

Н.А. Зверева¹, Ш.Ш. Набиев², А.И. Надеждинский³, Ю.Н. Пономарев⁴,
Д.Б. Ставровский³, С.М. Чернин³, Т.А. Шубенкина³

ИК-спектры фтористого водорода и его ассоциатов с водой в условиях реальной атмосферы

¹ Томский государственный университет

² РИЦ «Курчатовский институт»,

³ Центр естественно-научных исследований ИОФ РАН, г. Москва

⁴ Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 4.12.2001 г.

Зарегистрированы ИК-спектры смеси HF и H₂O на Фурье-спектрометре VECTOR-22 в спектральном диапазоне 700–4000 см⁻¹. Анализ полученных спектроскопических данных указывает на ряд характерных особенностей в полученных спектрах, наблюдается большее число полос по сравнению с известными литературными данными. На основании ab initio квантово-химических расчетов выполнена предварительная идентификация экспериментальных колебательных частот. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что в условиях реальной атмосферы происходит образование комплексов HF с водой различного состава.

Решение задач оперативного контроля за газовыми и аэрозольными выбросами на предприятиях химической, радиохимической, металлургической промышленности требует получения достоверных сведений о концентрации и молекулярном составе выбросов в реальном масштабе времени. На сегодняшний день наиболее перспективными для этой цели являются методы дистанционного лазерного зондирования. Для успешной реализации этих методов нужна детальная информация о спектрах поглощения и излучения молекулярных компонентов выброса и их взаимодействия с парами воды и другими атмосферными газами [1–3]. В результате таких взаимодействий возможно образование молекулярных комплексов с энергией от нескольких десятков калорий до нескольких килокалорий [4]. Оптическая активность подобных донорно-акцепторных или H-связанных комплексов может быть достаточно велика, что, как следствие, может являться причиной дополнительных радиационных потерь в атмосфере индустриальных районов и вариаций потоков солнечной радиации. Газофазные комплексы с участием молекул воды, как правило, характеризуются несколькими видами движений большой амплитуды (ДБА) [5]. Это, в свою очередь, приводит к трансформации колебательных спектров составляющих их компонентов (спектральный сдвиг относительно свободных молекул может достигать нескольких десятков, а то и сотен см⁻¹) и появлению новых полос, отвечающих межмолекулярным колебаниям [4], в атмосфере с использованием техники дистанционного лазерного зондирования. Целью настоящей работы является исследование ИК-

спектров HF и комплексов (H₂O)_n(HF)_m в условиях, близких к атмосферным.

Эксперимент

ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре VECTOR-22 (фирма Bruker) в спектральном диапазоне 700–4000 см⁻¹ (разрешение 0,5 см⁻¹). Многоходовая кювета с длиной оптического пути 4 м заполнялась смесью газообразного HF с атмосферным воздухом при комнатной температуре. Концентрация HF составляла 1·10¹⁷ см⁻³, а концентрация паров воды 1,3·10¹⁷ см⁻³. При обработке зарегистрированных спектров из исходного спектра вычитался спектр поглощения паров воды в атмосферном воздухе, полученный аналогичным образом на той же экспериментальной установке.

Расчеты ИК-полос (H₂O)_n(HF)_m комплексов

Расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и гармонических частот комплексов (HF)_n(H₂O)_m проводились методом Хартри–Фока–Рутана (ХФР) с помощью пакета программ MONSTERGAUSS [11] и GAUSSIAN 98 [12], адаптированных для персональных компьютеров на базе процессора Pentium. Использовался валентно-двухэкспонентный базис Попла 6-31G**, включающий внешние поляризационные *d*- и *p*-функции на атомах F, O и H соответственно. В табл. 1 представлены колебательные частоты гетеродимера H₂O...HF, где для проведения сравнительного

