

Г. В. ЮХНЕВИЧ, А. А. ВЕТРОВ

**СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ ПРИ 300° В ДИАПАЗОНЕ
от 4500 до 1500 см⁻¹**

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 5 III 1970)

Исследование изменений колебательного спектра воды при повышении ее температуры на несколько сот градусов проводилось рядом авторов (1-4). Последние из этих работ были предприняты с целью установить, какая из существующих сейчас моделей жидкой воды полнее удовлетворяет экспериментальным данным. Несмотря на тщательность проведенных исследований, однозначных выводов получить не удалось (3, 4). Одной из основных причин этой неудачи является недостаточная широта исследованной области спектра. Последнее обусловлено тем, что из-за несоместимости требований, предъявляемых к окнам кювет для изучения воды при высоких температурах (нерастворимость в воде, высокая температура плавления и хорошая прозрачность), из всего широкого ассортимента материалов, прозрачных в и.к. области спектра, пригодным считался только сапфир (2-4). Поскольку нижняя граница прозрачности сапфира находится около 2150 см⁻¹, кюветы с такими окнами позволили изучить температурные изменения полос только основных валентных колебаний (2, 3) и их обертонов (4). Однако измерений спектров в этой области оказалось недостаточно для каких-либо определенных выводов о структуре воды в жидком состоянии (4-6).

Для расширения исследуемой спектральной области в настоящей работе в качестве материала для окон был использован чистый монокристаллический кремний, полученный методом зонной плавки и имеющий удельное сопротивление 1500 ом/см. Цилиндрические окошки толщиной 7,3 мм, уплотненные тефлоновыми кольцами, были разделены медной прокладкой толщиной 0,035 мм. Конструкция использовавшейся кюветы была аналогична конструкции, предложенной Фишманом (7) и содержала дополнительно только датчик давления. Последний представлял собою сильфон и образцовый манометр, соединенные капиллярной трубкой и заполненные вазелиновым маслом*. Диаметр светового пучка, проходящего через кювету, равнялся 5 мм. Спектры поглощения регистрировались с помощью и.к. спектрофотометра UR-20.

При использовании кюветы такой конструкции значительную долю по отношению к прошедшему через нее свету составляет собственное тепловое излучение корпуса кюветы и окон. При температурах 200; 250 и 300° на частоте 1700 см⁻¹ это отношение равняется соответственно 0,28; 0,55 и 1,22. Не менее существенно и изменение коэффициента пропускания кремния в интервале частот от 2500 до 1500 см⁻¹, который при 300° уменьшается по сравнению с его значением при комнатной температуре в 1,3—1,6 раза. Отсюда следует, что даже ориентировочные измерения спектров поглощения нагретых образцов в кюветах с окнами из кремния требуют учета этих поправок.

* Схема конструкции использовавшегося датчика давления была предложена Д. С. Циклисом при обсуждении проекта кюветы, за что авторы выражают ему свою искреннюю благодарность.

На стандартном спектрофотометре, у которого модулятор расположен после кюветного отделения, измерения спектров нагретых веществ в кюветках с малопрозрачными окнами могут быть произведены следующим образом. Совершенно формально записываются некоторые фиктивные коэффициенты пропускания кюветы с образцом $I_{\text{к}}^*(\nu)$ и кюветы без образца $I_{\text{к}}^{**}(\nu)$, а затем также кюветы с образцом $I_{\text{к}}^*(\nu)$ и кюветы без образца $I_{\text{к}}^{**}(\nu)$, но уже при перекрытом до кюветного отделения световом пучке.

