

УДК 535.343.31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ЮХНЕВИЧ, А. А. ВЕТРОВ

ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПАРАХ ВОДЫ ПЛОТНОСТЬЮ 0,1 г/см³

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 31 VIII 1971)

Еще до классических работ Бенедикта (¹⁻⁶), посвященных исследованию спектров поглощения разреженных паров воды, Ландсбергом и Ухолиным (⁷) были получены спектры паров воды высокого давления. При этом обнаружено, что задолго до достижения парами воды критической плотности в их спектре, наряду с линией изолированных молекул, появляется смещенная полоса, обусловленная присутствием в парах некоторых ассоциатов. Более поздние работы подтвердили этот вывод как в применении к парам воды (^{8, 9}), так и к другим соединениям (¹⁰), образующим водородную связь. В то же время никаких сведений о строении комплексов, ответственных за наблюдаемые полосы поглощения, ни в одной из указанных работ получено не было. Стремясь ответить именно на этот вопрос, мы провели измерения спектра валентных колебаний паров H₂O при 350°С и давлении от 3 до 158 бар. Спектры были получены на спектрометре UR-20. Использовалась высокотемпературная кювета с сапфировыми окнами конструкции Фишмана (^{11, 12}).

Как видно из полученных результатов (рис. 1), спектры прозрачности эквимоларных слоев паров воды при давлении 2,8; 8,7 и 28 бар (рис. 1а—в) и спектральной ширине щели 7 см⁻¹ имеют одинаковые контуры огибающих тонкой структуры. По мере повышения давления до 28 бар (плотность 0,01 г/см³) наблюдается лишь размытие вращательных линий. При более высоком давлении — 76 бар (плотность 0,03 г/см³) линии размываются еще сильнее, происходит некоторое ослабление поглощения около 3900 см⁻¹ и усиление около 3600 см⁻¹. При повышении давления до 158 бар (плотность 0,1 г/см³) вращательная структура полностью размывается, R-ветвь, имеющая максимум около 3900 см⁻¹, почти совсем исчезает, а полоса ~ 3600 см⁻¹ становится интенсивнее Q-ветви мономеров. Отсюда следует, что комплексы воды почти не поглощают в области 3900 см⁻¹, а характеризуются полосами около 3700 и 3600 см⁻¹. Кроме того, медленное изменение общей спектральной картины мономеров до 28 бар позволяет допустить, что и при дальнейшем повышении давления их спектр существенно не изменится. Поэтому можно было принять, что спектр мономеров при давлении 158 бар будет отличаться от спектра тех же мономеров при давлении 28 бар только размытием вращательной структуры, общий же вид контура кривой поглощения и его интегральная интенсивность у паров при 28 и 158 бар останутся практически неизменными. В этом случае зарегистрированный спектр паров воды при 350° и плотности 0,1 г/см³ можно разложить на две составляющие, одна из которых обусловлена мономерами воды, а вторая — ее комплексами.

Результат такого разложения (рис. 2) показывает, что комплексы молекул воды при 350° характеризуются двумя хорошо разрешаемыми полосами поглощения 3705 ± 7 и 3590 ± 7 см⁻¹. Из этого же разложения следует, что при давлении 158 бар только $20 \pm 5\%$ молекул остаются неассоциированными. Отсюда по уравнению состояния можно вычислить размер комплекса. Используя уравнение идеального газа и уравнение Ван-

дер-Ваальса, справедливые, соответственно, для паров заведомо более низкой и более высокой плотности, мы получаем два крайних значения числа молекул в комплексе $2,3 \pm 0,2$ и $2,05 \pm 0,15$. Отсюда следует, что при температуре 350° и давлении 158 бар $80 \pm 5\%$ всех молекул ассоциированы в димеры.

