

Ш.Ш. Набиев<sup>1</sup>, П.Г. Сенников<sup>2</sup>

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV–VI ГРУПП В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРАХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

<sup>1</sup> *Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва*

<sup>2</sup> *Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород*

Поступила в редакцию 1.07.99 г.

Рассмотрен комплекс специальной экспериментальной аппаратуры для изучения колебательных спектров термодинамически устойчивых летучих неорганических гидридов элементов IV–VI групп 3–5 периодов в жидком состоянии и растворах сжиженных газов. Приведены основные методики измерения концентрации растворенных веществ и интегральных коэффициентов поглощения. Представлены результаты изучения колебательных спектров летучих неорганических гидридов (SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se) элементов IV–VI групп в жидкой фазе и криорастворах. С использованием данных об интенсивностях, частотном положении и форме контуров колебательных полос обсуждаются основные механизмы межмолекулярных взаимодействий в этих жидкостях.

### 1. Введение

Летучие неорганические гидриды элементов IV–VI групп 3–5 периодов Периодической системы Менделеева давно известны физикам и химикам. При обычных условиях – это газы, которые легко взаимодействуют с кислородом и атмосферной влагой, как правило, химически активны, токсичны и взрывоопасны. Эти соединения широко применяются для получения простых веществ в особо чистом состоянии, важных промышленных изотопов, синтеза оптических материалов, выращивания и легирования полупроводниковых эпитаксиальных слоев и т.д. [1, 2]. В последнее время эти соединения, а также гидроксильные донорно-акцепторные комплексы с их участием стали объектами пристального внимания в физике атмосферы, поскольку они могут играть заметную роль в ослаблении оптической радиации и оказывать влияние на процессы фотохимических превращений в атмосфере [3].

Исследования колебательных спектров гидридов были начаты еще в 30-е гг. [4]. В последние двадцать лет интерес к изучению оптических и спектроскопических свойств гидридов заметно возрос. Это связано, с одной стороны, с появлением принципиально новых методов и методик исследования, позволивших уточнить многие фундаментальные характеристики молекул, а с другой – с вышеупомянутыми практическими применениями этих соединений, поскольку колебательная спектроскопия стала широко применяться при определении степени чистоты гидридов и исследовании механизмов реакций с их участием.

Известно достаточно много работ, посвященных анализу колебательных спектров гидридов в газовой фазе [5–7]. Однако полному отнесению полос в колебательных спектрах и особенно определению важнейших параметров этих полос – интегральных коэффициентов поглощения, препятствует наличие «горячих» переходов и сложной колебательно-вращательной структуры молекул. Указанные трудности удается в значительной мере преодолеть, изучая гидриды в жидкой фазе и растворах сжиженных газов при низких температурах [8, 9]. Сразу отметим, что до середины 80-х гг. практически отсутствовали работы, посвященные исследованию колебательных спектров летучих гидридов в жидкой фазе. Между тем такие данные позволяют

получить ценную информацию о структурных особенностях и динамике взаимодействующих молекул, характере межмолекулярных взаимодействий.

В данной статье рассмотрены основные узлы комплекса специальной экспериментальной аппаратуры, обсуждаются основные методики измерения концентрации растворенных веществ и интегральных коэффициентов поглощения. Приведены некоторые результаты изучения колебательных спектров летучих неорганических гидридов элементов IV–VI групп в жидкой фазе и растворах сжиженных газов, полученных за последние 15 лет.

### 2. Основные области применения криогенной спектроскопии

Детальное изучение колебательных спектров многоатомных молекул, а также слабых молекулярных комплексов с их участием требует перехода к низким температурам, что реализуется, например, в методе матричной изоляции [10, 11]. Однако этот метод имеет ряд недостатков, связанных с наличием матричного расщепления полос в колебательных спектрах, отсутствием возможностей изучения составных полос и обертонов, термодинамических закономерностей физико-химических процессов, а также определения интегральных коэффициентов поглощения.

Более широкие возможности для получения многочисленной информации о колебательных спектрах исследуемых молекул предоставляют их растворы в сжиженных газах при низких температурах [9]. Соответствующая техника, развиваемая с начала 70-х гг. в ряде научных центров мира, получила название «криоспектроскопия». Применение в качестве растворителей сжиженных благородных газов, обладающих высокой инертностью и прозрачностью от вакуумного ультрафиолета до радиочастотного диапазона, а также сжиженных O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, имеющих слабые полосы поглощения в среднем ИК-диапазоне ( $\approx 1550 \text{ см}^{-1}$  – O<sub>2</sub>,  $\approx 2350 \text{ см}^{-1}$  – N<sub>2</sub>), позволяет существенно повысить точность определения значений колебательных частот за счет эффективного подавления вращательной структуры и исчезновения полос «горячих» переходов. При этом из-за

высокой плотности криораствора спектр в метровых слоях по чувствительности эквивалентен спектру в километровых слоях газовой фазы при атмосферном давлении.

Можно отметить основные области применения криоспектроскопии:

- получение весьма точных данных о частотах и интенсивностях полос в колебательных спектрах многоатомных молекул, в том числе в малоизученной области высоких обертоновых переходов, отвечающих суммарному изменению колебательных квантовых чисел 4 – 6. Это дает исходный материал, необходимый при строгой постановке электрооптической задачи;

- регистрация промежуточных продуктов фотохимических реакций и изучение конформационных равновесий при низких температурах;

- изучение ранее неизвестных малоустойчивых молекулярных комплексов;

- исследование фазовых равновесий с целью определения растворимости различных органических и неорганических веществ в сжиженных газах;

- анализ сжиженных газов и некоторых растворенных в них веществ на молекулярные примеси.

