Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 9, с. 595 – 597 © 2019 г. 10 мая

Аномальное уширение линий CF_4. Наблюдение гидратов тетрафторида углерода?

В. И. Сердюков[+], *Л. Н. Синица*[+*1)], *А. А. Луговской*[+]

[+]*Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева, Сибирское отделение РАН, 634021 Томск, Россия*

[*]*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

Поступила в редакцию 28 февраля 2019 г.
После переработки 25 марта 2019 г.
Принята к публикации 26 марта 2019 г.

Проведены спектроскопические исследования чистого тетрафторида углерода, а также CF_4 в присутствии водяного пара. Исследования выявили изменения спектра поглощения полосы 1280 $см^{-1}$, указывающие на образование новых молекул – гидратов CF_4–H_2O, связи внутри которых не имеют химическую природу. Данные образования могут ускорить вывод тетрафторида углерода из атмосферы с осадками в виде дождя или снега.

DOI: 10.1134/S0370274X19090042

Тетрафторид углерода является одним из важнейших парниковых газов (фреон-14), определяющих климат Земли. К нему приковано пристальное внимание исследователей в связи с его высокой стабильностью и трудностью вывода из атмосферы [1].

В нашей работе измерения спектра поглощения молекулы CF_4 в диапазоне 1240–1290 $см^{-1}$ проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M с однопроходной низкотемпературной кюветой длиной 220 см со стабилизацией температуры, описанной в [2]. В качестве источника излучения применялся глобар MIR (*Middle infra red*), светоделитель интерферометра выполнен из CaF_2, в качестве фотоприемника использовался охлаждаемый жидким азотом детектор MCT (*Mercury cadmium telluride* – теллурид ртути-кадмия). Измерения давления напускаемых паров выполнялись с помощью датчика АИР-20М с погрешностью порядка 0.1 %. Стабилизация температуры в комнате обеспечивалась кондиционером Midea MSE-24HR.

Тетрафторид углерода имеет сильную полосу поглощения в области 1280 $см^{-1}$, интенсивность линий в этой полосе достигает 10^{-20} $см^{-1}$/молекулу. Нами была проведена регистрация спектра поглощения чистого газа и газа в присутствии паров воды с разрешением 0.005 $см^{-1}$ в области 1270–1290 $см^{-1}$ (доплеровская полуширина линии в этом диапазоне составила $\gamma_D = 0.0008$ $см^{-1}$). При измерении спектров было достигнуто отношение сигнал–шум S/N = 1000. Замечено аномальное поведение поглощения в Q-ветви, необъяснимое в рамках уширения присутствующими в кювете парами воды.

Подобные изменения в спектре молекул фтористого водорода (HF) в различном молекулярном окружении, проведенные в работах Юхневича [3, 4], были объяснены влиянием межмолекулярного взаимодействия: образованием квазисимметричных водородных мостиков, присутствие которых в HF содержащих растворах четко фиксируется в виде непрерывного поглощения методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Однако при таком подходе рассматриваются не отдельные колебательно-вращательные линии, наблюдаемые в нашем эксперименте, а широкополосное поглощение.

Для объяснения механизма уширения тетрафторида углерода были проведены динамические измерения спектров поглощения в условиях, близких к естественной атмосфере. Вначале приготавливалась проба смеси тетрафторида углерода и водяного пара при низкой температуре. Методика приготовления пробы для регистрации спектра заключалась в следующем. В кювету через входное отверстие наливалась дистиллированная вода (10 мл) при температуре 23 °C. Затем проводилась вакуумирование кюветы для удаления растворенных в воде атмосферных газов. После откачки давление насыщенного водяного пара составило 28 мбар. Затем в кювету вводилось 100 мбар CF_4. Приготовленная смесь выдерживалась при температуре 23 °C в течение 30 мин для того, чтобы тетрафторид углерода растворился в воде (растворимость CF_4 в воде при температуре 25 °C составляет 0.000211 моль/л [5]). Оценка пока-

1) e-mail: sln@iao.ru

зала, что количество растворенного в воде газа может обеспечить необходимое для регистрации спектра поглощения давление. Далее температура кюветы в течение часа опускалась до $-3\,°C \pm 0.2\,°C$, а приготовленная смесь выдерживалась при этой температуре около 10 мин для стабилизации температуры вдоль кюветы и замерзания жидкой воды, содержащей CF_4, внутри кюветы. На последнем этапе приготовления смеси проводилась откачка газообразного CF_4 в кювете до давления около 0.003 мбар для того, чтобы регистрируемое пропускание спектра в области 1270–1290 см$^{-1}$ оставалось в пределах 1–0.3. После прекращения откачки давление в кювете поднималось до 5 мбар – давления насыщенного водяного пара надо льдом. Таким образом, кювета содержала замороженный слой льда, над которым находилась исследуемая смесь газов CF_4 и H_2O при давлении 5 мбар.