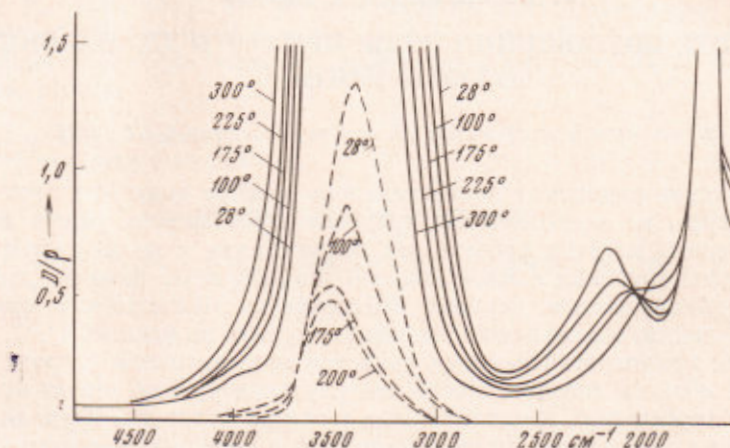


Рис. 1. Спектры поглощения слоя воды толщиной 0,035 мм (сплошные линии) и толщиной 0,002–0,003 мм (пунктирные линии)

Очевидно, что в этом случае зарегистрированные прибором $I_{\text{к}}^{**}(\nu)$ и $I_{\text{к}}^*(\nu)$ будут равны излучательным способностям кюветы $\Phi_{\text{к}}(\nu)$ и кюветы с образцом $\Phi_{\text{об}}(\nu)$, отнесенным к излучению источника света на той же длине волны. В этом обозначении $I_{\text{к}}^*(\nu) = I_{\text{к}}(\nu) + \Phi_{\text{к}}(\nu)$, а $I_{\text{к}}^{**}(\nu) = I_{\text{к}}(\nu) + \Phi_{\text{об}}(\nu)$, где $I_{\text{к}}(\nu)$ и $I_{\text{об}}(\nu)$ являются искомыми истинными коэффициентами пропускания пустой кюветы и кюветы с образцом соответственно. Если теперь произвести перерасчет измеренных спектров по формуле $[I_{\text{к}}^*(\nu) - I_{\text{к}}^{**}(\nu)] / [I_{\text{к}}^*(\nu) - I_{\text{к}}^{**}(\nu)]$, мы получим истинное значение коэффициента пропускания самого образца.

Применение указанной методики измерений и обработки полученных результатов позволило получить спектр поглощения слоя воды толщиной 0,035 мм в области от 4500 до 1500 см^{-1} при давлении насыщенных паров вплоть до температуры 300°. В результате этого впервые удалось наблюдать влияние температуры на полосу основного деформационного колебания молекулы воды и комбинационную полосу деформационного и либрационного колебаний (рис. 1). Здесь же приведены спектры 2–3-микронного слоя воды, находящегося между двумя сапфировыми окнами.

Как видно из рисунка, температурные изменения комбинационной полосы 2150 см^{-1} оказываются отличными от температурного хода ранее изучавшихся полос основных валентных колебаний воды и их обертонов. От первых полоса 2150 см^{-1} отличается направлением температурного смещения, а от обертонов — как направлением смещения, так и обратным ходом изменения интенсивности. В то же время, как и для полос основных валентных колебаний и их обертонов, так и для полосы 2150 см^{-1} отчетливо наблюдается монотонный характер всех ее температурных зависимостей, без каких-либо даже намеков на скачкообразность. Полоса деформационных колебаний в пределах точности проведенных измерений, в отличие от всех остальных изучавшихся полос, от температуры не зависит. Наблюдаемое нами поведение сложной полосы валентных ОН-колеба-

ний полностью согласуется с результатами ее более ранних исследований (², ³).

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность М. А. Стыриковичу за постановку, обсуждение и постоянный интерес к работе, а также М. С. Чуракову за помощь в проведении эксперимента.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. С. Ландсберг, С. А. Ухолин, ДАН, 16, № 8, 388 (1937). ² E. Fishman, P. Saumagne, J. Phys. Chem., 69, 10, 3671 (1965). ³ E. U. Franck, K. Roth, Discuss. Farad. Soc., 43, 108 (1967). ⁴ W. A. P. Luck, W. Ditter, Zs. Naturforsch., 24b, 5, 482 (1969). ⁵ J. Shiffer, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., 49, 9, 41 (1968). ⁶ H. S. Frank, Discuss. Farad. Soc., 43, 137 and 147 (1967). ⁷ E. Fishman, Appl. Optics, 1, 4, 493 (1962).