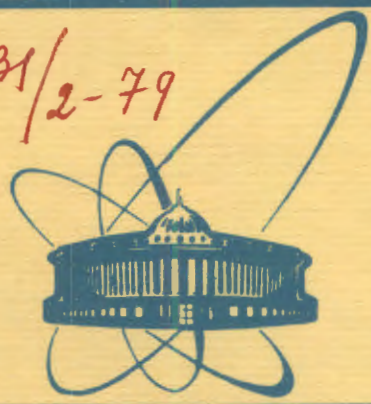


2231/2-79



объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

К-309

11/11-79

P14 - 12236

А.К.Качалкин, Э.В.Крумштейн, А.П.Минкова,
В.И.Петрухин, В.М.Суворов,
Д.Хорват, И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗРУШЕНИЯ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ
МЕТОДОМ ЗАХВАТА π^- -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

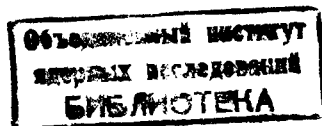
1979

P14 - 12236

А.К.Качалкин, З.В.Крумштейн, А.П.Минкова,
В.И.Петрухин, В.М.Суворов,
Д.Хорват, И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗРУШЕНИЯ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ
МЕТОДОМ ЗАХВАТА π^- -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

Направлено в ЖЭТФ



Качалкин А.К. и др.

P14 - 12236

Изучение температурного разрушения водородных связей в воде методом захвата π^- -мезонов водородом

Измерена вероятность W захвата π^- -мезонов водородом воды в интервале температур $-120... +440^\circ\text{C}$. Экспериментально показано, что при переходе от 0°C к критическому состоянию вероятность W возрастает на 100%, а при температурах ниже нуля и выше критической, вплоть до 440°C , $W = \text{const}$. Эти результаты означают, что при образовании водородных связей в воде электронная плотность в атоме водорода уменьшается. Полученные результаты хорошо согласуются с моделью разрушения водородных связей воды при нагревании, предложенной Хэггисом, Хэстидом и Баченэном.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Kachalkin A.K. et al.

P14 - 12236

Investigation of Temperature Breaking of Hydrogen Bonds in Water by Pion Capture in Hydrogen

The probability W of negative pion capture by hydrogen has been measured for water in the temperature region $-120...+440^\circ\text{C}$. As the experiments show, the probability W increases by 100% when temperature is raised from 0° to critical one and W does not change. These results indicate that the formation of hydrogen bonds leads to substantial decreases in electron density in the hydrogen atoms of water. The experimental results can be well described by the bond-breaking model of water proposed by Haggis, Hasted, and Buchanan.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Одной из важнейших особенностей водорода является его способность к образованию водородных связей. Большой интерес к этому типу химического взаимодействия объясняется его огромной ролью в физических, химических и особенно биологических процессах. Современные представления о природе водородной связи позволяют рассматривать ее как связь донорно-акцепторного типа^{/1/}.

Наиболее изученной системой с водородными связями является вода^{/2/}. Вода занимает одно из первых мест в ряду соединений, в которых водородная связь проявляется наиболее сильно^{/2/}. Например, наличием водородных связей объясняется странная зависимость плотности воды от температуры: при $\rho = 1$ амм. плотность льда меньше, чем плотность воды, причем плотность воды максимальна при 4°C . Считается, что водородные связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ воды разрушаются при нагревании. По модели Бернала и Фаулера^{/3/}, по данным рентгеноструктурного анализа^{/4/} и работы^{/5/} вода, нагретая выше 200°C , теряет свойства ассоциированной жидкости. Однако согласно более новым представлениям, водородные связи воды существуют, хотя и все в меньшей доле случаев, вплоть до критической температуры $374,15^\circ\text{C}$. В 1952 г. Хэггисом, Хэстидом и Баченэном^{/6,7/} была предложена модель температурного разрушения водородных связей воды, с помощью которой удалось объяснить зависимость статической диэлектрической постоянной ϵ_s и теплоты испарения L от температуры. Согласно этой модели, во льду существуют все возможные водородные связи воды, т.е. все атомы водорода реализуют водородную связь; в жидкой воде при 0°C разрушено 9% водородных связей, и доля разрушенных водородных связей f_T увеличивается с увеличением температуры до 100% при критической температуре.