После приготовления смеси проводилась регистрация спектров пропускания в течение 960 мин с разрешением 0.1 см$^{-1}$. Спектральное разрешение 0.1 см$^{-1}$ было выбрано для обеспечения регистрации одного спектра в течение 16 мин, при этом число сканов в одной реализации составляло 100. Это позволило проследить динамику изменения спектра пропускания CF_4 во времени.

Оказалось, что спектр CF_4–H_2O испытывает большие изменения во времени. В начальный момент времени (первая реализация) спектр газовой смеси сдвинут относительно спектра чистого CF_4 на величину порядка 0.07 см$^{-1}$ в красную область и уширен. Затем спектр пропускания монотонно деформируется, приобретая на конечной стадии вид спектра поглощения тетрафторида углерода в отсутствии паров воды. Стабилизация изменения спектра (спектр пропускания перестает деформироваться) наблюдается спустя 15 ч после начала регистрации. На рисунке 1 приведены зарегистрированные спектры пропускания CF_4 в начальный и конечный моменты времени. Такое изменение спектра, наблюдаемое в начальный момент, соответствует уширению линий поглощения давлением. Мы провели моделирование спектра поглощения на основе базы спектроскопических данных HITRAN-2016. Результаты моделирования также приведены на рис. 1. Из рисунка 1 видно, что модельный спектр хорошо описывает экспериментальный (увеличивается ширина линий, замывается структура спектра, происходит деформация и сдвиг Q-ветви), при этом лоренцевская полуширина линий составляет величину порядка 0.2 см$^{-1}$, что в десятки раз превышает полуширину линии CF_4, уширенную давлением H_2O 5 мбар (при коэффициенте уширения 0.1 см$^{-1}$/атм).

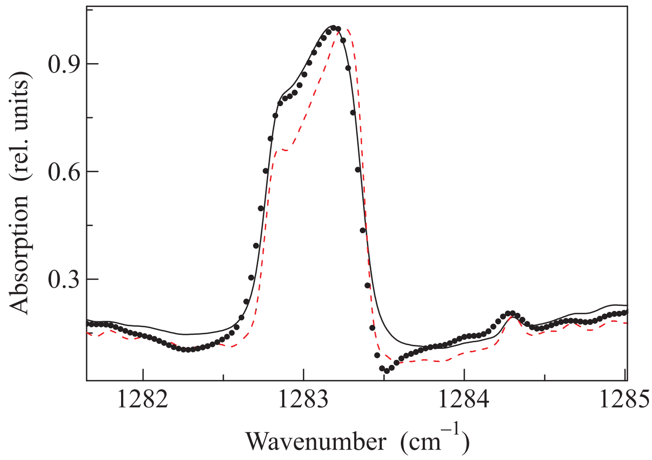

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр CF_4–H_2O, полученный с разрешением 0.1 см$^{-1}$ в начальный момент времени (сплошная линия) и через 15 ч (штрихпунктирная линия). Спектр CF_4, смоделированный с лоренцовской полушириной ($\gamma_L = 0.2$ см$^{-1}$) (точки)

Мы полагаем, что такая большая величина уширения связана с тем, что в начальный момент времени регистрируется спектр поглощения клатратов CF_4, когда молекула тетрафторида углерода находится в окружении нескольких молекул воды, аналогично нахождению молекул в наноразмерных порах. Как было показано в [6], линии поглощения газа, находящегося в нанопорах, испытывают сильное уширение из-за сокращения длины свободного пробега. В этом случае спектр поглощения CF_4–H_2O отличается от спектра чистого CF_4 тем, что все линии поглощения тетрафторида углерода сильно уширены за счет нахождения молекулы в "клетке" из молекул воды. Уширение спектральных линий (Γ) будет описываться двумя слагаемыми $\Gamma = \Gamma^{\rm free} + \Gamma^{\rm wall}$, где первое слагаемое $\Gamma^{\rm free}$ описывает уширение свободными молекулами, а второе $\Gamma^{\rm wall}$ описывает уширение из-за взаимодействия молекул со стенками [7].

Полуширина $\Gamma^{\rm wall}$ линий газа из-за взаимодействия со стенками пор определяется выражением

$$\Gamma^{\rm wall} = v/2\pi c(d^{-1}), \qquad (1)$$

где v – средняя скорость молекул; c – скорость света; d – диаметр пор.

При больших размерах пор или высоких давлениях газа полуширина $\Gamma^{\rm wall}$ не существенна, она резко возрастает при уменьшении диаметра пор и уменьшении давления. В нашем случае при давлении газа 5 Торр она может превалировать над полушириной линии свободного газа $\Gamma^{\rm wall} \gg \Gamma^{\rm free}$.