Принципиальным недостатком криогенной спектроскопии является относительно низкая растворимость ряда молекулярных соединений в сжиженных газах. При атмосферном давлении сжиженные газы характеризуются узким температурным интервалом жидкого состояния, который можно расширить при увеличении давления паров над жидкостью (табл. 1).

Таблица 1

#### Основные физические постоянные сжиженных газов

Свойство	Ar	Kr	Xe	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$T_{пл}, K$	83,8	115,8	161,4	54,5	63,2
$T_{кип}, K$	87,3	119,8	165,0	90,2	77,4
$T_{кр}, K$	150,9	209,4	289,8	154,6	126,2
$P_{кр}, атм$	48,3	54,2	57,4	50,8	33,6
$V_m(T_{кип}), см^3 \cdot моль^{-1}$	28,7	43,7	49,9	28,0	34,9

Однако для каждого из сжиженных газов удается реализовать достаточно широкий диапазон температур, если использовать низкотемпературные кюветы, позволяющие работать при давлениях до 40 – 50 атм.

Криоспектроскопия в традиционном варианте (изучение растворов веществ в сжиженных газах) применялась нами для определения интегральных коэффициентов поглощения полос в области переходов высокого порядка. Экспериментальная техника, используемая для этой цели, позволяет также изучать летучие соединения в жидких условиях при низких температурах, что дает возможность получать информацию о строении жидкости и характере межмолекулярных взаимодействий. Из данных табл. 2, где приведены основные физико-химические постоянные некоторых летучих гидридов элементов IV–VI групп, видно, что эти соединения также характеризуются узким температурным интервалом жидкого состояния при атмосферном давлении. Поэтому использование кювет, выдерживающих давление до 50 атм, позволяет изучать колебательные спектры летучих гидридов элементов IV–VI групп в жидкой фазе от  $T_{кип}$  до 300 K [12].

#### Физико-химические свойства некоторых гидридов элементов IV–VI групп

Свойство	SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se
$T_{пл}, K$	88,5	195,4	139,35	156,23	187,63	207,43
$T_{кип}, K$	161,5	239,7	187,16	219,69	212,96	231,9
$T_{кр}, K$	269,4	405,6	324,54	374,5	373,6	410,6
$\Delta H_{пл}, ккал \cdot моль^{-1}$	0,159	1,352	0,270	0,286	0,568	0,601
$\Delta H_{кип}, ккал \cdot моль^{-1}$	2,687	5,581	3,362	3,798	4,483	4,64
$P_{кр}, атм$	41,7	112,0	59,0	65,8	78,6	83,9
$V_m(T_{кр}), см^3 \cdot моль^{-1}$	136,8	72,64	113,33	134,9	99,7	115,2
$V_m(T_{кип}), см^3 \cdot моль^{-1}$	54,9	24,85	45,9	47,7	36,2	41,0
$P_{300 K}, атм$	–	10,6	32,1	15,4	20,5	10,4

Исследование колебательных спектров летучих гидридов в жидкой фазе и условиях растворов в сжиженных инертных газах, а также молекулярных комплексов с их участием потребовало разработки и создания комплекса специальной экспериментальной аппаратуры. В последующих разделах обсуждаются характеристики различных криостатов и кювет, рассмотрены системы напуска и очистки газов, проанализированы различные методические вопросы анализа спектров в жидкостях и криорастворах, а также расчета растворимости.

### 3. Конструкция оптических криостатов и кювет

Специфика решаемых задач, связанных с исследованием колебательных спектров жидких гидридов, растворов гидридов в сжиженных газах, определяет основные требования, предъявляемые к выбору конструкции кювет-криостатов. Высокая реакционная способность, токсичность и взрывоопасность гидридов предъявляют жесткие требования к материалу кювет, криостатов и оптических элементов. Их конструкция должна быть достаточно гибкой для того, чтобы быстро переходить от оптических путей порядка сотых долей миллиметра (спектры жидких гидридов) к оптическим путям до сотен сантиметров (спектры растворов гидридов в жидких благородных газах) [12].

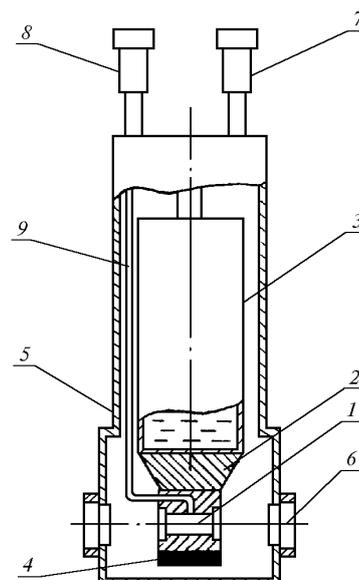


Рис. 1

Нами был использован криостат, представляющий собой несколько измененный вариант устройства, описанного в [13] (рис. 1). Все детали криостата, контактирующие с исследуемыми веществами, изготовлены из нержавеющей стали. Оптическая кювета 1 помещалась в массивный медный радиатор 2, который, в свою очередь, укреплялся на стакане для заливки жидкого азота 3. В нижней части медного радиатора находился нагреватель 4. Контроль температуры кюветы в интервале 80–300 К осуществлялся с помощью термопары медь–константан. Точность измерения температуры составляла  $\pm 1^\circ$ . Для предотвращения обмерзания окон кюветы вся система помещалась в вакуумную рубашку 5. На внешней стороне вакуумной рубашки крепились окна 6 из  $\text{CaF}_2$  или  $\text{KBr}$ . Откачка внутреннего объема криостата и загрузка исследуемых веществ в кювету производились через вентили 7 и 8 и линию загрузки гидридов 9, изготовленную из трубки нержавеющей стали.

