

e
f

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

5178 / 2-81

19 / X-81

P14-81-534

А.В.Банников, В.А.Васильев, А.К.Качалкин,
Б.Леваи, В.И.Петрухин, И.И.Страковский,
Д.Хорват, И.А.Ютландов

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

Направлено в журнал "Chemical Physics Letters"

1981

1. ВВЕДЕНИЕ

Водородные связи широко распространены в природе. Огромная роль, которую они играют в неживой и, особенно, в живой материи, объясняет растущий к ним интерес^{/1/}. Водородная связь, или Н-связь, возникает тогда, когда атом водорода, ковалентно связанный с атомом Z, вступает во взаимодействие с другим атомом Z' той же самой или другой молекулы Z-H...Z'. Если Z и Z' принадлежат различным молекулам, возникает межмолекулярная водородная связь, которая приводит к ассоциированию молекул.

Водородная связь имеет донорно-акцепторный характер^{/2,3/}. В качестве донора протонов могут выступать функциональные группы -ОН, -СООН, -NH₂ и др., а также HF; в качестве акцептора протонов - атомы с высокой электроотрицательностью, имеющие по крайней мере одну неподеленную пару электронов /например, O, N, F /. Образование Н-связи приводит к изменению физико-химических свойств системы.

Ранее было показано, что захват отрицательно заряженных пионов связанным водородом является уникальным методом исследования состояния водорода в веществе.

Вероятность W, с которой π^- -мезон, остановленный в водородсодержащем веществе, захватывается протоном, тесно связана с особенностями химической связи водорода, в частности, с ее ковалентностью^{/4/}. Эта связь подтверждена многочисленными измерениями W для различных групп водородсодержащих соединений: оксикислот^{/5/}, органических соединений^{/6/}, гидридов металлов^{7/} и аквакомплексов^{/8/} /см. последние обзоры^{/9,10/} /.

В недавней работе^{/11/} была измерена вероятность захвата π^- -мезонов водородом воды в зависимости от температуры. Экспериментальные результаты были интерпретированы в терминах структурной модели воды, предложенной Хеггисом и др.^{/12/} /модель пренебрегает возможными деформациями водородных связей, а допускает только их полный разрыв - "bond-breaking" модель/. При этом было показано, что вероятность захвата π^- -мезонов водородом, входящим в Н-связь воды Н-О...Н, вдвое меньше, чем водородом свободных молекул воды. В рамках представлений модели больших мезомолекул^{/4/} этот эффект означает, что образование водородной связи в воде сопровождается существенным уменьшением ковалентности связи О-Н.

Целью настоящей работы было исследовать влияние температуры на образование водородных связей в аммиаке, используя метод захвата π^- -мезонов водородом. Структура чистого аммиака исследована значительно меньше, чем структура воды. В молекуле аммиака три атома водорода приходится только на одну неподделенную пару электронов /у атома азота/ ^{13/}.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены на пионном пучке /с импульсом 140 МэВ/с/ синхроциклотрона Ленинградского института ядерной физики. Захват пионов водородом идентифицировался по двум γ -квантам, возникающим в зарядово-обменной ядерной реакции



Детектирование γ -квантов осуществлялось с помощью черенковских счетчиков полного поглощения ^{10,14/} Аммиачная мишень состояла, как и в экспериментах с водой ^{11/}, из трех запаянных трубок из нержавеющей стали /рассчитанных на давление до 300 атм/ длиной 400 мм, диаметром 38 мм и толщиной стенки 2 мм. Каждая из них содержала 207 г аммиака квалификации "чда". В первой серии измерений мишень нагревалась потоком горячего воздуха, во второй - охлаждалась парами жидкого азота. Температура мишени контролировалась двумя медь-константановыми термопарами. Геометрия измерений оставалась неизменной в обеих сериях, за исключением толщины мишени, изменения которой учитывались при обработке данных ^{15/}. Стабильность пучка пионов и работы аппаратуры регулярно контролировалась с помощью стандартной мишени LiH.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