Из наблюдаемой полуширины лоренцовской линии в начальный момент регистрации спектра с помощью выражения (1) можно оценить размер пор,окружающих молекулу CF_4, и она составила 1.5–2.0 нм. Это близко к размерам ячеек типичных газовых гидратов [8] и подтверждает предположение о клатратной природе аномального уширения линий тетрафторида углерода.

Из контуров Q-ветви, регистрируемых в разные моменты можно определить лоренцовскую полуширину линий CF_4 в каждый момент времени. Динамика полуширины линий приведена на рис. 2.

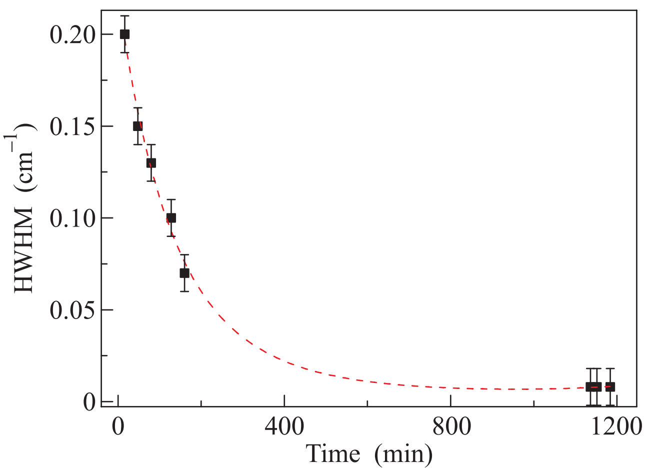

Рис. 2. (Цветной онлайн) Изменение лоренцовской полуширины линий CF_4 во времени

В начальный момент времени лоренцовская полуширина линий резко падает, затем стабилизируется и устремляется к нулю. Это объясняется тем, что в начальный момент изо льда высвобождаются жестко связанные соединения CF_4 и H_2O, которые наблюдаются в спектре. В дальнейшем неустойчивая структура клатрата исчезает при освобождении молекул воды из-за взаимодействия с поверхностью льда. В конечной реализации спектр поглощения смеси идентичен спектру тетрафторида углерода в отсутствие паров воды, а ширина линий соответствует ширине линий чистого CF_4.

Наблюдаемое нами аномальное уширение линий CF_4 в газовой фазе не связано с комплексами молекул, которые образуются посредством химических связей. Тетрафторид углерода обладает высокой химической стойкостью благодаря прочности связи фтор–углерод и является одним из самых стабильных соединений среди всех органических веществ: он не может образовывать химические связи с молекулой воды. Мы считаем, что наблюдаемые комплексы возникают благодаря ван-дер-ваальсовским взаимодействиям, аналогично [3, 4], но при этом важную роль играет геометрия образованных комплексов. Особая геометрия клатрата, представляющего собой клетку молекул воды вокруг молекулы тетрафторида углерода, позволяет регистрировать деформацию контура отдельной спектральной линии CF_4 и наблюдать уширение этой линии при взаимодействии со стенками клетки, образованной молекулами воды.

Таким образом, в работе предложен новый подход к исследованию клатратных образований, основанный на регистрации полуширин регистрируемых спектральных линий молекулы. Проведенные исследования спектра поглощения тетрафторида углерода указывают на появление новых образований – гидратов CF_4–H_2O, что выражается в сильном уширении линий поглощения в начальный момент регистрации. Такие образования могут ускорить вывод тетрафторида углерода из атмосферы с осадками в виде дождя или снега.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда # 17-17-01170. Эксперимент выполнен в рамках Государственного задания ИОА СО РАН АААА-А17-117021310150-0.

Авторы благодарны А. В. Никитину за полезные обсуждения.

1. M. Rey, I. S. Chizhmakova, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 21008 (2018).
2. В. И. Сердюков, Л. Н. Синица, А. А. Луговской, Н. М. Емельянов, Оптика атмосферы и океана **31**, 930 (2018).
3. Е. Г. Тараканова, Г. В. Юхневич, Журнал структурной химии **46**, 26 (2005).
4. Г. В. Юхневич, Журнал структурной химии **51**, 74 (2010).
5. S. N. Yalhowsky, H. Yan, and J. Parijat, *Handbook of aqueous solubility date*, 2-nd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group 2003 (2010), p. 17.
6. А. А. Солодов, Ю. Н. Пономарев, Т. М. Петрова, А. М. Солодов, Е. А. Глазкова, Оптика атмосферы и океана **32**, 20 (2019).
7. J.-M. Hartmann, V. Sironneau, C. Boulet, T. Svensson, J. T. Hodges, and C. T. Xu, Phys. Rev. A **87**, 032510 (2013).
8. Ю. А. Дядин, А. Л. Гущин, Соросовский образовательный журнал **3**, 55 (1998).