Известно, что образование водородной связи вызывает изменение физико-химических характеристик вещества /температуры кипения, теплоты испарения, инфракрасного спектра колебаний связи и др./. Однако по этим изменениям не удается однозначно судить о характере изменения электронной плотности в атоме водорода, т.е. об изменении ионности связи O-H. Так, например, в работе ^{8/} на основе изучения спектров ЯМР делается вывод об увеличении электронной плотности в атоме водорода при образовании водородной связи O-H ... O, тогда как в работе ^{9/} по спектрам ЯМР установлено уменьшение электронной плотности при образовании водородной связи. По-видимому, химические сдвиги ЯМР могут не находиться в прямой связи с электронным окружением протона. Это видно из того, что химические сдвиги в ряду изоэлектронных молекул CH₄, NH₃, H₂O, HF примерно одинаковы ^{10/} в то время как ионность связи в них различна. Более того, в CH₄ нет водородных связей, а в NH₃, H₂O и HF они есть и роль их растет при движении по этому ряду.

Ранее нами была установлена корреляция между вероятностью захвата π⁻-мезонов химически связанным водородом и физико-химическими величинами /константами диссоциации ^{11/}, индукционными постоянными ^{12/} /, связанными с состоянием электронной оболочки атома водорода. Из этих экспериментов следует, что по изменению вероятности захвата отрицательно заряженных пионов водородом химических соединений можно судить об изменении электронной плотности в атоме водорода /см., например, ^{13/} /.

Настоящая работа имела целью определить зависимость количества водородных связей в воде от температуры по изменению вероятности захвата π⁻-мезонов водородом воды. Измерения выполнены на пучке π⁻-мезонов с энергией 80 МэВ синхроциклотрона ОИЯИ. Захват пионов водородом идентифицировался по реакции ядерной перезарядки:



На опыте измерялись скорости счета пар γ-квантов от реакции /1/ при изменении температуры Т мишени. Мерой изменения вероятности захвата W служила величина

$$P_T = \frac{W_T - W_{25}}{W_{25}} \quad /2/$$

Индексы у величины W обозначают температуру мишени в °С.

В наших первых экспериментах ^{14/} в измерениях при 220 °С вода облучалась пучком пионов в плоских кюветах из нержавеющей стали. В настоящих опытах при температурах выше комнатной использовалась мишень высокого давления, состоящая из трех трубок из нержавеющей стали / h = 250 мм, R_{внут.} = 18 мм, толщина стенок - 2 мм/, установленных вплотную друг к другу в плоскости, перпендикулярной пучку. Нагревание мишени осуществлялось потоком горячего воздуха. Температура контролировалась медь-константановой /Т ≤ 385 °С/ или хромель-алюмелевой /Т > 385 °С/ термопарами и поддерживалась постоянной с точностью ±2-5 °С при помощи терморегулятора на основе контактного милливольтметра.

Остальные измерения были выполнены при атмосферном давлении /p = 1 атм./. Для измерений со льдом при температуре ниже нуля /-10 и -120 °С/ лед в плоской стальной кювете помещался в стеклянный сосуд Дьюара, при -120 °С - над жидким азотом. Измерения со льдом при 0 °С и водой при 0 °С и 4 °С проводились в стеклянном сосуде Дьюара; при этом погрешность определения температуры составляла < 0,1 °С.

Результаты измерений, выполненных со льдом при температурах -120, -10 и 0 °С и водой при температурах 4, 25, 220, 300, 385, 410 и 440 °С, приведены в таблице и на рисунке. В таблице указаны также значения эффективных тормозных толщин мишеней Δ в единицах г/см² углерода, полученные методом интерполяции экспериментальных данных ^{15/}, и значения f_T из работы ^{6/}.

Корректность процедуры определения числа остановок пионов в мишенях различной тормозной толщины проверялась на мишенях из LiH, тормозная толщина которых изменялась от 0,9 до 5,4 г/см².