При изучении интегральных коэффициентов поглощения полос основных колебаний гидридов в растворах сжиженных газов использовались кюветы-криостаты, позволяющие изучать один и тот же образец в двух отличающихся на порядок слоев. Для измерения интегральных коэффициентов поглощения составных полос и обертонов применялись криостаты, выполненные на основе уайтовской схемы с базой 10 см и позволяющие перестраивать оптический путь от минимального (23 см) до максимального (164 см) за счет поворота плоских осветительных зеркал, вынесенных за пределы кюветы [12–14].

При регистрации спектров КР образцы с жидкими гидридами помещались в специально разработанный криостат, отличительная особенность конструкции которого по сравнению с конструкцией криостата, предназначенного для исследования ИК-спектров (см. рис. 1), заключалась в установке дополнительных торцевых окон диаметром 25 мм, расположенных параллельно возбуждающему излучению. При этом расстояние между двумя другими окнами диаметром 15 мм составляло 100 мм. Криостат был также изготовлен из нержавеющей стали, а материалом окон служили флюорит, сапфир или кварц.

#### 4. Методика приготовления смесей

На рис. 2 показана система для приготовления криорастворов на основе сжиженных инертных газов [15, 16]. Она включает в себя вакуумную систему, систему приготовления исследуемых смесей и их напуска в кювету, систему очистки газов перед сжижением, а также их очистки после удаления раствора из кюветы, аппаратуру для измерения и регулировки температуры и давления.

При приготовлении криорастворов использовались две методики [7, 15]:

- вымораживание в кювету чистого вещества с последующей конденсацией соответствующего газорастворителя;

- конденсация в кювету заранее приготовленной газовой смеси исследуемого вещества (или нескольких веществ) и газорастворителя.

При количественных исследованиях, связанных с изменением интенсивностей спектральных полос в криорастворах, приходится считаться с возможностью потери вещества в подводящих путях, адсорбции газов на стенках металлических сосудов и их десорбции под действием газов, поступающих при повышенном давлении. Для каждого конкретного вещества с учетом его физико-химических свойств раз-

рабатывалась процедура приготовления раствора заданной концентрации и количественной оценки состава раствора. Точность определения концентрации веществ в растворах сжиженных газов составляла 5–10%.

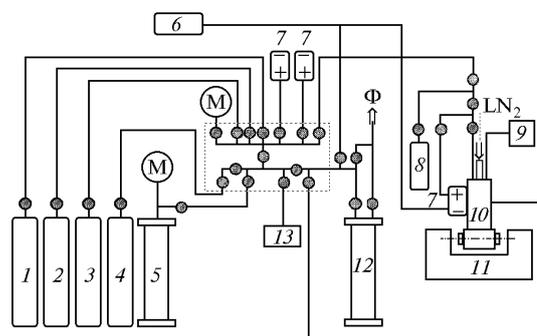


Рис. 2. Схема экспериментальной криоспектроскопической установки: 1 – 3 – емкости с благородными газами; 4 – емкости с водородом или фтором; 5 – ресивер; 6 – буферный объем; 7 – измеритель давления; 8 – емкость с исследуемым газом; 9 – измеритель температуры; 10 – оптический криостат; 11 – ИК-спектрофотометр; 12 – химический поглотитель; 13 – газовая кювета; М – манометры; Ф – система откачки; • – вентили

В связи с тем что в большинстве случаев приходится иметь дело с измерениями очень слабых полос, особое значение приобретает очистка газов, используемых в качестве растворителей, –  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Несмотря на то, что в работе применялись особо чистые газы, при толщине слоя порядка нескольких десятков сантиметров регистрируются полосы поглощения ряда примесей. Поэтому в ходе работы проводилась дополнительная очистка сжижаемых газов. Сушка газов производилась пропусканием их при высоком давлении через колонны, заполненные цеолитами различных марок,  $\text{KOH}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также с помощью криофильтрации.

#### 5. Методика определения интегральных коэффициентов поглощения и концентрации растворенных веществ

При измерении ИК-поглощения используется закон Бугера–Ламберта–Бера, согласно которому поток прошедшего через исследуемый образец ИК-излучения частоты  $\nu$  равен

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp [-k(\nu) C l], \quad (1)$$

где  $I_0$  – поток ИК-излучения от источника, падающий на образец;  $C$  – концентрация поглощающих молекул в образце;  $l$  – длина оптического пути в образце;  $k(\nu)$  – коэффициент поглощения.