Наблюдаемая на опыте двугорбая полоса димеров может быть обусловлена как двумя размытыми вращательными ветвями одной колебательной полосы, так и двумя разными колебательными переходами. Q-ветвь отсутствует в колебательно-вращательных полосах только линейных молекул. Расстояние между максимумами их P- и R-ветвей зависит от температуры и момента инерции молекулы. У димера воды, расстояние между атомами кислорода которого равно $2,8 \text{ \AA}$, максимумы P- и R-ветвей при 620°K должны отстоять друг от друга на 29 см^{-1} ⁽¹³⁾, что в четыре раза меньше расщепления, наблюдаемого на опыте. Таким образом, полосы поглощения, наблюдаемые в спектре паров плотностью $0,1 \text{ г/см}^3$, должны быть отнесены не к вращательным ветвям одной колебательной полосы, а к двум разным нормальным колебаниям димера. Димеры воды могут иметь циклическое, цепочечное и открытое строение. Циклические димеры должны иметь две полосы поглощения, а цепочечные и открытые — по четыре. Однако, как следует из полученных нами зависимостей, полосы симметричных валентных колебаний протоноакцепторных молекул воды в цепочечном и открытом комплексах будут намного слабее всех остальных полос и поэтому могут оказаться необнаруженными. Полосы антисимметричных колебаний тех же молекул будут интенсивнее симметричных, но по своему положению они окажутся очень близки к полосам противофазных колебаний протонодонорных молекул воды ⁽¹⁴⁾. Поэтому максимумы наблюдаемых полос поглощения должны хорошо совпадать с частотами валентных колебаний протонодонорных молекул воды димеров.

Исходя из положения максимумов наблюдаемых полос поглощения 3705 и 3590 см^{-1} , были найдены силовые постоянные ОН-связей протонодонорной молекулы димера. Они оказались равными $12,75 \pm 0,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и $12,10 \pm 0,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Силовые постоянные, в свою очередь, позволили вычислить форму колебания и интенсивности полос поглощения. Оказалось, что отношение интенсивностей полос валентных $\nu_{\text{ОН}}$ -колебаний,

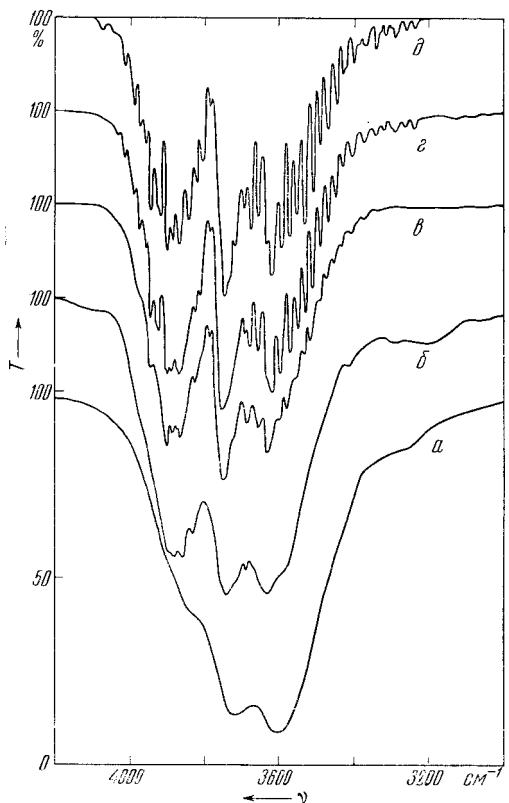
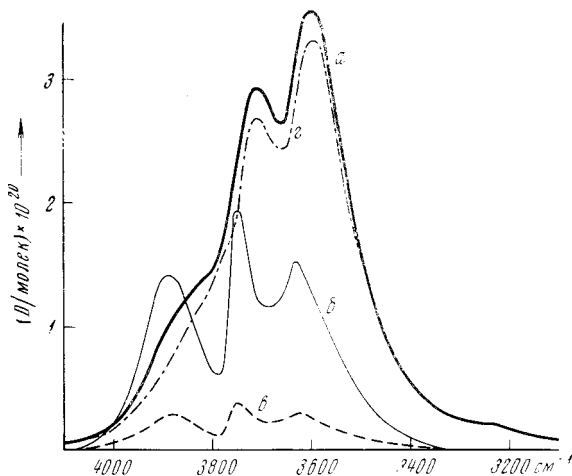


Рис. 1. Кривые прозрачности паров воды при температуре 350°C :

	Давление, бар	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
а	158	0,20	0,1
б	76	0,62	0,032
в	27,5	2,0	0,01
г	8,7	6,2	0,0032
д	2,8	20,0	0,001

вследствие неточности определения положения их максимумов, может быть равным от 3 до 9. Полученные из опыта отношения интенсивностей $2^{1/2} \div 4$ в пределах точности измерений согласуются с расчетом, что подтверждает правильность найденного силового поля димера. Кроме того, зная силовое поле молекулы H_2O , можно предвычислить частоты колебаний димеров, образованных ее изотопными аналогами. Так, молекулы

Рис. 2. Спектры оптической плотности паров воды при 350°C и давлении 158 бар (а), огибающей вращательной структуры паров воды при 350°C и давлении 28 бар (б), составляющей поглощения паров воды при 158 барах, обусловленной мономерами (в) и составляющей поглощения паров воды при 158 барах, обусловленной ассоциатами (г)



