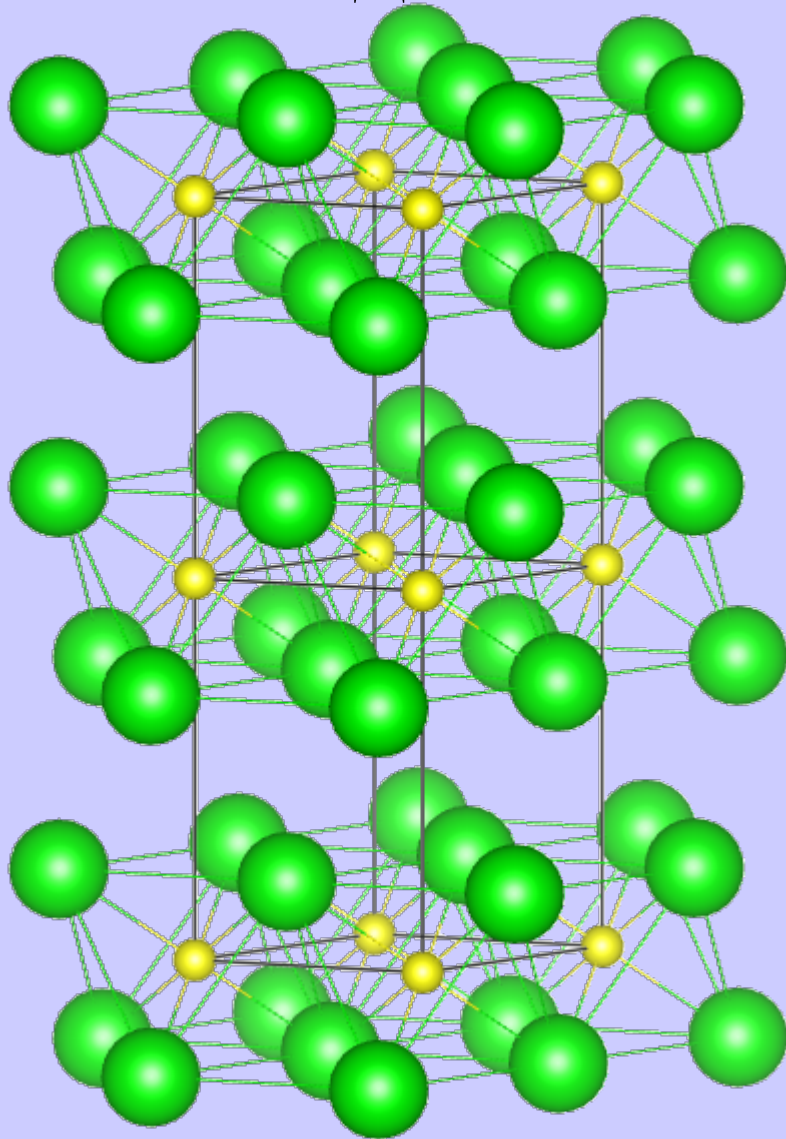
Расчеты показывают, что вклад энергии анионной поляризации атома кислорода - для нормальной структуры кислородной шпинели составляет около **6%** полной энергии структуры.

- для рутила  $\text{TiO}_2$  - почти **2%** полной энергии

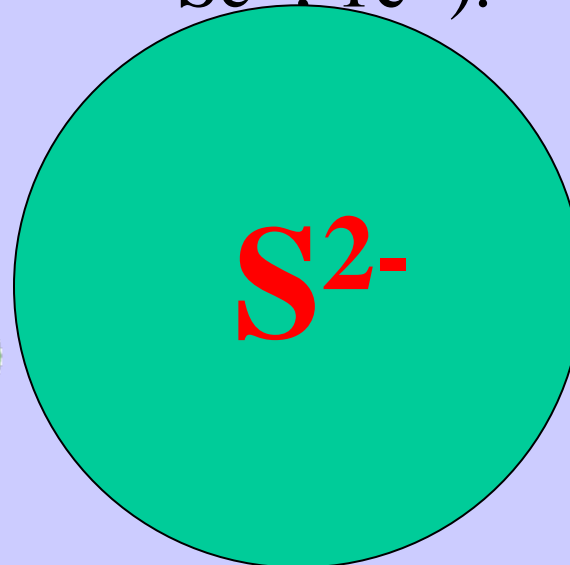
- для корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - **0,7%**.

Для фторидов  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  со структурой типа рутила вклад энергии поляризации в энергию решетки - около **0,4%**

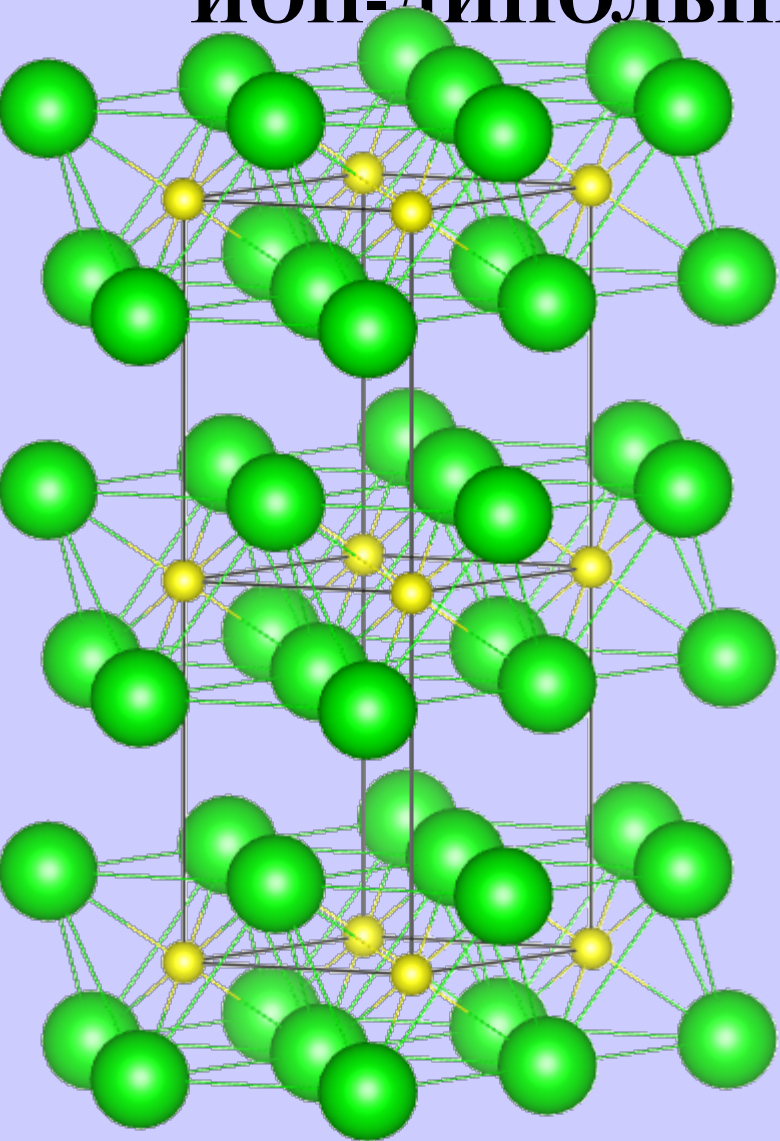
# АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



- Доля энергии анионной поляризации резко увеличивается при переходе к кристаллам с крупными легко поляризуемыми анионами (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>).

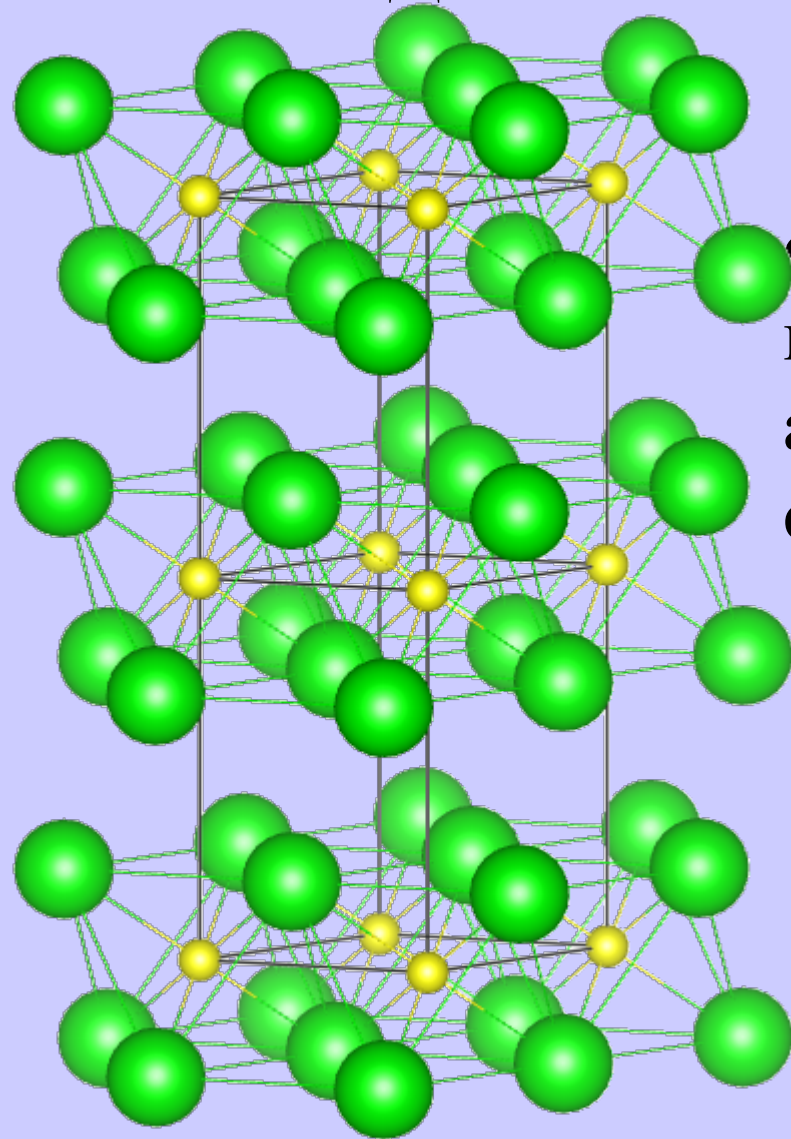


# АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



Так, в структуре типа  $\text{CdI}_2$  каждый ион йода окружен шестью ионами йода в той же плоскости и тремя ионами йода в соседнем слое. Другими его ближайшими соседями являются три иона кадмия в том же пакете.

# АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



По этой причине они обладают слоистыми структурами, в которых ближайшее окружение аниона асимметрично, что способствует его поляризации

Такое асимметричное окружение приводит к сильной анионной поляризации и образованию в позициях аниона индуцированных диполей.

# АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Кристалл	NiI <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Структурный тип	C19	C19	C6	C6	C6
<i>c/a</i>	1,683	1,665	1,616	1,344	1,366
<i>A</i>	4,431	4,335	4,388	4,636	4,644
$\Delta A$	0,9	0,7	0,8	0,6	0,6
<i>A</i> + $\Delta A$	5,3	5,1	5,2	5,2	5,2

Можно видеть, что поправка  $\Delta A$  составляет от **13 до 20%** к величине *A*.



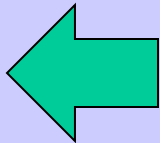
# АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Это означает, что образование слоистых структур приводит к *сильной электростатической стабилизации* соединений с легко поляризуемыми анионами.

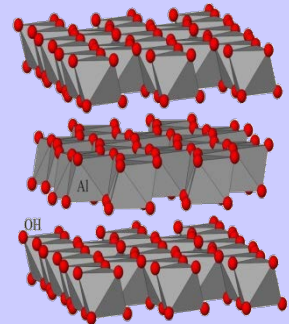
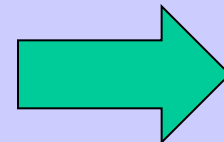
Поэтому среди слоистых структур *не встречаются фториды* из-за низкой поляризуемости иона  $F^-$  и, наоборот, *чрезвычайно распространены гидроксиды* благодаря тому, что близкий по размеру к  $F^-$  гидроксил-ион  $OH^-$  обладает постоянным диполем.



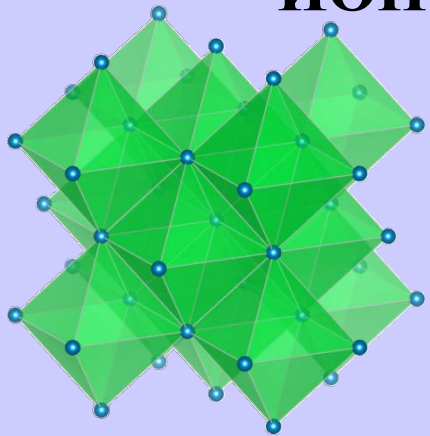
$F^-$



$OH^-$

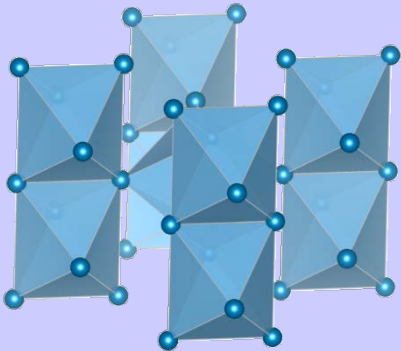
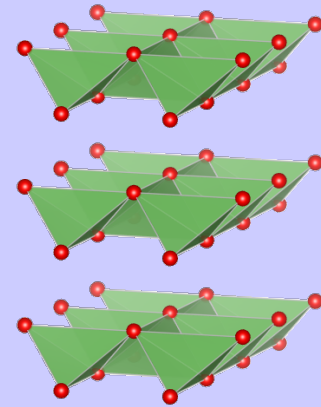


# АНИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

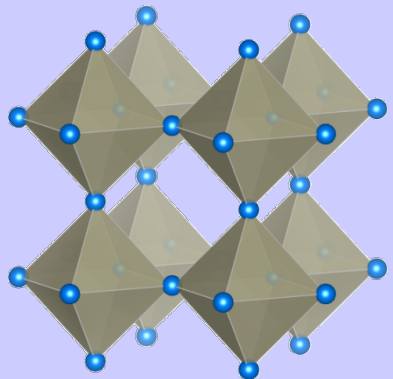
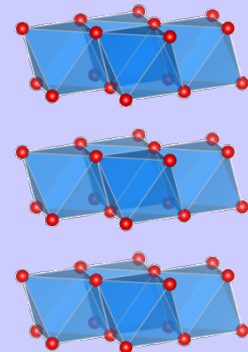


LiF кристаллизуется в структуре типа NaCl

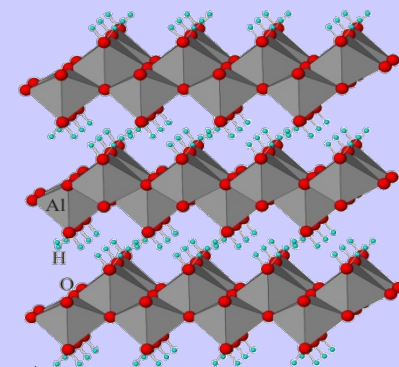
LiOH - в слоистой тетрагональной структуре



MgF<sub>2</sub> - в структуре типа рутила, а брусит Mg(OH)<sub>2</sub> - в гексагональной слоистой структуре типа CdI<sub>2</sub>

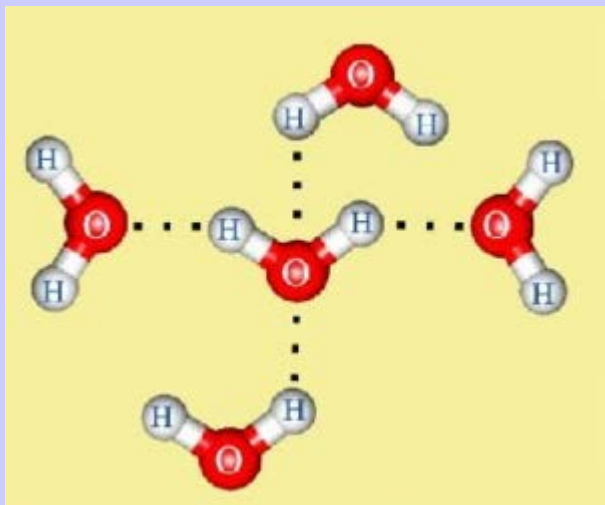


AlF<sub>3</sub> - в структуре типа ReO<sub>3</sub>,  
Al(OH)<sub>3</sub> - в слоистых структурах гиббсита и бемита.



Образование водородных связей O-H...O способствует дополнительной стабилизации структуры

# Водородная связь



Понятие водородной связи ввели в 1912 г. Том Мур и Томас Винмилл для аминов в водных растворах. Водородную связь в уже привычном нам виде для воды описали Венделл Латимер и Ворт Родебуш в 1920 г. В 1937 г. Карл Вольф ввел понятие *супермолекулы* для описания водородно-связанного димера уксусной кислоты, таким образом положив начало *полимерной химии*.

Водородные связи, например, стабилизируют  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листы в белках, удерживают пары оснований в нуклеиновых кислотах.

# Водородная связь

Атом водорода (дейтерия, трития), кроме уже отмеченного ранее промежуточного положения на шкале электроотрицательностей между металлами и неметаллами, обладает еще двумя особыми свойствами :

- Его атомный радиус ( $0,37 \text{ \AA}$ ) очень мал
- У него нет внутренних электронов
- В предельном (теоретическом) случае полной ионизации  $\text{H}^+$ , т.е. протон, практически лишается геометрических размеров.

В результате соседняя молекула может оказаться рядом с данной молекулой, содержащей водород, не испытывая межэлектронного отталкивания. **ВООБЩЕ!!! (полностью раздели)**

# Водородная связь

- Такое сближение действительно осуществляется, если партнером водорода является небольшой по размеру электроотрицательный атом (F, O, N, Cl).
- В подобных случаях, когда атом водорода связывается с *двумя* другими атомами, возникает так называемая *водородная связь*.
- Она была обнаружена еще в 1912 г. в органических соединениях, но ее природа могла быть понята только с возникновением квантовой механики.
- Атом водорода находится не посередине между теми двумя атомами, которые он связывает (кроме твердого HF, в котором связь более чем на 60% ионная, и в кристаллах с комплексным анионом  $\text{HF}_2^-$ , таких как  $\text{NaHF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и т. п.) Короткое плечо обозначено сплошной линией, а длинное - точками

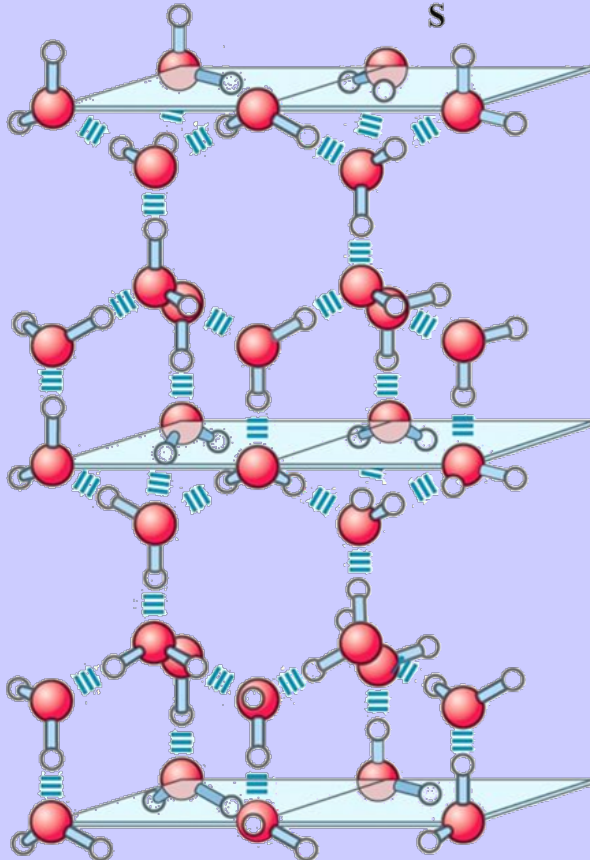
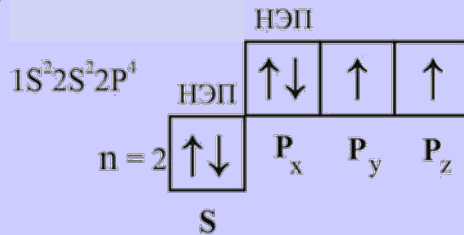
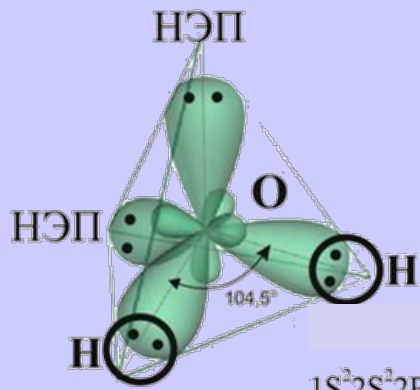