В случае растворов формула (1) принимает вид

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \{-[c_1 k_1(\nu) + c_2 k_2(\nu)] l\}, \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты поглощения, а  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации растворенного вещества и растворителя соответственно. Для характеристики интенсивности полос поглощения наряду с коэффициентом поглощения используют также величину интегрального коэффициента поглощения

$$A = (1/c l) \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln I_0/I \, d\nu/\nu = \int_{\nu_1}^{\nu_2} k(\nu) \, d\nu. \quad (3)$$

Интервал интегрирования в уравнении (3) охватывает область, в которой находится исследуемая полоса поглощения. Использование интегральных коэффициентов при описании процессов ИК-поглощения более удобно, поскольку в отличие от коэффициента экстинкции они гораздо менее чувствительны к аппаратным искажениям и условиям регистрации спектра. Это обстоятельство имеет большое значение при работе с криорастворами, так как из-за низкой температуры полосы ИК-поглощения имеют малую ширину и могут регистрироваться со значительными искажениями. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения сильно зависит от температуры при неизменной концентрации вещества в растворе, тогда как интегральная интенсивность полосы остается практически постоянной. Поэтому для практического использования более удобной является следующая форма записи уравнения (3):

$$A = (cVB)/(N_A l x), \quad (4)$$

где  $A$  – интегральный коэффициент поглощения образца,  $\text{см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $c$  – скорость света,  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $V$  – мольный объем растворителя,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $B$  – интегральная интенсивность полосы растворенного вещества,  $\text{см}^{-1}$ ;  $N_A$  – число Авогадро,  $\text{молек} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $l$  – длина оптического пути в образце,  $\text{см}$ ;  $x$  – концентрация растворенного вещества, мольные доли (м.д.).

Уравнение (4) использовалось нами для определения величины  $A$  в жидких гидридах  $A$  ( $x = 1$  м.д.), а также их растворах в сжиженных газах. В первом случае использовались слои с толщиной несколько микрон, во втором – от нескольких миллиметров до нескольких десятков сантиметров. Методики расчета параметров по уравнению (4) в этих случаях отличаются, поэтому рассмотрим их отдельно.

#### Измерения в больших оптических слоях ( $l > 0,5$ мм)

Интегральная интенсивность полосы  $B$  рассчитывается из соотношения

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln I_0/I \, d\nu, \quad (5)$$

где интервал интегрирования охватывает область, в которой находится исследуемая полоса (для полос, контур которых описывается функцией Лоренца, этот интервал составляет  $5\Delta\nu_{1/2}$ , где  $\Delta\nu_{1/2}$  – полуширина полосы [8]). Мольный объем вещества  $V$ , определяемый по экспериментальной величине плотности жидкости в диапазоне от  $T_{пл}$  до  $T = 300$  К, рассчитывался по уравнению Рэкета [17].

Значения интегральных коэффициентов поглощения, полученные из спектров жидкостей и криорастворов, пересчитывали для свободной молекулы с использованием соотношения Поло–Вильсона [18]:

$$A_{p-p} = [(n^2 + 2)^2/9n] A_{газ} = K(n) A_{газ}, \quad (6)$$

где  $n$  – показатель преломления криораствора, определяемый для желтой  $D$ -линии натрия при  $20$  °С. Например, для жидкого  $\text{Ag}$  ( $T \cong 90$  К)  $n = 1,23$ ,  $\text{Kr}$  ( $T \cong 130$  К)  $n = 1,29$ , а для  $\text{Xe}$  ( $T \cong 180$  К)  $n = 1,39$ . Корректирующий множитель  $K(n)$  учитывает совокупность факторов, связанных в основном с изменением напряженности поля падающей световой волны в жидкости и криогенном растворе по сравнению с вакуумом.

#### Измерения в тонких оптических слоях ( $l < 100$ мкм)

Тонкие оптические слои использовались в основном для определения интегральных коэффициентов поглощения жидких гидридов. Вклад многократного внутреннего отражения в ошибку определения интегральной интенсивности полосы оценивали по уравнению [19]:

$$P = I_0/I = 1 - 2r^2 \exp(-4\pi\nu lk) \cos(2\varphi + 4\pi\nu ln) + r^4 \exp t(-8\pi\nu lk); \quad (7)$$

$$r = \{[(n - n_w)^2 + k^2][(n + n_w)^2 + k^2]\}^{1/2},$$

$$\varphi = \text{tg}^{-1} [(2n_w k^2)/(n - n_w + k^2)].$$

Здесь  $\nu$  – частота;  $l$  – длина оптического слоя;  $n$  и  $n_w$  – показатели преломления среды и окна соответственно;  $k$  – комплексная часть показателя преломления среды.

При определении интегрального коэффициента поглощения полос по уравнению (4) в тонких оптических слоях учитывался также вклад прогиба окон в изменение длины оптического слоя за счет температурного сжатия материалов кюветы и окон и упругого прогиба окон при изменении давления внутри кюветы.

Длина оптического слоя  $l$  в тонкослойных кюветках обычно измеряется интерферометрическим методом в отсутствие полос поглощения из соотношения [20]:

$$l = (m/2n) (\nu_1 - \nu_2)^{-1}, \quad (8)$$

где  $m$  – число максимумов или минимумов интерференции между частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ ;  $n$  – показатель преломления среды между окнами. С учетом прогиба окон практически величина  $l$  определялась следующим образом. По окончании записи спектров гидрида в выбранном температурном интервале кювету заполняли гелием ( $n \cong 1$ ) и затем ее толщину определяли по уравнению (8) при тех же давлениях и температурах, что и в эксперименте с гидридом. Суммарная систематическая ошибка определения  $A$  по уравнению (4) в тонких оптических слоях составляла не более 20%.