Из таблицы и рисунка видно, что вероятность захвата W не зависит от температуры для льда, увеличивается с ростом температуры воды до критической и при дальнейшем повышении температуры остается постоянной. При этом не наблюдается заметных изменений при фазовом переходе лед-жидкость и при 4 °С, т.е. температуре, соответствующей максимальной плотно-

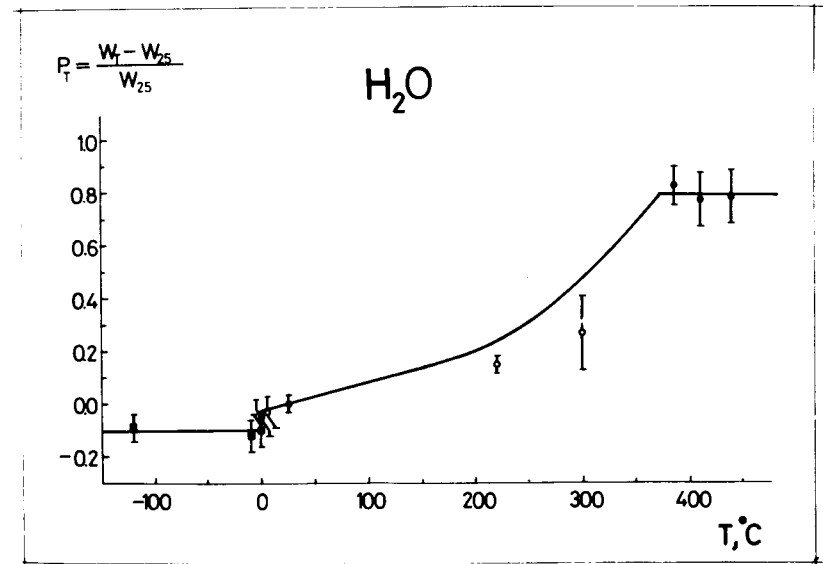
Таблица

T ^o C	Фаза	$\Delta, \text{г/см}^{-2}$	$\rho_T = \frac{W_T - W_{25}}{W_{25}}$	$\langle \rho_T \rangle$	$W_T \cdot 10^3$	$\frac{f_T}{f_{25}}$
-120	лед Ih	3,7	-0,09 \pm 0,05	-0,10 \pm 0,04	3,5 \pm 0,2	0
-10	"	4,0	-0,12 \pm 0,06			
0	"	5,4	-0,10 \pm 0,06			
0	жидк.	6,2	-0,05 \pm 0,07	-0,04 \pm 0,05	3,7 \pm 0,3	0,09
4	"	6,2	-0,03 \pm 0,06			
25	"	1,7...6,2	0 \pm 0,03	0,00 \pm 0,03	3,9 \pm 0,1	0,11
220/14	"	1,4 и 3,8	0,16 \pm 0,03	0,15 \pm 0,03	4,5 \pm 0,2	0,38
220	"	3,0	0,13 \pm 0,04			
300	"	2,6	0,27 \pm 0,14	0,27 \pm 0,14	5,0 \pm 0,7	0,62
385	сверхкр.	0,9 и 1,1	0,83 \pm 0,07	0,81 \pm 0,05	7,1 \pm 0,3	1,00
410	"	0,9	0,78 \pm 0,10			
440	"	0,9	0,79 \pm 0,10			

сти. Единственным объяснением наблюдаемого эффекта может быть разрушение водородных связей O-H...O при повышении температуры. Его нельзя объяснить ни фазовыми переходами лед-жидкость и жидкость-пар, ни изменением плотности вещества мишени. В аналогичных экспериментах с этаном /в котором, как известно, нет водородных связей/ переход газ-жидкость и изменение плотности в 110 раз не влияли на величину вероятности захвата /16/.

Согласно модели Хэггиса /6,7/, при температуре T атом водорода в молекуле воды с вероятностью f_T находится вне водородной связи и с вероятностью (1-f_T) образует водородную связь. В этом предположении вероятность захвата пионов при температуре T может быть записана в виде:

$$W_T = W_0 f_T + W_1 (1 - f_T) \quad /3/$$



Точки - экспериментальные значения величины P_T, относительного изменения вероятности W при изменении температуры от 25^oC до T. ■ - фаза лед Ih; o - жидкая вода и • - сверхкритическая жидкость. Кривая получена по формуле /4/ при q = 2,0 \pm 0,1.