. Схематическое изображение возникновения водородной связи. В случае, когда координационное число водорода больше двух, существует одна короткая связь D-H и две и более водородных связей H...A. Это явление называется бифуркацией (трифуркацией) водородной связи. Водородная связь в значительной степени ионная, поскольку партнерами водорода являются самые электроотрицательные атомы, которые, таким образом, несут отрицательный заряд, а водород – положительный. Однако если бы водородная связь была чисто электростатической, то атом водорода должен был бы находиться точно посередине между теми двумя атомами, которые он связывает

Характеристика	Очень сильная водородная связь	Сильная водородная связь	Слабая водородная связь
Энергия связи (кДж моль <sup>-1</sup> )	63-167	17-63	<17
Примеры	[F ... H ... F]–	O-H...O N-H...O	C-H ... O N-H...F O-H ... O
Соотношение длин связей D-H и H - A	D - H ≈ D - A	H...A > D - H	H...A ≫ D - H
D ...A диапазон (Å)	2.2–2.5	2.5–3.2	3.0–4.0
H ... A диапазон (Å)	1.2–1.5	1.5–2.2	2.0–3.0
D – H ...A диапазон углов соединения	175–180	130–180	90–180
(°)			
Ковалентность	Присутствует	Слабая	Ничтожно мала
Электростатика	Присутствует	Присутствует	Умеренное присутствие

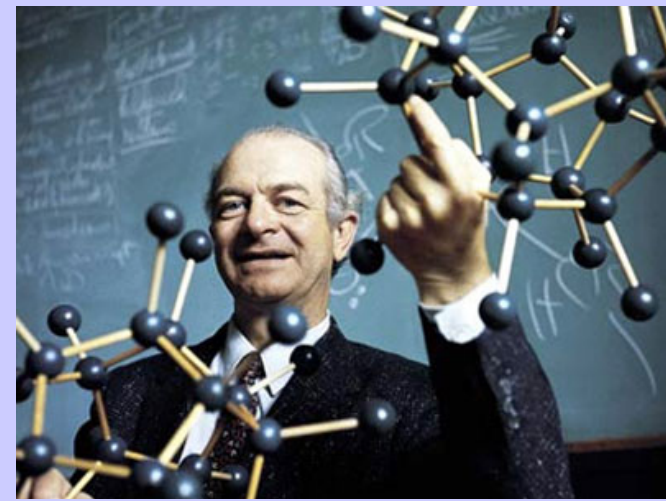
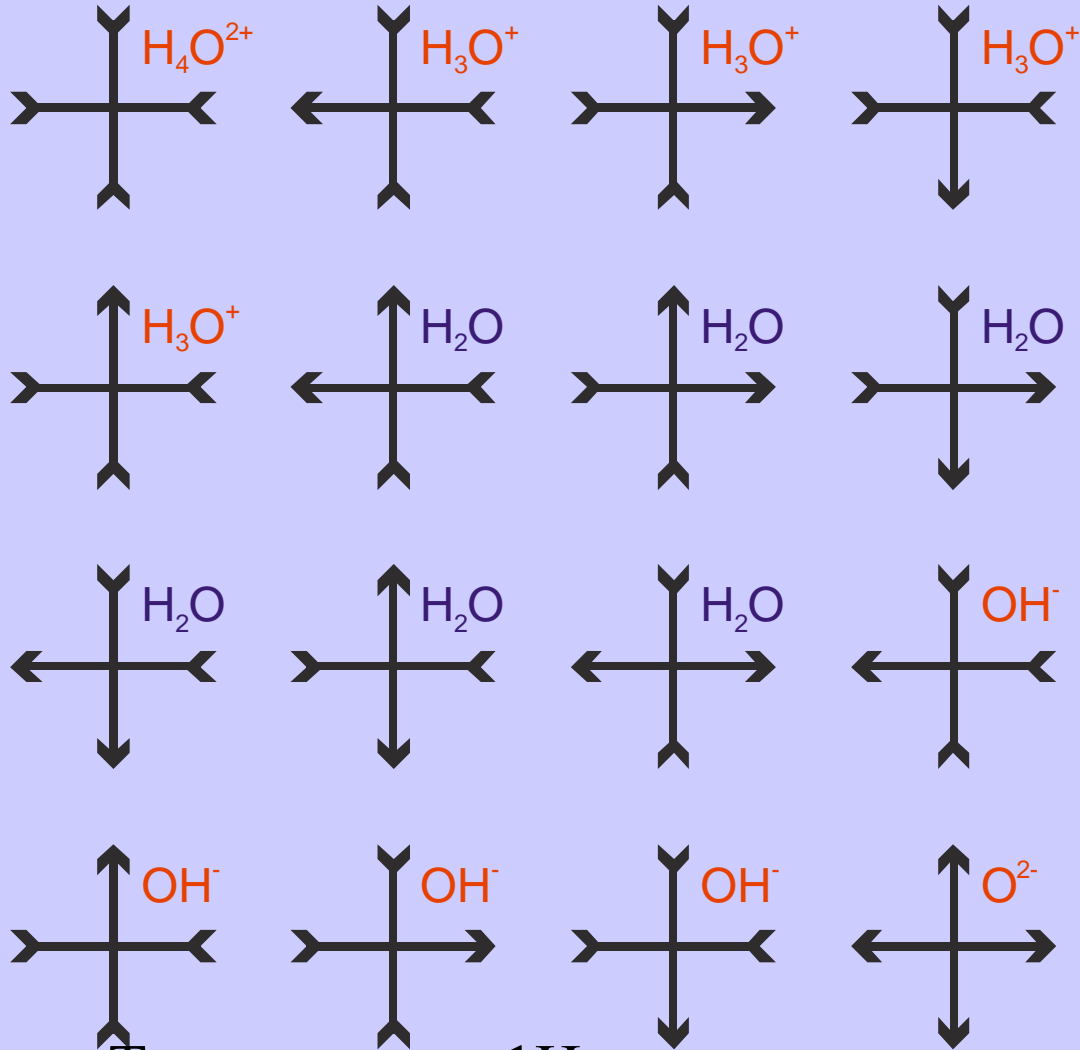
Водородная связь возникает, если при образовании ковалентной связи единственный электрон атома водорода переходит на связующую молекулярную орбиталь; при этом ядро атома водорода (протон) может притягиваться к электронным оболочкам других атомов. Рентгенографические и нейтронографические исследования показали, что протон атома водорода весьма слабо экранирован электронами молекулярной орбитали и образует устойчивую связь, чаще всего с атомами шестой и седьмой групп таблицы Менделеева. Таким образом, водород, находящийся между двумя электроотрицательными атомами, образует прочную ковалентную связь с более близким анионом-донором водородной связи, и имеет слабое взаимодействие с более отдаленным анионом – акцептором водородной связи

# Водородная связь



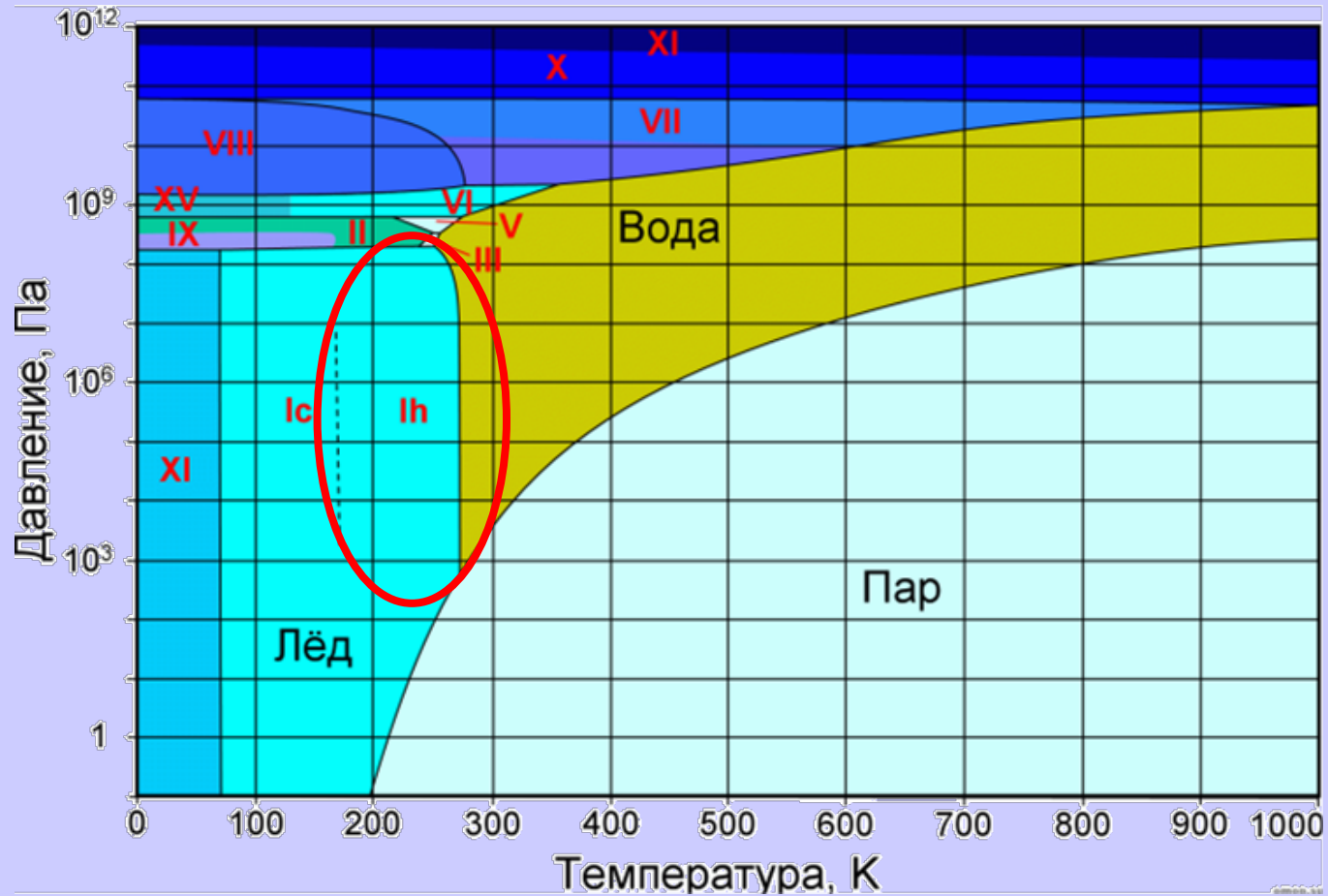
Типичный пример смешанного характера водородной связи дает структура льда. В нем атомы кислорода и водорода находятся в узлах гексагональной решетки, сходной с решеткой вюрцита ( $ZnS$ ). В результате этого структура льда очень рыхлая