#### 6. Методика разложения контуров сложных колебательных полос

Ситуация для получения информации об индивидуальных компонентах в ИК-спектрах и спектрах КР-систем с сильными межмолекулярными взаимодействиями считается достаточно неблагоприятной. Тем не менее нами было проведено разложение экспериментальных контуров колебательных полос и гидридов на элементарные составляющие по методике [21, 22]. При этом предполагалось, что аппроксимирующая функция имеет вид  $y = f(\bar{x}, \nu)$ , где вектор  $\bar{x}$  – набор параметров, подлежащих определению:  $\bar{x} = \{x_n\}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, N$ ). Математическая задача сводилась к определению  $\bar{x}$ , минимизирующего выражение

$$\sigma^2 = (K - N)^{-1} \sum_{k=1}^K C_k^2 [I_k - f(\bar{x}, \nu)]^2.$$

Здесь  $k$  – номер частоты  $\nu_k$ , на которой измерялись интенсивности поглощенного или рассеянного излучения  $I_k$  в колебательных спектрах ( $k = 1, 2, 3, \dots$ );  $C_k$  – величина, характеризующая точность измерения  $I$ ;  $K - N$  – число степеней свободы. Функция  $f(\bar{x}, \nu)$  имела вид

$$f(\bar{x}, \nu) = \sum_{m=1}^M \varphi_m(\bar{x}, \nu) = x_{3m-2} [1 + (\nu - x_{3m-1})/x_{3m}]^{-1}.$$

Базисная линия, приближенно учитывающая фоновое поглощение или рассеяние, аппроксимировалась полиномом второй степени. Для оценки достоверности результатов разложения спектров использовался критерий Фишера.

Важно отметить, что задача разделения экспериментального спектра со сложной структурой на спектры элементарных форм, аддитивной суммой которых он является, может быть относительно просто решена с привлечением известных математических методов [21]. Вместе с тем очевидно, что указанную задачу необходимо решать лишь в том случае, когда известны физические причины, определяющие форму контура (особенно при изучении сложных контуров с неявно выраженными максимумами). В противном случае задача разделения сводится к чисто математической и один и тот же контур может быть аппроксимирован в зависимости от особенностей алгоритма разложения неодинаковым количеством составляющих, приписать какой-либо смысл которым зачастую практически невозможно. При этом точность аппроксимации, естественно, будет возрастать с увеличением предполагаемого количества элементарных составляющих.

### 7. Полученные результаты и их обсуждение

Из гидридов элементов IV группы наиболее полно изучены колебательные спектры метана и силана [23–25]. Герман изучен в меньшей степени [26]. В табл. 3 приведены параметры полос в ИК-спектрах газообразных SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub>. Интегральные коэффициенты основных колебательных полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  определялись лишь в работах [27–30], причем в случае силана результаты противоречат друг другу. Значения интенсивности полосы  $\nu_3$  германа, полученные в этих работах, неплохо согласуются между собой и данными [31]. Видно, что для германа имеет место незначительное превышение  $A(\nu_3)$  над  $A(\nu_4)$ , в то время как для силана данные двух групп авторов [28,30] и [29,31] противоречивы, что связано, по всей видимости, с недостаточной точностью измерения коэффициентов поглощения.

Таблица 3

**Частотное положение ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>), интегральные коэффициенты поглощения ( $A \cdot 10^8$ , см<sup>2</sup> · молек<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>) и относительные интенсивности ( $A_{\text{отн}}$ ) полос в ИК-спектрах SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> в газовой фазе**

Тип колебаний	SiH <sub>4</sub>			GeH <sub>4</sub>		
	$\nu$	$A$	$A_{\text{отн}}$	$\nu$	$A$	$A_{\text{отн}}$
$\nu_4$	913	199 <sup>28</sup> 147 <sup>29</sup>	1000	820	122 <sup>30</sup> 140 <sup>31</sup>	810
$\nu_3$	2191	151 <sup>28</sup> 160 <sup>29</sup>	760	2114	150 <sup>30</sup> 153 <sup>31</sup>	1000
$\nu_2 + 2\nu_4$	–	–	–	–	–	–
$\nu_1 + \nu_4$	–	–	–	–	–	–
$\nu_3 + \nu_4$	3110	–	–	–	–	–
$\nu_2 + \nu_3$	3150	–	–	–	–	–
$2\nu_1$	4308	–	–	4154	–	–
$2\nu_3$	4379	–	–	–	–	–
$\nu_1 + \nu_3$	4309	–	–	–	–	–
$3\nu_1$	6362	–	–	–	–	–
$2\nu_1 + \nu_3$	–	–	–	–	–	–
$\nu_1 + 2\nu_3$	6496	–	–	–	–	–
$3\nu_3$	6000	–	–	–	–	–

Данные по ИК-спектрам газообразных гидридов кремния и германия существенно дополняются результа-

тами, полученными при исследовании ИК-спектров их растворов в сжиженных благородных газах [26]. С применением многоходовой кюветы в этой работе удалось впервые идентифицировать многочисленные слабые полосы составных и обертоновых колебаний в диапазоне 900–6500 см<sup>-1</sup> вплоть до переходов 3-го порядка и уточнить соотношение интенсивностей полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  в спектрах гидридов кремния и германия.

ИК-спектр поглощения жидкого силана в области основных колебаний при толщине оптического слоя около 1 мкм впервые был изучен в [32]. В работе [33] ИК-спектры SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> в жидкой фазе исследовались в более широкой области 800–5000 см<sup>-1</sup> (табл. 4), но при большей толщине оптического слоя, что не позволило, к сожалению, получить сведения о температурной зависимости частоты, формы и интенсивности полос основных колебаний.