Колебательные частоты, см⁻¹, гетеродимера Н₂О...НF

ХФР/6-31G**	МП2/6-31G**	ХФР/6-31++ G**	МП2/6-31++ G**	ХФР/aug-cc-pVDZ	МП2/aug-cc-pVDZ	Эксперимент [6]	Отнесение
4258	4012	4261	3991	4231	3919	3756	$\nu_{as}(\text{OH})$
4270	3908	4209	3728	4172	3664	3608±2	$\nu(\text{H}_b\text{F})$
4142	3869	4142	3854	4124	3792	3657	$\nu_s(\text{OH})$
1765	1675	1745	1641	1746	1626	1595	$\delta(\text{HOH})$
760	821	795	886	775	852	666±30	$\delta_o(\text{OH}_b\text{F})$
626	702	648	731	661	733	696±30	$\delta_i(\text{OH}_b\text{F})$
236	269	217	222	216	236	180±30	$\nu(\text{O} \dots \text{H}_b\text{F})$
206	208	224	276	230	268	145±50	$\delta_o(\text{HOH}_b)$
194	212	162	281	186	280	170±50	$\delta_i(\text{HOH}_b)$

анализа полученных результатов, наряду с экспериментальными данными, приводятся соответствующие данные более точных расчетов, учитывающих эффекты электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плессета (МП).

Как видно из данных табл.1, частичный учет эффектов электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера–Плессета до второго порядка включительно (МП2) понижает значения частот внутримолекулярных нормальных колебаний и улучшает согласие с экспериментальными данными. Однако для межмолекулярных мод колебаний наименьшее отклонение от экспериментальных частот дает расчет с использованием базиса 6-31G** и метода Хартри–Фока–Рутана. Рассчитанные гармонические частоты ω_i могут существенно отличаться от экспериментально наблюдаемых частот ν_i фундаментальных колебательных переходов. Причина расхождений может быть связана со значительными вкладами ангармонических поправок в величины ν_i при описании колебательных спектров комплексов с Н-связями.

В работе [13] была построена и обоснована эффективная модель, позволяющая достаточно точно и просто учитывать вклад ангармонических поправок в частоты ν_i валентных колебаний мономера Y при образовании им в атмосферных условиях комплекса Н₂О...Y с квазилинейной водородной связью. В данной работе коррекция значений колебательных частот комплексов с нелинейной водородной связью проведена с использованием линейной калибровочной функции:

$$\nu_{\text{кор}} = b\omega_{\text{расч}} + a, \quad (1)$$

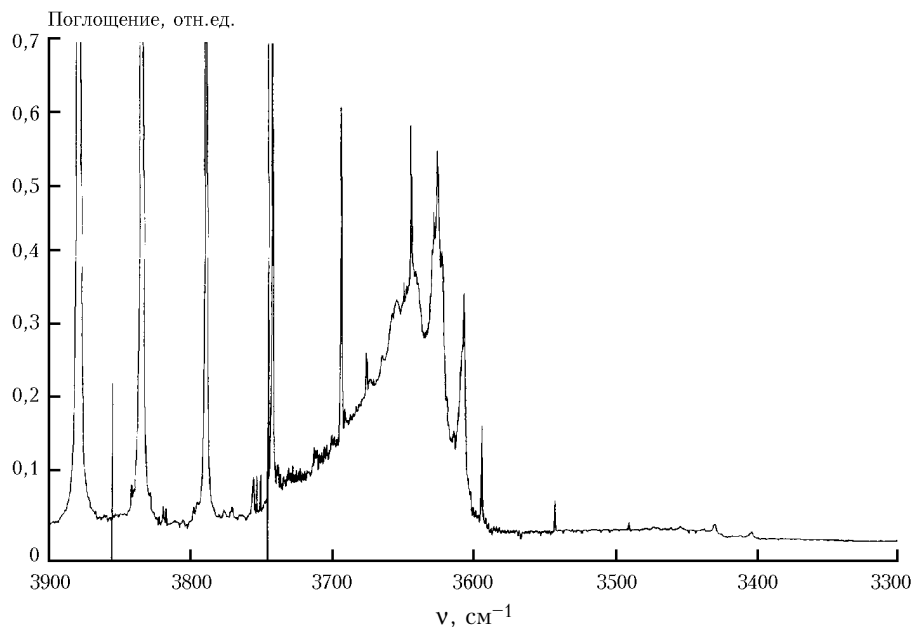
где $\omega_{\text{расч}}$ – вычисленные ab initio значения гармонических колебательных частот; $\nu_{\text{кор}}$ – скорректированные значения колебательных частот; a и b – калибровочные коэффициенты, которые находятся по методу наименьших квадратов сравнением экспериментальных [6] и рассчитанных данных для комплекса Н₂О...НF. Определенные коэффициенты b и a оказались равными 0,84 и 108 см⁻¹ соответственно, а коэффициент корреляции между экспериментальными и рассчитанными частотами составил 0,998. При этом величина среднего абсолютного отклонения $\nu_{\text{расч}}$ от $\nu_{\text{эксп}}$ составила 58 см⁻¹.