# Водороды, крутящиеся вокруг O



«Законы льда» Полинга.  
Стрелки внутрь или наружу  
указывают, что водород Н  
находится в ближней или  
дальней потенциальной яме

Т.е. структура 1Н льда – постоянно «дышит» и в ней  
происходит постоянное вращение в соседних молекулах,  
причем *согласованное!!!*



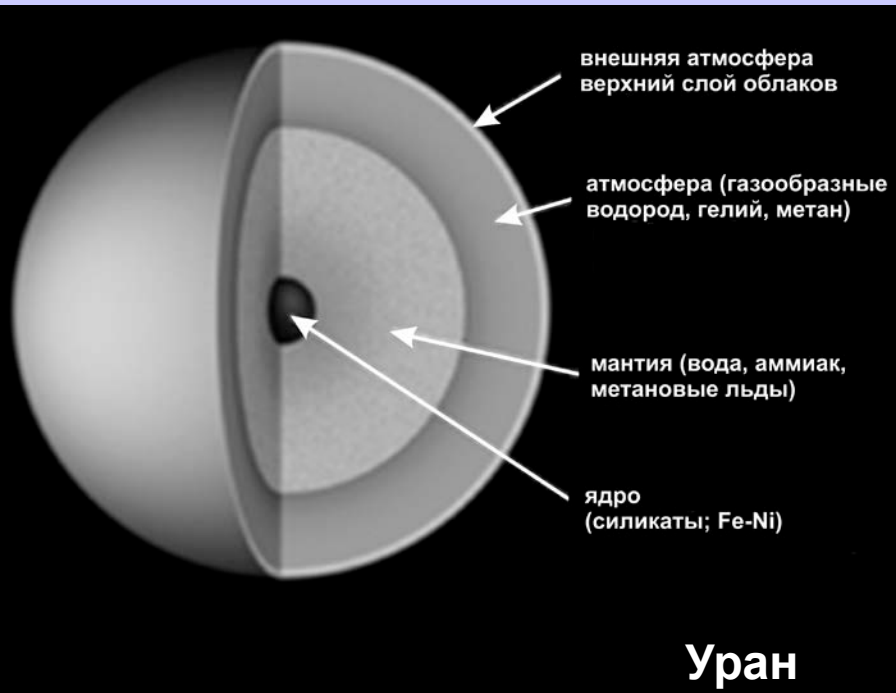
## Фазовая диаграмма льда.

В природных условиях Земли вода кристаллизуется в одной модификации - **1Н** с гексагональной симметрией

# А что в других мирах?



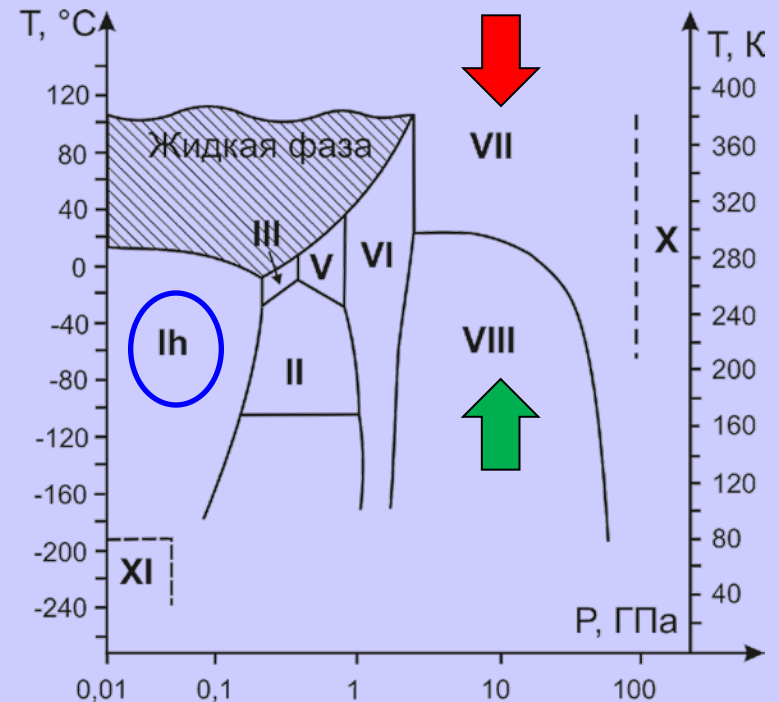
Уран и Нептун содержат в своих недрах «экстремальные» модификации льда, устойчивые при высоких давлениях и температурах.



В Уране может существовать

*кубический лед VII* и

*тетрагональный лед VIII*





*Мантня Урана*

*-40° 10ГПа*



*На земле*

## Газогидраты – горючие льды

Газогидраты — кристаллические соединения газа и воды.

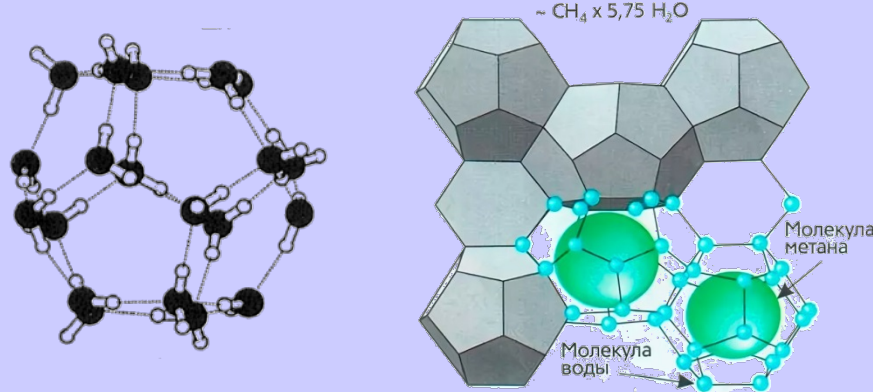
Природные газовые гидраты (ПГГ) или «горючий лед», как их еще называют, представляют из себя твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных температурах и давлениях из воды и низкомолекулярных газов. По виду они похожи на грязноватый снег, могут гореть, легко распадаются на воду и газ при повышении температуры

**В природных условиях чаще всего встречаются гидраты метана.** В состав газогидратов также могут входить и другие небольшие по размеру молекулы природных газов — низших гомологов метана, углекислого газа, сероводорода, азота, кислорода.

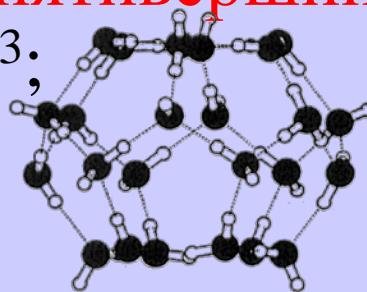


В газогидратах гостевые молекулы ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ) газообразном состоянии находятся в полостях 3-х видов:

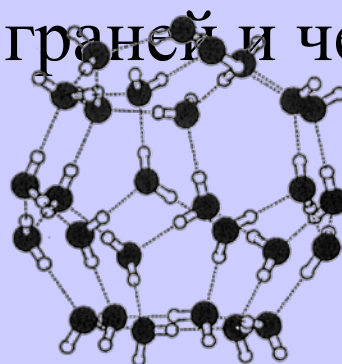
1) Пентагондодекаэдр из 12 **пятерных** колец  $5^3$ ;



2) полости, образованные 12 **пятивершинными** гранями и двумя гексагонами  $5^26$  и  $5^3$ ;



3) полости из 12 **пятивершинных** граней и четырех **шестивершинных** граней.



Запасы углеводородов в газогидратах огромны: до  $7.6 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>. Установлены **на дне океанов и в криолитозоне**.  
На дне Байкала найдены газогидраты, содержащие молекулы метана  $\text{CH}_4$  и этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ . **Преобладающие природные газогидраты содержат метан и  $\text{CO}_2$** .



# **Разложение газовых гидратов при подъеме пробы на поверхность (Атлантический океан, глуб. 2000 м)**



**Под океаническим дном на глубине 1.2 км**

# Горение метано-гидрата $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_4$





**18.05.2017:**

Китайские нефтяники первыми в мире добыли со дна Южно-Китайского моря «горючий лед» — гидрат природного газа. Это событием соизмеримо с произошедшей ранее в США сланцевой революцией.