Таблица 4

**Частотное положение ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) полос в ИК-спектрах жидких SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub>**

Тип колебаний	SiH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub>
	$T = 190$ К	$T = 246$ К
$\nu_4$	910	≅820
$2\nu_4$	–	–
$\nu_2 + \nu_4$	1860	1730
$\nu_3$	2200	≅2100
$3\nu_4$	2685	2415
$\nu_1 + \nu_4$	2837	2660
$\nu_3 + \nu_4$	3090	2910
$\nu_2 + \nu_3$	3130	–
$2\nu_2 + 2\nu_4$	–	–
$\nu_3 + 2\nu_4$	–	–
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	4040	3713
$\nu_1 + \nu_3$	–	–
$2\nu_3$	4295	4125

Спектры КР SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub>, аналогично ИК-спектрам, главным образом изучались в газовой [34, 35] и твердой [36] фазах. Систематическое изучение спектров КР жидкого германа в интервале температур 200–300 К проведено в работе [37]. Из данных табл. 5 следует, что аналогично ИК-спектрам линии в спектрах КР жидких силана и германа, включая суммарную линию валентных колебаний, представляющую собой суперпозицию линий, отвечающих колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_3$  и не разрешающихся в условиях эксперимента, испытывают заметный длинноволновый сдвиг при переходе от газовой фазы к жидкой. Исключение составляет лишь линия  $\nu_4$  германа, максимум которой, напротив, незначительно смещается в область высоких частот. Изучение зависимости частоты линий КР жидкого германа от температуры не выявило заметных сдвигов их максимумов [37]. Проведенный нами сравнительный анализ колебательных и вращательных корреляционных функций, значений времен колебательной ( $\tau_V = 1,5$  пс) и ориентационной ( $\tau_R = 4,5$  пс) релаксации молекул GeH<sub>4</sub> в жидкой фазе показал, что во всем температурном диапазоне величина  $\tau_V$  и  $\tau_R$  практически не меняется, а молекулы германа вовлечены в обычное для неассоциированных жидких систем поворотное движение и переориентируются как изолированные кинетические частицы. При этом их движение описывается моделью дебаевского типа (малоугловая вращательная диффузия) [9, 38–40], а величина угла элементарного поворота молекулы германа на первом шаге диффузии не превышает 4–5°.

Таблица 5

Частотное положение ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) линий основных колебаний в спектрах КР силана и германа в газовой и жидкой фазах

Тип колебаний	$\text{SiH}_4$		$\text{GeH}_4$	
	Газ $T = 293 \text{ К}$	Жидкость $T = 98 \text{ К}$	Газ $T = 293 \text{ К}$	Жидкость $T = 290 \text{ К}$
$\nu_1$	2185,7	2171,0	2110,6	2091,5
$\nu_3$	2189,1		2111,5	
$\nu_2$	972,1	961,7	930,6	916,0
$\nu_4$	913,3	–	821,0	826,2

В табл. 6 приведены параметры полос, наблюдаемых в ИК-спектрах гидридов элементов V группы в газовой и жидкой фазах [7, 14]. Вид ИК-спектров этих гидридов при двух различных температурах представлен на рис. 3–5. В спектре  $\text{NH}_3$  наиболее интенсивна полоса деформационного колеба-

ния  $\nu_2$ , в то время как в спектрах гидридов-аналогов максимальной интенсивностью обладают полосы валентных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . В целом интенсивность полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  растет при переходе вниз по группе, а интенсивность полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$  падает. На основе анализа полученных спектров гидридов элементов V группы в газовой и жидкой фазах выявлены и некоторые другие отличия  $\text{NH}_3$  от его структурных аналогов в группе. Полосы валентных колебаний  $\text{NH}_3$  при переходе газ–жидкость заметно смещаются в низкочастотную область, в то время как для полос деформационных колебаний характерен небольшой высокочастотный сдвиг. Существенно возрастает интегральный коэффициент поглощения полосы валентных колебаний в целом (включая и перекрывающуюся с ней слабую полосу обертона  $2\nu_4$ ) при практически неизменной интенсивности полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$ . Отмеченные особенности практически не проявляются в спектрах жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ , частота и интенсивность полос основных колебаний которых мало изменяются при переходе газ – жидкость (особенно в случае  $\text{AsH}_3$ ).

Таблица 6

Зависимость частот ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интегральных коэффициентов поглощения ( $A \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) основных полос в колебательных спектрах жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  от температуры

T, К	$\text{PH}_3$								
	ИК						КР*		
	$\nu_{1,3}$	A	$\nu_2$	A	$\nu_4$	A	$\nu_{1,3}$	$\nu_2$	$\nu_4$
290	2314	72	999	11,3	1091	12,7	2307	974	1117
269	2314	72	999	10,6	1100	13,4	2306	975	1115
240	2314	73	997	10,3	1100	13,7	2306	977	1114
222	2313	74	995	10,2	1101	13,8	2305	978	1115
181	2312	75	990	10,0	1102	14,0	2304	981	1110
$\text{AsH}_3$									
295	2115	128	906	10,8	976	16,1	2096	898	989
267	2113	134	903	13,7	977	13,3	2095	901	990
241	2109	125	906	14,0	978	13,2	2095	905	989
221	2107	121	905	14,7	976	13,3	2094	908	986
182	2104	118	904	15,5	977	13,5	2093	910	985

\*Приведены значения частот линий в VV-спектрах.