где W₀ и W₁ - вероятности захвата пионов атомами водорода, находящимися вне и в водородной связи, соответственно. Комбинируя уравнения /2/ и /3/, можно получить:

$$P_T = \frac{f_T - f_{25}}{f_{25} + \frac{1}{q - 1}} \quad /4/$$

где q = W₀/W₁. По предположениям Хэггиса и др. для льда f_{T<0} = 0, т.е. W₁ = W_{T<0} и для сверхкритической воды f_{T>T_c} = 1, т.е. W₀ = W_{T>T_c}, так что для параметра q получим

$$q = \frac{W_0}{W_1} = 2,0 \pm 0,1 \quad /5/$$

Как видно из рисунка, кривая, проведенная по формуле /4/, при q = 2,0 \pm 0,1 хорошо согласуется с нашими данными.

Таким образом, водород "свободных" молекул воды захватывает пионы вдвое эффективнее, чем водород молекул, ассоциированных за счет водородных связей. Полученный нами результат находится в качественном соответствии с квантово-механическими расчетами, выполненными в последние годы^{17/}. Согласно последним, на атоме водорода молекул воды, вступающих в водородную связь с образованием димера (H₂O)₂, уменьшение электронной плотности составляет /O,03-O,04/e.

Как уже упоминалось выше, выводы о направлении перераспределения электронной плотности связи O-H, происходящего при образовании водородной связи, достаточно противоречивы. Объяснение этому заключается, по-видимому, в отсутствии адекватных экспериментальных методов, позволяющих проследить за изменением электронной плотности в атоме водорода, входящем в состав сложной молекулы. Традиционные методы имеют низкую чувствительность к электронной плотности в атоме водорода, которая составляет малую часть от всех электронов сложной молекулы. В то же время пион избирательно чувствителен только к той части электронной плотности молекулы, которая связана с атомами водорода, что резко увеличивает чувствительность нашего метода.

Мы признательны А.В.Желамкову и Н.Н.Хованскому за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Перепелкина Т.И. *Успехи химии*, 1976, 45, с.1568.
2. Franks F., ed., *Water. A Comprehensive Treatise. Plenum, New York*, 1973, vol. 1.
3. Bernal J.D., Fowler R.H. *J.Chem.Phys.*, 1933, 1, p.515.
4. Narten A.H., Levy H.A. In: *Ref. 2*, p.311.
5. Todheide K. In: *Ref. 2*, p.463.
6. Haggis G.H., Hasted J.V., Buchanan T.J. *J.Chem.Phys.*, 1952, 20, p.1452.
7. Hasted J.V. In: *Ref. 2*, p.255.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*. "Мир", М., 1968, т.1, с.506.
9. Glasel J.A. In: *Ref. 2*, p.216.

10. Schneider W.D., Bernstein H.J., Pople J.A. *J.Chem. Phys.*, 1958, 28, p.601.
11. Крумштейн З.В. и др. ОИЯИ, P12-5224, Дубна, 1970. Гольданский В.И. и др. *ДАН СССР*, 1974, 214, с.1337.
12. Вильгельмова Л. и др. *ЖЭТФ*, 1973, 65, с.24. Гольданский В.И. и др. *ДАН СССР*, 1974, 214, с.1105.
13. Кост М.Е. и др. *ЖНХ*, 1976, 21, с.1444.
14. Качалкин А.К. и др. ОИЯИ, P15-10018, Дубна, 1976.
15. Хорват Д. ОИЯИ, P10-12229, Дубна, 1979.
16. Петрухин В.И., Прокошкин Ю.Д. *ДАН СССР*, 1965, 160, с.71.
17. Schuster P. In: *The Hydrogen Bond. Eds. P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy. North-Holland, Amsterdam*, 1976, v.1, p.25.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 февраля 1979 года.