Образцы подняли с глубины более 1,2 километра, сама 200-метровая подводная скважина находилась в 285 километрах к юго-востоку от Гонконга. За восемь дней работы добыто 120 м<sup>3</sup> «горючего льда», содержание метана в нем составляет 99,5 процента. **Плавят на глубине и собирают газ.** Один кубический метр газогидрата эквивалентен 160 кубическим метрам природного газа (**на 100 литрах газа автомобиль может проехать 300 километров, тогда как на 100 литрах «горючего льда» — 50 тысяч километров**). Работы по добыче газогидратов ведутся в Канаде и Японии, однако пока только Китаю удалось создать опытную технологию.

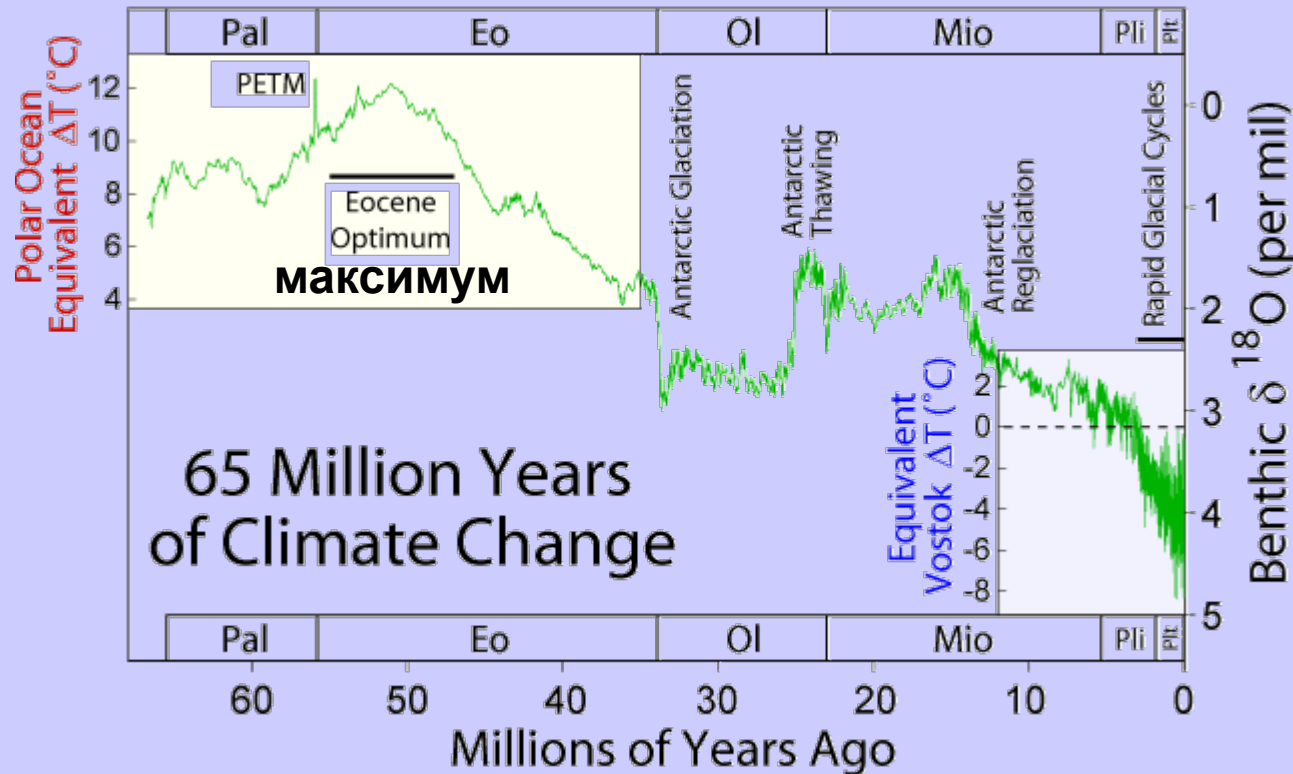
# Газогидраты и транспортировка газов.

Гидраты углеводородов, кристаллизующихся в газо- и нефтепроводах, создают опасность их закупорки. Поэтому образование газогидратов учитывается при транспортировке энергетического сырья по нефте- и газопроводам.



Месторождения природного газа в России находятся в основном на Севере. Среднегодовая температура на Таймыре или Ямале ниже нуля градусов. Молекула метана с двумя молекулами воды образует кристаллогидрат при  $4^{\circ}\text{C}$ . Это означает, что в холодном климате газопровод забьется кристаллами, если не предпринимать специальных мер. Предотвратить кристаллизацию можно добавляя в газовую смесь метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Для этого 200 тысяч тонн метанола самолетами или на баржах завозят во время навигации по Енисею, Лене, Северной Двине на трассу газопровода. Через каждые 50 км стоят насосы и вкачивают метанол в газопровод, чтобы расплавить кристаллы газогидрата. В конечном счете, метанол потребителю не мешает, т.к. его теплотворная способность даже лучше, чем у природного газа.

# Палеоцен/эоценовый термический максимум и газогидраты



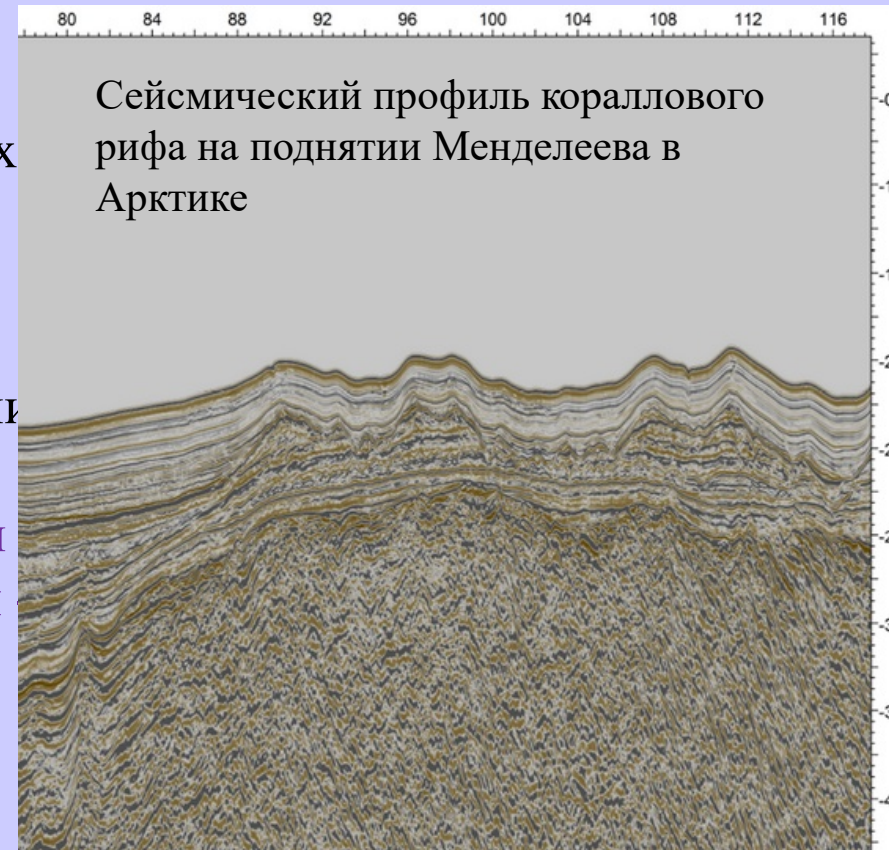
Палеоцен-эоценовый термический максимум — одно из самых значительных резких изменений климата в геологической истории фанерозоя, произошедшее примерно **55 млн лет назад и продолжавшееся несколько тысяч лет**. Согласно палеоклиматическим реконструкциям, **температура на континентах в это время увеличилась на  $8^{\circ}\text{C}$ , а в Северном Ледовитом океане – на  $10^{\circ}\text{C}$** .

# Палеоцен/эоценовый термический максимум и газогидраты

Содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере достигло 2–3 ‰, то есть в 5—8 раз больше, чем современное значение 400 ppm ( $\text{N}_2$ -78%,  $\text{O}_2$  ~21%), причём бóльшая его часть растворилась в океанической воде, что повысило её кислотность.

В результате карбонатные раковины гибнущего планктона стали растворяться в воде, не достигая дна, поэтому в осадочных разрезах термальный максимум проявлен сменой белых карбонатных отложений красными глинами, которые по его завершении опять сменяются карбонатными отложениями.

Одна из возможных причин реконструкции этого уникального геологического события резкий переход метана из газогидратов в атмосферу и океан. Согласно оценкам, для этого требуется распад лишь одной трети метана, связанного в форме кристаллогидратов.



Результаты получены А.М.Никишиным совместно с сотрудниками Росгеологии, Роснедр и США.

# Водородная связь

Типичные значения энергии водородной связи (ккал/моль):

O-H...O 3-7;

C-H...O 3;

O-H...N 4-7;

N-H...O 3-4;

N-H...N 3-5;

N-H...F 5;

C-H...N 3-5;

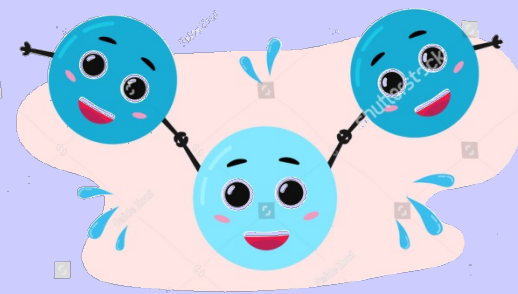
F-H...F 6-8.

В общем энергии большинства водородных связей лежат в интервале 2-8 ккал/моль, что составляет около 1/10 от средней энергии электростатической или ковалентной связи

## БЕЗОПАСНАЯ ТОЛЩИНА ЛЬДА



Водородная связь в О-Н...О  
исполнении она существенно  
больше остаточной!