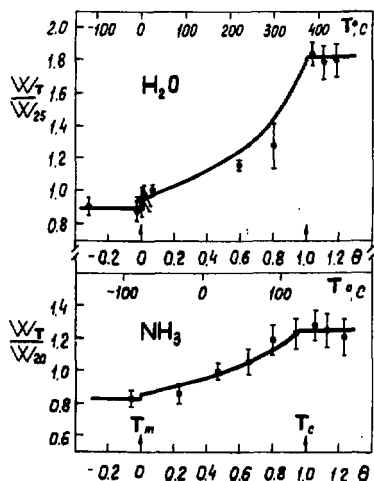
Экспериментальные результаты представлены в табл.1 и на рисунке. Температурная зависимость вероятности захвата пионов водородом аммиака качественно подобна аналогичной зависимости, наблюдавшейся для воды. В обоих случаях вероятность захвата W_T постоянна при температурах ниже точки плавления T_m , в жидкой фазе W_T увеличивается с ростом температуры вплоть до критической (T_c) и в сверхкритической области W_T не зависит от температуры. Отношение значения W_T в сверхкритической области к его значению в твердой фазе дает в случае аммиака:

$$Q_{NH_3} = \frac{W_{T > T_c}}{W_{T < T_m}} = 1,51 \pm 0,12. \quad /2/$$

Таблица 1

Зависимость W_T аммиака от температуры и значения параметра f_T , рассчитанные по уравнению /4/

T °C	Фаза	$W_T/W_{T=20}$	$\langle W_T/W_{T=20} \rangle$	f_T
-90	тврд.	0,83±0,05		0,00
-30	жидк.	0,86±0,06		0,19
+20	"	1,00±0,05		0,36
+60	"	1,06±0,08		0,56
+90	"	1,19±0,09		0,72
+120	"	1,23±0,09		0,97
+144	сверхкрит.	1,28±0,09	1,25±0,06	1,00
+160	"	1,25±0,10		
+180	"	1,21±0,11		



◀ Относительная вероятность захвата пионов водородом воды и аммиака как функция "нормализованной" температуры $\theta = (T - T_m) / (T_c - T_m)$, где T , T_m и T_c - температуры измерения, плавления и критическая, соответственно. Сплошные кривые проведены по уравнению /5/.

В то же время для воды ^{/11/}:

$$Q_{H_2O} = 2,0 \pm 0,1.$$

Заключение о том, что наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является разрушение Н-связей в аммиаке, основано на следующих фактах. Вероятности захвата пионов в гидриде палладия PdH_{0,67} при температурах -190 °C и +20 °C и в гидриде титана TiH_{1,85} при температурах +20 °C и +150 °C оказались одинаковыми с точностью до 10%-й ошибки ^{/16/}. Иными словами, W_T , вообще говоря, для веществ, не содержащих Н-связей, не зависит от температуры. Измерения W_T для жидкого и газообразного этана в интервале плотностей от 0,003 до 0,39 г/см³ показали, что вероятность захвата пионов водородом не зависит от плотности мишени и фазового состояния ^{/17/}.

Поскольку не существует структурной модели жидкого аммиака, для интерпретации экспериментальных данных использовалась "bond-breaking" модель^{/12/}, предложенная для структуры жидкой воды. Согласно этой модели, структура воды характеризуется параметром f_T , представляющим собой долю разрушенных Н-связей при температуре Т. Предполагается, что во льду все атомы водорода участвуют в Н-связи, т.е. $f_{T < T_m} = 0$. В жидкой воде при температуре плавления $f_{T_m} = 0,09$. С ростом температуры f_T увеличивается, и при критической температуре достигает значения $f_{T \geq T_c} = 1$. Таким образом, введенная нами величина Q имеет смысл:

$$Q = \frac{W / \text{нет Н-связей/}}{W / \text{есть все возможные Н-связи/}}, \quad Q > 1.$$

В рамках этой модели вероятность захвата W_T может быть представлена в виде суммы вкладов от атомов водорода, включенных в Н-связь (W_{in}) и находящихся вне ее (W_{out}):

$$W_T = W_{in} (1 - f_T) + W_{out} \cdot f_T. \quad /3/$$

Величина f_T связана со скрытой теплотой испарения L_T уравнением Полинга^{/12/}:

$$L_T = E_W + \alpha \cdot \Delta H (1 - f_T), \quad /4/$$

где E_W - энергия вандерваальсова взаимодействия, ΔH - энергия Н-связи, α - число неподеленных пар электронов в атоме Z.

Подставив значение f_T из уравнения /4/ в уравнение /3/, получаем выражение для W_T :

$$W_T = W_{out} - \frac{W_{out} - W_{in}}{\alpha \cdot \Delta H} (L_T - E_W). \quad /5/$$

Принимая $\alpha = 2$ и 1 , $\Delta H = 4,5$ и $4,0$ ккал/моль для воды и аммиака, соответственно^{/18/}, литературные значения для L_T ^{/19,20/} и наши значения W_T , находим величины E_W для воды и аммиака, наилучшим образом удовлетворяющие уравнению /5/:

$$E_{H_2O} = 2,3 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}; \quad E_{NH_3} = 2,3 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}.$$

Полученные значения согласуются с оценками Хеггиса и др.^{/12/} для воды - 2,5 ккал/моль и Полинга^{/21/} для аммиака - 2,6 ккал/моль