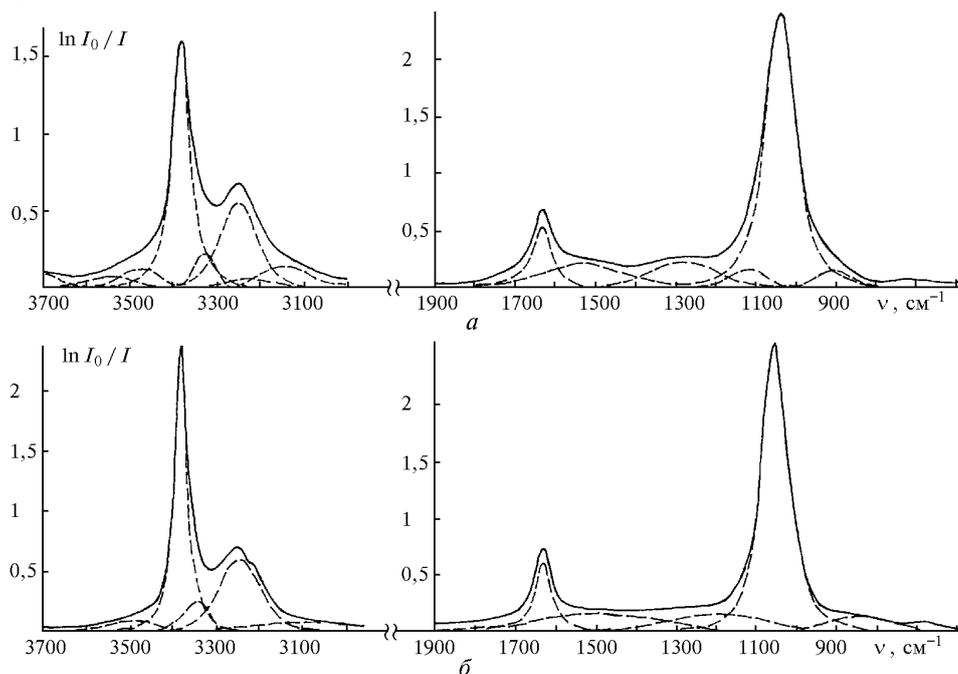


Рис. 3. Спектр ИК-поглощения жидкого аммиака в области основных колебаний: а – 289 К, б – 198 К

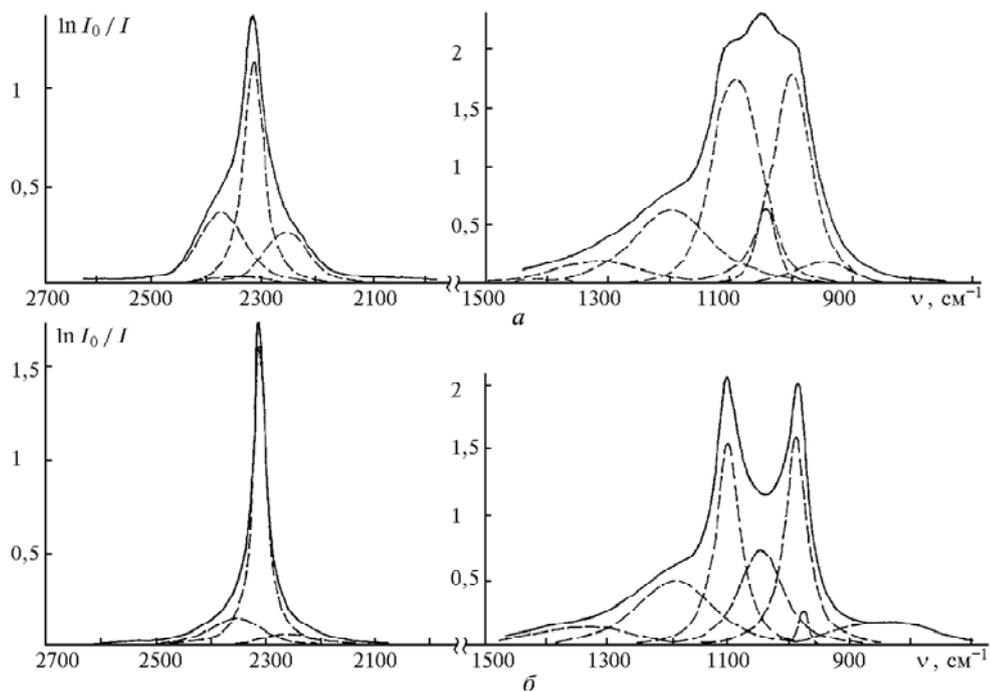


Рис. 4. Спектр ИК-поглощения жидкого фосфина в области основных колебаний:  $a$  – 290 К,  $b$  – 153 К