Обсуждение результатов

Впервые существование комплекса Н₂О...НF в газовой фазе в равновесных условиях при температуре 315 К было установлено экспериментально методом традиционной ИК-спектроскопии [6]. По мнению автора [6], на образование комплекса указывали три полосы, одна из которых соответствует валентным колебаниям молекулы НF, другая – деформационным колебаниям воды, а третья – двум деформационным колебаниям собственно водородной связи. Определенная из спектроскопических данных энергия образования комплекса с учетом нулевых колебаний оказалась равной –7 ккал·моль⁻¹. Исследование вращательного спектра этого комплекса было проведено в [7, 8]. В работе [8] в равновесных условиях в газовой фазе были измерены интенсивности вращательных переходов в основном состоянии молекул Н₂О, НF и комплекса Н₂О...НF и рассчитаны константа равновесия образования комплекса и энергия образования с учетом нулевых колебаний, равная –10,2 ккал·моль⁻¹.

Фрагмент ИК-спектра смеси НF с воздухом в области 3300–3900 см⁻¹ представлен на рисунке. Значения экспериментальных и рассчитанных (с учетом систематической ошибки расчета) колебательных частот для комплексов НF с Н₂О и их предварительная идентификация приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения даны значения экспериментальных колебательных частот для комплекса НF...Н₂О, полученных в работе [6].

Анализ полученных спектроскопических данных (см. табл. 2) указывает на ряд характерных особенностей в полученных нами спектрах. Так, наблюдается большее число полос по сравнению с известными литературными данными [6]. В области 3600–3750 см⁻¹ обнаружены 4 новые полосы, в то время как в работе [6] наблюдались лишь две. В области деформационных колебаний воды (1550–1650 см⁻¹) наблюдаются три разрешенные спектральных полосы, при этом автор работы [6] обнаружил лишь одну. Кроме того, в зарегистрированных нами ИК-спектрах обнаружены не наблюдавшиеся ранее полосы в диапазоне 3400–3450 см⁻¹. В окрестностях 3700 и 3600 см⁻¹ наблюдаются структуры, которые могут быть связаны с вращением одного из фрагментов ассоциатов.



ИК-спектр поглощения смеси HF с воздухом в области 3300–3900 см⁻¹

Таблица 2
Значения экспериментальных ($\nu_{\text{эксп}}$) и рассчитанных ($\nu_{\text{теор}}$) колебательных частот для комплексов $(\text{HF})_m \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ и их предварительное отнесение

$\nu_{\text{эксп}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}$ [1], см ⁻¹	$\nu_{\text{теор}}$, см ⁻¹	Предварительное отнесение
3726 сл	3756	3740 3720 3740, 3750	HF...H ₂ O, (HF) ₂ ...H ₂ O (HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂ , (HF) ₃ ... (H ₂ O) ₃
3676 пл		3670 3690	(HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂ (HF) ₂ ...H ₂ O
3665 пл		3670	(HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂
3655 пл	3657	3650	HF...H ₂ O
3643 ср		3645, 3635	(HF) ₂ ...H ₂ O
3625 с		3623	HF... (H ₂ O) ₂
3607 с	3608	3610	HF...H ₂ O, (HF) ₂ ...H ₂ O
3471 пл		3534	(HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂
3453 сл		3527	(HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂
3429 сл		3430	(HF) ₂ ...H ₂ O
3403 сл		3425	HF... (H ₂ O) ₂
1620 пл	≈ 1600	1622, 1628	(HF) ₃ ... (H ₂ O) ₃ ,
1612 ср		1607, 1610	HF... (H ₂ O) ₂
1594 пл		1601, 1600	(HF) ₂ ...H ₂ O, (HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂
		1595	(HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂
		1590	(HF) ₂ ... (H ₂ O) ₂
		1591	HF...H ₂ O, (HF) ₂ ...H ₂ O

Примечание. с – сильная, ср – средняя, сл – слабая полоса; пл – плечо.