## Водородная связь

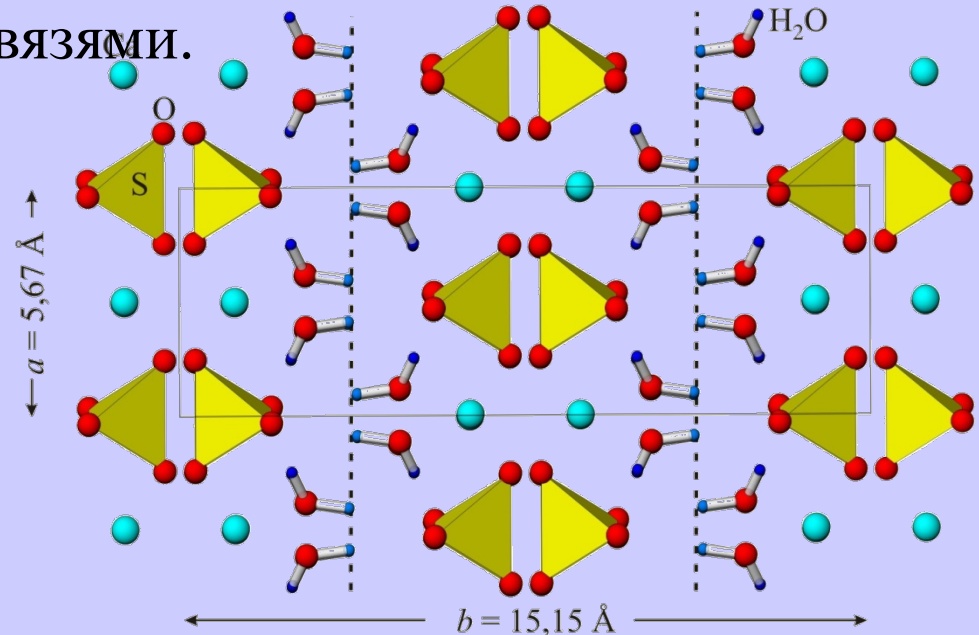
Как утверждал Л. Полинг еще в 30-х годах 20-ого века, благодаря небольшой энергии водородной связи и небольшим энергиям активации ее образования и разрыва она играет исключительную роль в процессах, происходящих при обычных температурах, т. е. в процессах, идущих на поверхности Земли, в гидросфере и биосфере. В частности, структуры многих *гипергенных минералов*, т.е. образующихся в Земной коре под действием таких агентов выветривания как вода, кислород, углекислота, и при участии солнечной энергии, включают фрагменты, скрепленные благодаря водородным связям.

# Водородная связь

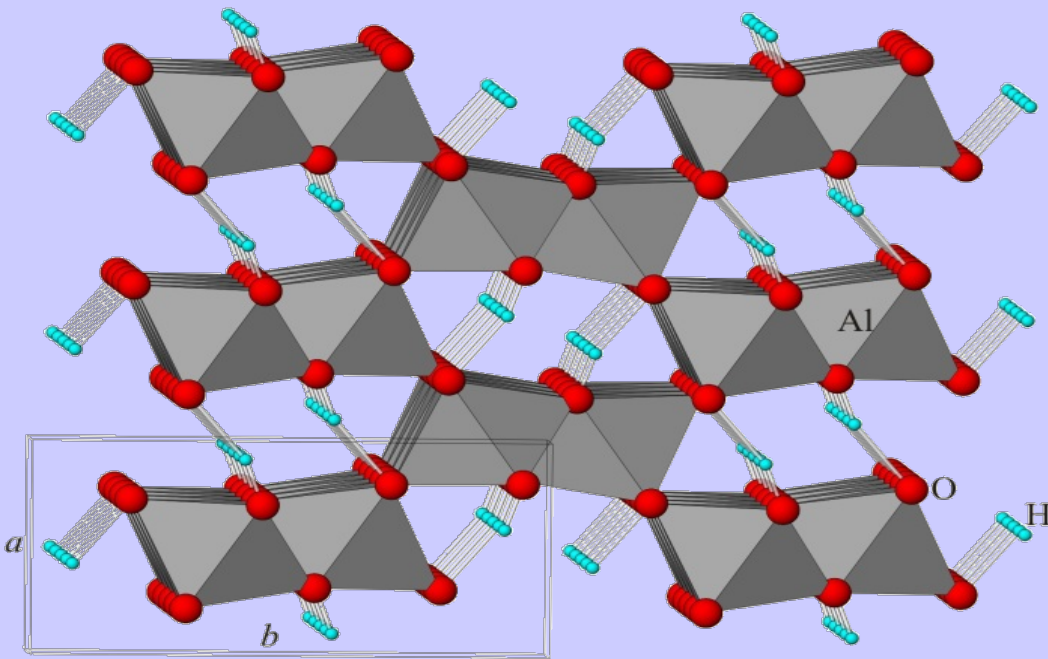


В структуре гипса водородные связи между молекулами воды соединяют двойные слои из полиэдров  $\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$  и отвечают за совершенную спайность вдоль этих плоскостей с водородными связями.

**Структура гипса**  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$   
в проекции на плоскость 001.  
Слой с водородными связями  
между молекулами воды  
показаны вертикальным  
пунктиром



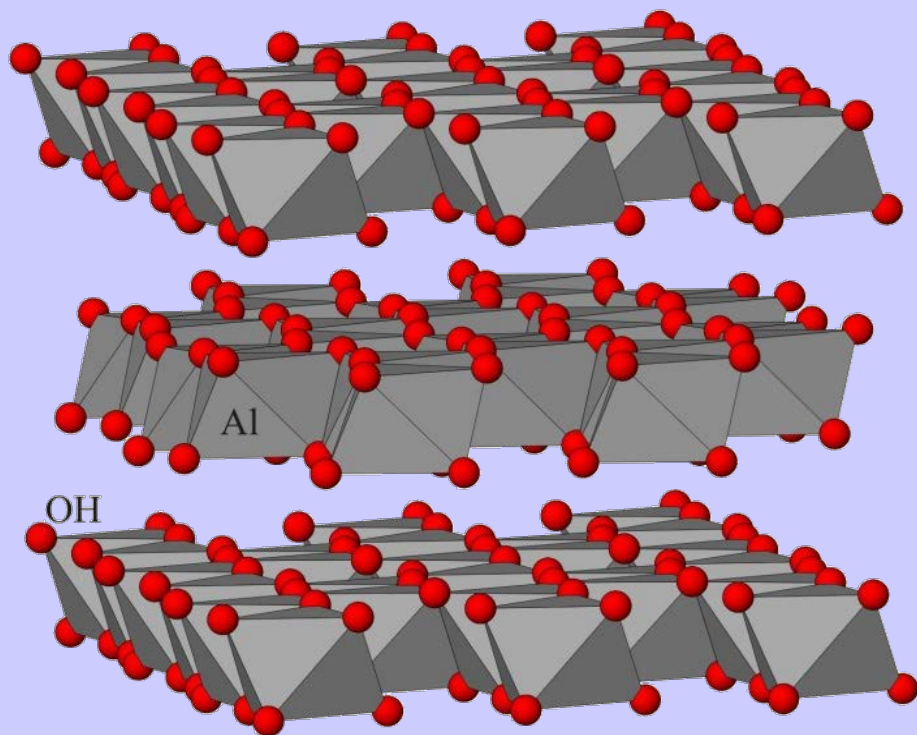
# Водородная связь



Структура диаспора  
 $\text{AlO}(\text{OH})$  в плоскости  $a$ - $b$

В структуре диаспора  $\alpha\text{-AlOOH}$ , в которой кристаллизуются также гетит  $\text{FeOOH}$ , гроутит  $\text{MnOOH}$  и другие минералы, двойные цепи из октаэдров  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ , вытянутые вдоль оси  $c$ , связаны друг с другом кислородными вершинами и сильными водородными связями.

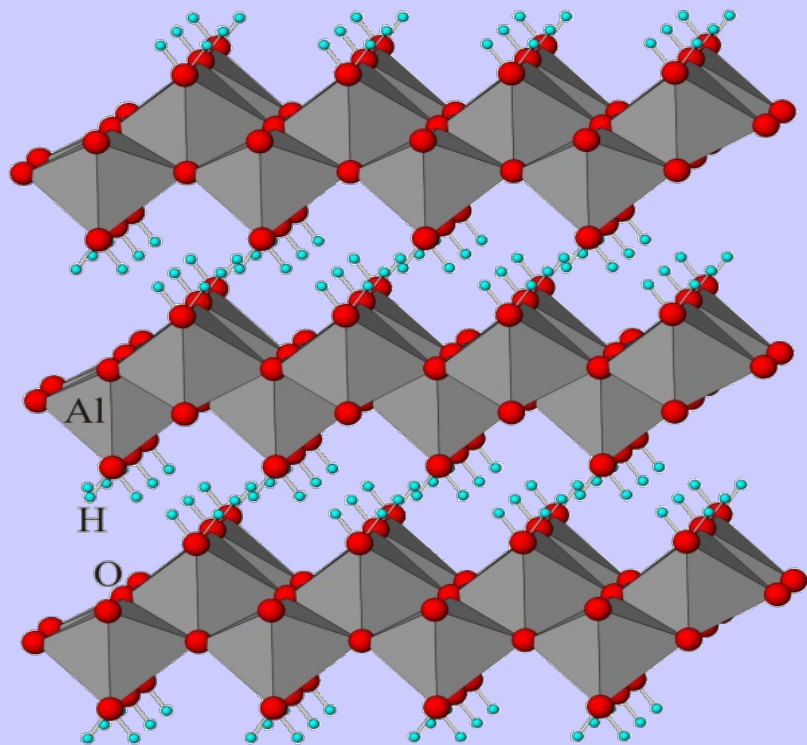
# Водородная связь



Структура  
гипбсита  
 $\text{Al}(\text{OH})_3$

В структурах минералов группы *гипбсита*  $\text{Al}(\text{OH})_3$  слои из октаэдров  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , образующих шестичленные кольца, связаны между собой водородными связями.