Уравнение /5/ хорошо описывает экспериментально найденные температурные зависимости W как для воды, так и для аммиака. Кривые на рисунке проведены по уравнению /5/ с использованием оптимизированных значений E_W . Согласие расчетной кривой с экспериментальными данными показывает, что "bond-breaking" модель Хеггиса и др.^{/12/} хорошо описывает физические свойства жидко-

Таблица 2

Сравнение некоторых свойств воды и аммиака

Свойство	H ₂ O	NH ₃	Литерат.
Энергия Н-связи, ккал/моль	4,5	4,0	18
Общий сдвиг заряда в димере, e	0,0391	0,0341	22
Перенос заряда в димере, e	0,0064	0,0036	22
Расстояния O...O и N...N в димерах, Å	3,00	3,49	22
Потенциал ионизации неподеленной пары, эВ	12,61	10,16	23
Q /см. текст/	2,0	1,5*	11

* Настоящая работа.

стей, ассоциированных за счет водородных связей. И это несмотря на то, что модель является заведомо упрощенной: она, как упоминалось выше, не учитывает возможности существования возмущенных водородных связей - растянутых, изогнутых и т.д.

На основе полученных результатов можно дать оценку доли разрушенных водородных связей в аммиаке при различных температурах. Значения величины f_T , рассчитанные по уравнению /4/, приведены в табл. 1.

Образование Н-связи приводит к перераспределению и сдвигу заряда в молекуле. Следствием этого является уменьшение электронной плотности в атоме водорода и уменьшение ковалентности связей O-H и N-H. Степень этих изменений, а также энергия Н-связи и расстояние между тяжелыми атомами, участвующими в ее образовании (O...O, N...N), определяются, в основном, природой тяжелых атомов и, в первую очередь, их электроотрицательностями. Теоретические расчеты^{/22/} показали, что в случае образования димеров эти изменения для воды больше, чем для аммиака /см. табл. 2/. Легко видеть, что наши значения величин Q /т.е. степени влияния температуры на вероятность захвата пионов водородом и аммиака/ показывают качественно аналогичную тенденцию. Таким образом, полученные результаты еще раз демонстрируют сильную корреляцию между вероятностью захвата пионов водородом и электронной плотностью в нем.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность С.П.Круглову за содействие при выполнении этой работы, А.Минковой и М.Перес за техническую помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franks F. Ed. Water. A Comprehensive Treatise. Plenum Press, New York-London, 1973, vol.1.
2. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Перепелкова Т.И. "Успехи химии", 1976, 45, с.1568.
3. Schuster P. In: The Hydrogen Bond (Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. eds.). North-Holland, Amsterdam, 1976, vol.1, p.26.
4. Герштейн С.С. и др. УФН, 1969, 97, с.3.
5. Крумштейн З.В. и др. ОИЯИ, P12-5224, Дубна, 1970.
6. Вильгельмова Л. и др. ЖЭТФ, 1973, 65, с.24.
7. Кост М.Е. и др. ЖНХ, 1976, 21, с.1444.
8. Дежи И. и др. "Химия высоких энергий", 1980, 14, с.185.
9. Levay B. Atomic Energy Rev., 1979, 14, p.413.
10. Horvath D. Radiochim. Acta, 1981, vol.28, No.4, p.241; JINR, E14-12824, Dubna, 1979.
11. Качалкин А.К. и др. ЖЭТФ, 1979, 77, с.26.
12. Haggis G.H., Hasted J.B., Buchanan T.J. J.Chem.Phys., 1952, 20, p.1452.
13. Olsson J., Jonsson P.-G. In: The Hydrogen Bond. (Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. eds.). North-Holland, Amsterdam, 1976, vol.3, p.393.
14. Петрухин В.И. В кн.: Труды 4-й международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, 1971. ОИЯИ, Д1-6349, Дубна, 1971, с.431.
15. Хорват Д. ОИЯИ, 10-12229, Дубна, 1979.
16. Качалкин А.К. и др. ЖЭТФ, 1977, 73, с.1675.
17. Петрухин В.И., Прокошкин Ю.Д. ДАН СССР, 1965, 160, с.71.
18. Pimental G.C., McClellan A.L. In: The Hydrogen Bond. L.Pauling, ed. San Francisco and London, 1960.
19. Справочник химика. "Химия", М.-Л., 1966, т.1, с.876.
20. Вольяк Л.Д. ЖФХ, 1956, 30, с.2244.
21. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960, p.476.
22. Kollman P.A., Allen L.C. J.Am.Chem.Soc., 1971, 93, p.4991.
23. Al-Joborly M.J., Turner D.W. J.Chem.Soc., 1964, p.4434.