Из данных табл. 2 следует, что полосы в области 3750–3600 см⁻¹ можно предварительно отнести к валентным колебаниям HF и H₂O в составе комплексов типа HF...H₂O (1:1), (HF)₂...H₂O (2:1), HF... (H₂O)₂ (1:2), (HF)₂... (H₂O)₂ (2:2), (HF)₃... (H₂O)₃ (3:3). При этом комплекс состава 1:1 в газовой фазе экспериментально наблюдался в [6], комплексы состава 1:2 и 2:1 наблюдались лишь в условиях низкотемпературной матричной изоляции [9], а энергия, структура

и колебательные спектры комплексов HF с H₂O вплоть до состава 3:3 были рассчитаны в работе [10]. Полосы в области 1650–1550 см⁻¹ можно предварительно отнести к деформационным колебаниям H₂O в комплексах упомянутого выше состава. Что касается полос в диапазоне 3400–3450 см⁻¹, то согласно квантово-химическим расчетам их можно отнести к колебанию HF в комплексах состава 1:2, 2:1 и 2:2.

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что в условиях реальной атмосферы происходит образование комплексов HF с водой различного состава. Более строгое отнесение полос в ИК-спектрах комплексов, по-видимому, возможно лишь после регистрации спектров с более высоким разрешением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-05-64919).

1. *Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Спектроскопические аспекты дистанционного лазерного контроля аварийных выбросов на объектах ядерного топливного цикла // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274–1280.
2. *Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N.* Spectrochemical aspects of remote laser monitoring of radioactive discharges in the atmosphere // Abstr. of the NATO Adv. Research Workshop Spectroscopy From Space. Bratislava. 2000. P. 55.
3. *Nabiev Sh.Sh., Sennikov P.G., Ponomarev Yu.N.* Structural peculiarities and vibrational spectra of gas phase complexes in atmosphere // Abstr. V-th Colloq. «Atmospheric Spectroscopy Applications». Reims, France, 1999. P. CP2.
4. *Набиев Ш.Ш., Сеников П.Г.* Молекулярные комплексы воды с атмосферными газами // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 3. С. 189.
5. *Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П.* Эффекты структурной нежесткости в молекулярных системах // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1415–1441.

6. *Thomas R.K.* Hydrogen bonding in the vapour phase between water and hydrogen fluoride: the infrared spectrum of the 1:1 complex // *Proc. Roy. Soc. London. A.* 1975. V. 344. P. 579–592.
7. *Legon A.C., Willoughby L.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 92. P. 333.
8. *Legon A.C., Millen J., Adebayo S.L.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. V. 87. P. 443.
9. *Andrews L., Johnson G.L.* FTIR spectra of water-hydrogen fluoride complexes in solid argon. Evidence for investigation doubling in the HF libration modes of H₂O–HF // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 3670–3676.
10. *Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N.* Methodical peculiarities of structural, energy and spectral parameters calculations of non-rigid intermolecular complexes in atmosphere // *Abstr. of VIII Joint Intern. Symp. Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics.* Irkutsk, 2001. P. 94.
11. *Peterson M. and Poirer R.* MONSTERGAUSS-90. University of Toronto and Memorial University of Newfoundland, St. John's Newfoundland, 1990.
12. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A.* Gaussian 98. Revision A.3. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1998.
13. *Sukhanov L.P., Zheleznyakov V.V., Zakamskaya N.L., and Nabiev Sh.Sh.* Ab initio dynamical models weakly bonded complexes in atmosphere // *Proc. SPIE.* 2000. V. 4341. P. 12–17.

N.A. Zvereva, Sh.Sh. Nabiev, A.I. Nadezhdinskii, Yu.N. Ponomarev, D.B. Stavrovskii, S.M. Chernin, and T.A. Shubenkina. **IR spectra of HF and its complexes with water under real atmospheric conditions.**

We have recorded IR spectra of H₂O–HF mixture in the spectral range of 700–4000 cm⁻¹ using the VECTOR-22 Fourier-spectrometer. Our analysis of the obtained spectroscopic data points to a series of peculiarities in the spectra, in particular, to a greater quantity of bands as compared to the literature data. Based on *ab initio* quantum-chemical calculations, we have conducted the tentative identification of the experimental vibrational frequencies. Our experiments show that under real atmospheric conditions, the H₂O–HF complexes of various compositions are formed.