HDO при найденном силовом поле в области ν_{OH} -колебаний должны иметь частоты 2719 и 2656 см^{-1} . Действительно, при плотности паров HDO $0,06 \div 0,12$ бар и температуре 400°C наблюдаются полосы поглощения $2720\text{—}2715$ и $2660\text{—}2655\text{ см}^{-1}$ (⁸). Как видно, в этом случае получается тоже хорошее совпадение. Если воспользоваться известными из опыта величинами температурных смещений ν_{OH} -полос (^{15–18}) и проэкстраполировать положение полос димера при 620 и 20°K , то мы получим частоты 3690 ± 12 и $3550 \pm 15\text{ см}^{-1}$. Они вполне удовлетворительно согласуются с данными, полученными для паров воды в азотной матрице при $4\text{—}20^\circ\text{K}$ $3714\text{—}3697$ и $3548\text{—}3540\text{ см}^{-1}$ (^{19–20}). Согласие расчетных и экспериментальных данных, которое получается при сравнении интенсивностей полос поглощения, их положения у разных изотопных аналогов и при иной температуре, на наш взгляд, достаточно убедительно показывает, что найденное силовое поле протонодонорной молекулы димера воды весьма близко к действительному.

Полученные данные позволяют сделать следующие три заключения о структуре паров воды высокой плотности. Во-первых, по мере повышения плотности паров воды на первом этапе молекулы действительно образуют димерные комплексы. Во-вторых, при плотности паров $0,1\text{ г/см}^3$ димеры охватывают 80% всех молекул, и, в-третьих, протонодонорная молекула димера образует только одну водородную связь и, следовательно, с экспериментом согласуются только циклическая и открытая структуры димера, реализующиеся в азотной матрице (²⁰) и энергетически более устойчивые (^{21, 22}).

Выражаем глубокую благодарность М. А. Стыриковичу за постоянное внимание и интерес к работе, а также М. С. Чуракову за помощь в проведении эксперимента.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. C. Mohler, W. S. Benedict, Phys. Rev., **74**, 702 (1948).
- ² R. S. Nelson, W. S. Benedict, Phys. Rev., **74**, 703 (1948).
- ³ W. S. Benedict, E. K. Plyler, J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 246 (1951).
- ⁴ W. S. Benedict, H. H. Claassen, I. H. Shaw, J. Res. Nat. Bur. Stand., **49**, 91 (1952).
- ⁵ W. S. Benedict, A. M. Bass, E. K. Plyler, J. Res. Nat. Bur. Stand., **52**, 461 (1954).
- ⁶ W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., **24**, 1139 (1956).
- ⁷ Г. С. Ландсберг, С. А. Ухолов, ДАН, **8**, 388 (1937).
- ⁸ E. U. Franck, K. Rott, Disc. Farad. Soc., **43**, 108 (1967).
- ⁹ И. В. Бабашов, Г. В. Бондаренко и др., Приборы и техн. эксп., **2**, 215 (1970).
- ¹⁰ В. А. Дудин, В. И. Малышев, С. Г. Раутман, Оптика и спектроскопия, **18**, № 6, 984 (1965).
- ¹¹ E. Fishman, Appl. Optics, **1**, 4, 493 (1962).
- ¹² Г. В. Юхневич, А. А. Ветров, ДАН, **194**, 557 (1970).
- ¹³ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, И. Л., 1949, стр. 414, 420.
- ¹⁴ Г. В. Юхневич, Сборн. Оптика и спектроскопия, **2**, Изд. АН СССР, 1963, стр. 223.
- ¹⁵ U. Liddel, E. D. Becker, Spectrochim. acta, **10A**, 70 (1957).
- ¹⁶ A. Kivinen, J. Murto, Suomen Kemistilchti, **B40**, 6 (1967).
- ¹⁷ E. Fishman, T. Chen, Spectrochim. acta, **25A**, 1231 (1969).
- ¹⁸ Г. В. Юхневич, Нгуен Ван Лапг, Журн. прикл. спектроскоп., **15**, 73 (1974).
- ¹⁹ M. V. Thul, E. D. Becker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **27**, 486 (1957).
- ²⁰ A. J. Tursi, E. R. Nixon, J. Chem. Phys., **52**, 1521 (1970).
- ²¹ J. D. Bene, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **52**, 4858 (1970).
- ²² К. Morokuma, J. R. Winick, J. Chem. Phys., **52**, 1301 (1970).