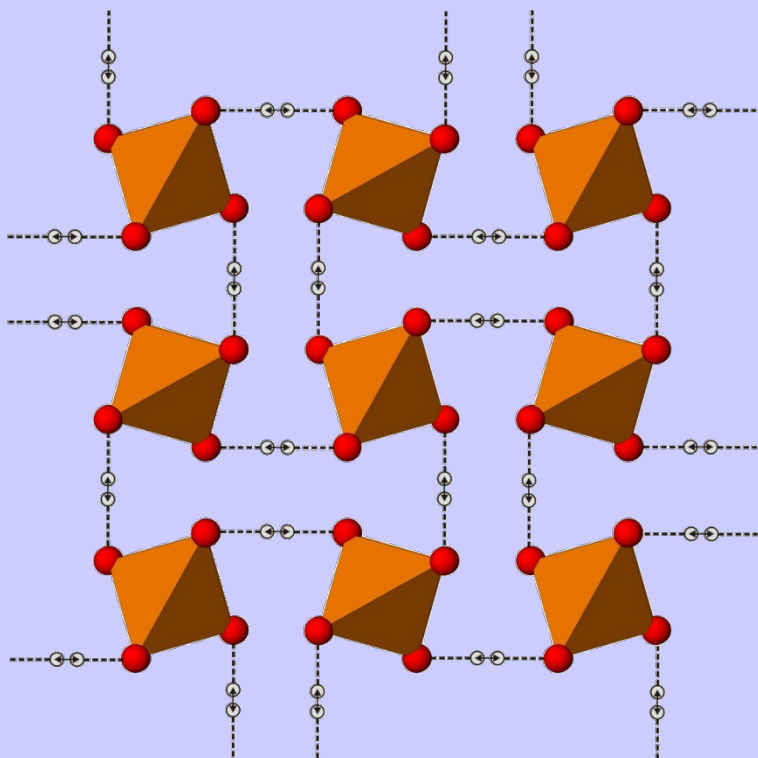
# Водородная связь



Структура бемита  $\gamma$ -AlOOH,  
состоящая из слоев,  
лежащих в плоскости  $a$ - $c$ .

В структурах *бемита*  $\gamma$ -AlOOH и *лепидокрокита*  $\gamma$ -FeOOH октаэдры  $M(O,OH)_6$  связываются ребрами в двойные слои, которые соединяются между собой водородными связями.

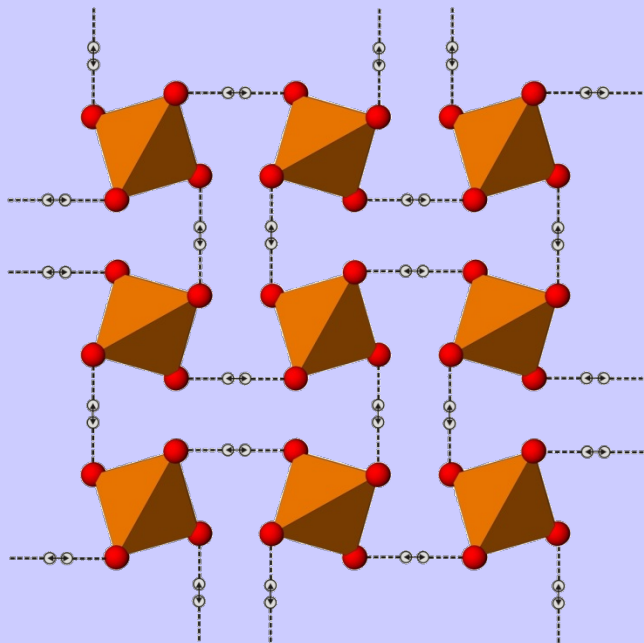
# Водородная связь



Упаковка тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$  в кристалле КДП  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Водородные связи показаны пунктиром с указанием дальней (ближней) потенциальной ямы. Атомы К не показаны.

Анионы  $(\text{PO}_4)^{3-}$  связаны с четырьмя ближайшими соседями при помощи атомов Н, которые могут находиться в двух положениях – на ближнем или дальнем конце каждой связи  $\text{O—H—O}$ .

# Водородная связь



Как и в предыдущем случае структуры льда, неупорядоченным конфигурациям протонов в КДП  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  соответствует большая остаточная энтропия; значение последней точно такое же, как для гексагональной структуры льда.

Ось 4-го порядка в тетрагональной ячейке задает некоторое выделенное (особое) направление. Конфигурации, в которых атомы Н упорядочиваются вдоль главной оси являются более выгодными энергетически выгодными. Это приводит к спонтанной электрической поляризации всего кристалла и появлению его сегнетоэлектрических свойств.

# Экспериментальные методы обнаружения водородосодержащих групп

Нейтронная дифракция

Радиоскопия магнитного резонанса

Дифракция рентгеновских лучей (X-ray)

Колебательная спектроскопия

- спектроскопия комбинационного рассеяния

- инфракрасная спектроскопия

Новый светосильный нейтронный дифрактометр

ДН-6

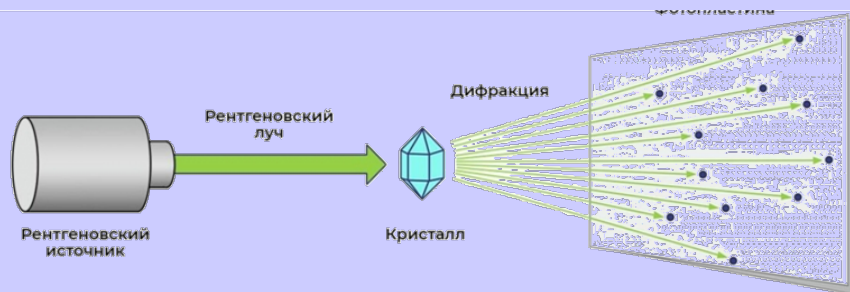


## Нейтронная дифракция

Метод основан на в упругом рассеянии нейтронов. Нейтроны, не обладая зарядом, не взаимодействуют с электронами и ядрами. Поэтому такой метод часто используют для исследования веществ с легкими атомами. Нейтроны сильно взаимодействуют с ядрами атомов водорода посредством ядерных сил, благодаря наличию у нейтрона и ядра атома водорода магнитных моментов. Это приводит к сильному рассеиванию нейтронов на водороде и дифракция нейтронов позволяет локализовать положение атома водорода в структуре.

Часто экспериментальный материал не подходит для данного эксперимента, а также сама методика является не распространенной мало доступной для рядового исследователя.

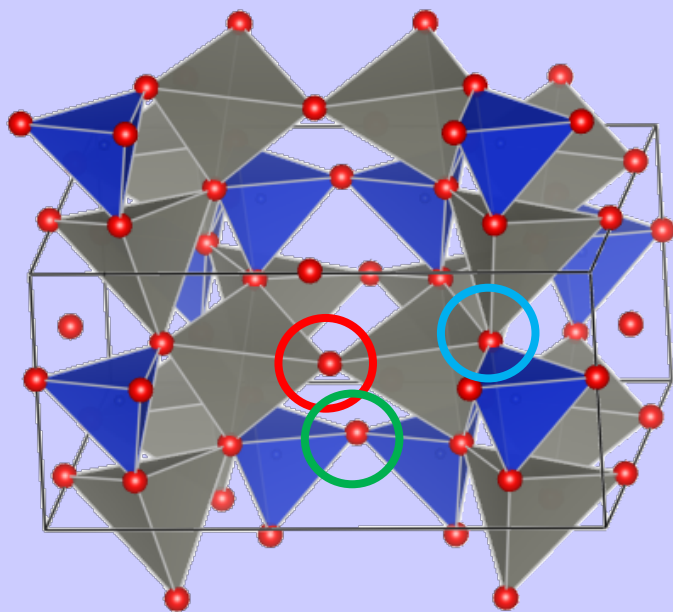
## Дифракция рентгеновских лучей (X-ray)



Водород очень слабо рассеивает рентгеновские лучи, и определение местоположения атомов водорода непосредственно с помощью уточнения кристаллической структуры по рентгеновским данным может быть трудным или ненадежным. Тем не менее, валентность связи и стереохимические аргументы, затрагивающие остальную часть структуры, обычно достаточны для получения относительно точных положений если не водорода, то ОН-групп, а также и характеристик присутствующих водородсодержащих групп.

## Дифракция рентгеновских лучей (X-ray)

В структуре гемиморфита присутствуют ионы  $O^{2-}$  и  $OH^-$ -группы. Помимо этого в каналы входят нейтральные молекулы воды. Их легко различить по локальному балансу валентностей (2-ое правило Полинга)



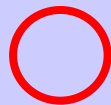
Ближайшие соседи – 2 атома Si, находящиеся в тетраэдрах

Сумма валентных усилий катионов:  $2 \times 4/4 = 2$ . Это **Это  $O^{2-}$ !**



Ближайшие соседи – 2 атома Zn, находящиеся в тетраэдрах и один атом Si в тетраэдре

Сумма валентных усилий катионов:  $2 \times 2/4 + 1 \times 4/4 = 2$ . Это **Это  $O^{2-}$ !**



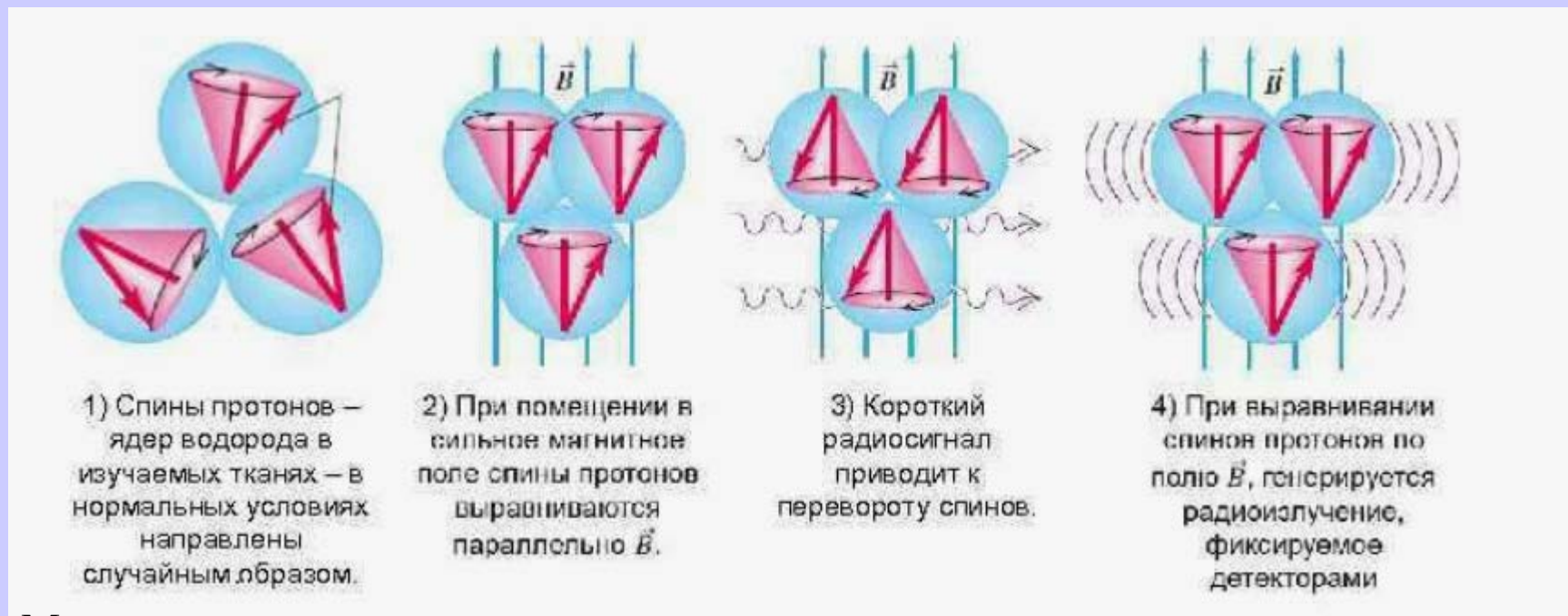
Ближайшие соседи – 2 атома Zn, находящиеся в тетраэдрах

Сумма валентных усилий катионов:  $2 \times 2/4 = 1$ . Это **Это  $OH^-$  группа!**

Структура гемиморфита  
 $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$

# Радиоскопия магнитного резонанса

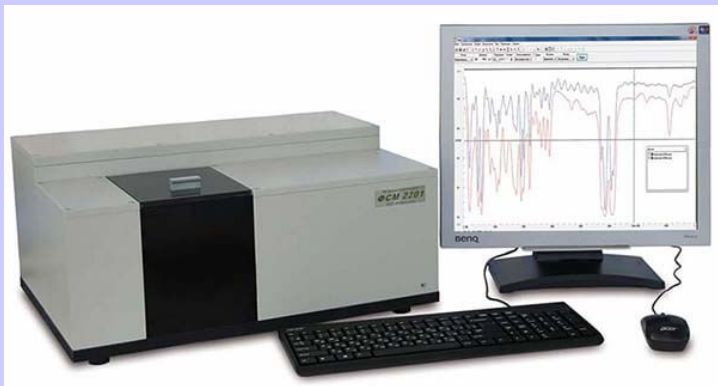
Если рассматривать образец в постоянном магнитном поле и действовать на него радиочастотным полем, произойдет поглощение соответствующего кванта энергии, которое может быть зарегистрировано. Регистрация таких изменений системы, связанных с переходом от более низкой энергии к более высокой, лежит в основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Исследования ЯМР позволяют обнаружить парамагнитные ионы в составе минерала и их концентрацию; получить сведения о структурном положении атомов, их координации, симметрии и силе кристаллических полей, действующих на атом; *установить структурное положение атомов водорода в кристаллах, ориентацию водородных связей, динамику их поведения в структурах.*



Метод позволяет точно измерить ядерные магнитные моменты, если известны частоты радиоволн и магнитные поля

## Колебательная спектроскопия

Методы колебательной спектроскопии включают в себя *инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния*. Эти методы показывают колебания связей между атомами в кристаллической структуре и являются наиболее доступными, экспрессными и эффективными методами исследования кристаллов, содержащих в структуре легкие элементы. Кроме того, спектроскопия комбинационного рассеяния является очень локальным и неразрушающим методом исследования, что важно при исследовании малых количеств вещества, например, новых минералов. Для получения полной информации о частотах колебаний молекулы необходимо использовать и ИК-спектры, и КР-спектры, как взаимно дополняющие друг друга, поскольку в спектрах КР и ИК спектрах различны правила отбора. Колебание активно в ИК, если в его процессе меняется дипольный момент. Колебание активно в КР, если в его процессе меняется поляризуемость.<sup>54</sup>



## Инфракрасная спектроскопия

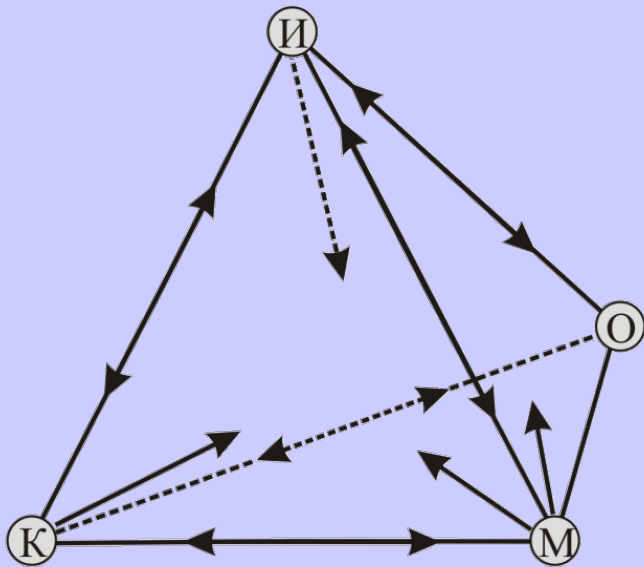
*– самый эффективный и универсальный метод обнаружения водородной связи*

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов, при котором наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах.

Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов.

Так как сила и длина связи O–H чрезвычайно чувствительны к любому локальному расположению атомов вокруг группы OН:

Таким образом, рассмотрев большое разнообразие типов и разновидностей химической связи в кристаллах, можно сделать общий вывод о единстве природы химической связи во всех случаях. Она заключается в электростатическом взаимодействии электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек.



Тетраэдр, образованный четырьмя крайними типами химической связи:

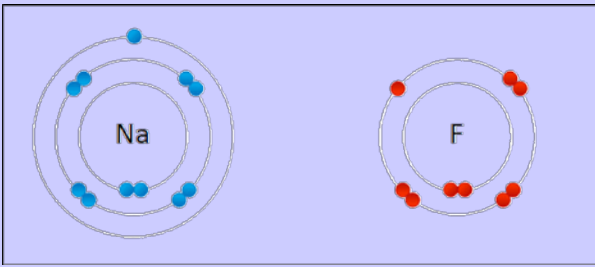
И - ионной,

К - ковалентной,

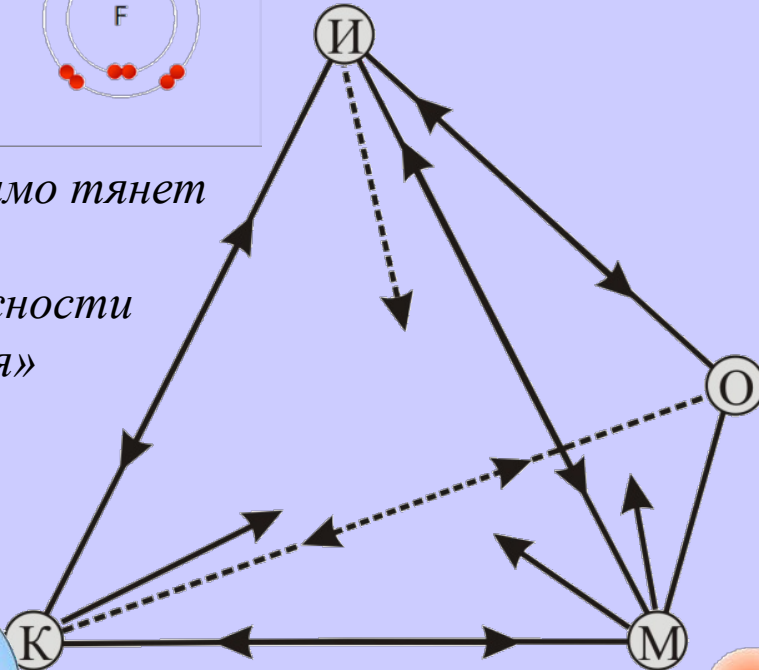
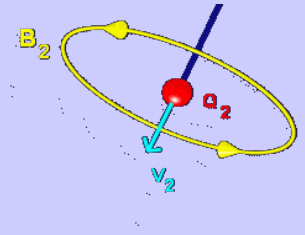
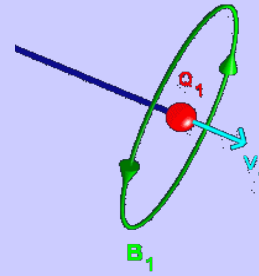
М - металлической,

О - остаточной.

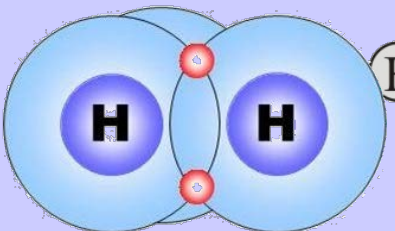
Стрелками обозначены взаимные переходы



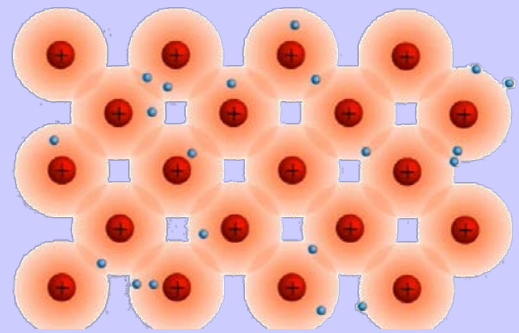
«Нас неудержимо тянет друг к другу  
Противоположности притягиваются»



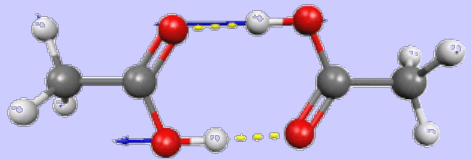
«Нам ничего не надо друг от друга,  
но что-то нас сближает»



«Сделаем наши электроны общими»



«Отпустим свои электроны на свободу»



«Мы уже связаны другими узлами,  
но нас все равно тянет друг к другу»