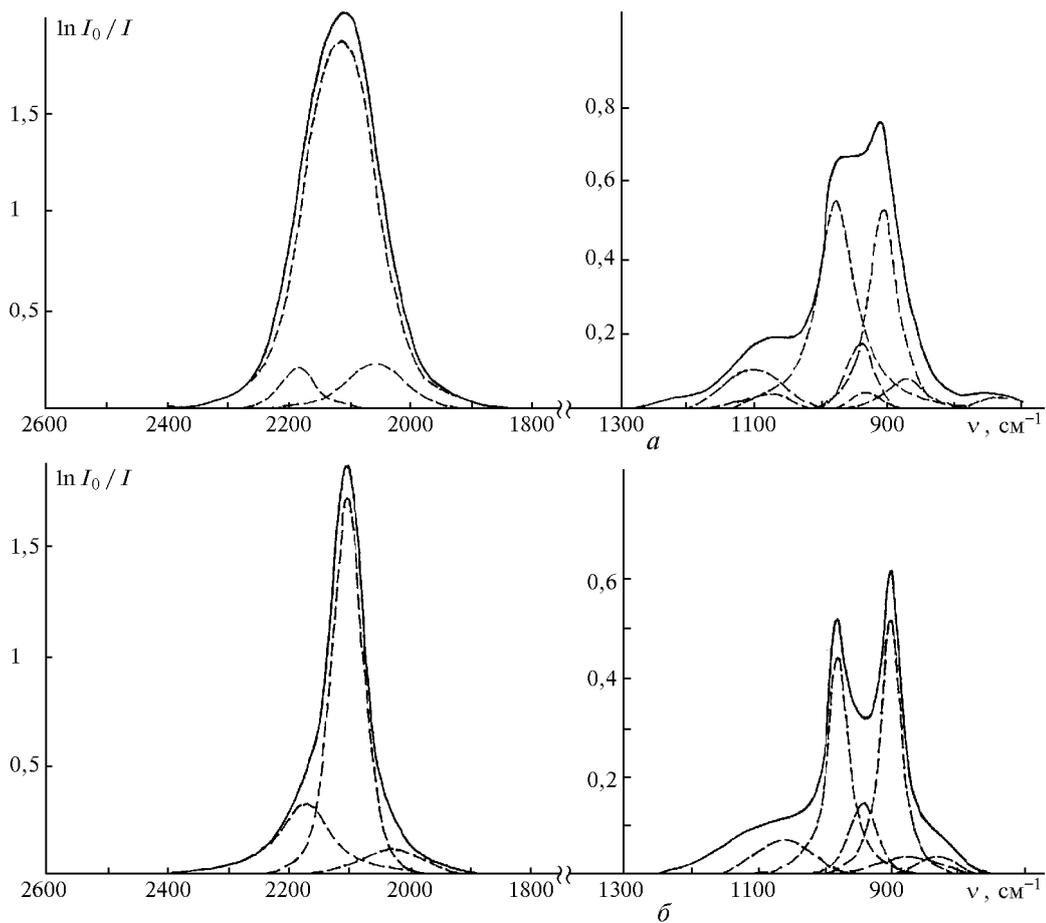


Рис. 5. Спектр ИК-поглощения жидкого арсина в области основных колебаний:  $a$  – 295 К,  $b$  – 157 К

В работах [41, 42] были подробно исследованы спектры ИК-поглощения жидких  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в широкой области температур (150–300 К). Было показано, что в спектре жидкого  $\text{NH}_3$  с понижением температуры наблюдается небольшой низкочастотный сдвиг ( $4 \text{ см}^{-1}$ ) полосы  $\nu_{\text{вал}}$ . Максимум полосы колебания  $\nu_2$  заметно ( $13 \text{ см}^{-1}$ ) смещается в высокочастотную область, а частотное положение полосы колебания  $\nu_4$  практически не изменяется.

При переходе от  $\text{NH}_3$  к  $\text{PH}_3$  отмеченные тенденции заметно сглаживаются. Так, полоса  $\nu_{\text{вал}}$  практически не изменяет своего частотного положения с изменением температуры. Полоса колебания  $\nu_2$  испытывает заметный ( $9 \text{ см}^{-1}$ ) низкочастотный сдвиг, а максимум полосы колебания  $\nu_4$ , напротив, с понижением температуры фосфина смещается в высокочастотную область на  $11 \text{ см}^{-1}$ .

При переходе к арсину картина резко меняется. При изменении температуры жидкого  $\text{AsH}_3$  наблюдается довольно значительный ( $12 \text{ см}^{-1}$ ) низкочастотный сдвиг полосы  $\nu_{\text{вал}}$ . Частотное положение полос деформационных колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_4$  в случае этого гидрида остается практически неизменным.

Зарегистрированные в [41, 42] отличия в спектральных характеристиках жидких  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  можно связать с различной прочностью локальных межмолекулярных взаимодействий. Наблюдаемый в случае  $\text{NH}_3$  заметный низкочастотный сдвиг ( $\geq 40 \text{ см}^{-1}$ ) полосы  $\nu_{\text{вал}}$  при переходе газ–жидкость, увеличение ее интегральной интенсивности с понижением температуры в жидкой фазе, высокочастотный сдвиг полос  $\nu_{\text{деф}}$  при ее практически постоянной интенсивности характерны для систем с водородной связью. Указанные факты согласуются с представлениями об ассоциативных процессах в газообразном и жидком  $\text{NH}_3$  [43, 44] и могут служить одним из доказательств образования парных ассоциатов аммиака в жидкой фазе. На образование достаточно прочных комплексов с Н-связью в  $\text{NH}_3$  указывают также результаты изучения ИК-спектров гидридов элементов VA группы в растворах сжиженных благородных газов [7, 14, 16, 45]. В отличие от  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ , растворимость которых в жидком Ar [ $T = (96 \pm 2) \text{ К}$ ] по данным [7, 16, 45] составляет  $4,2 \cdot 10^{-2}$  и  $2,8 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  соответственно,  $\text{NH}_3$  практически не растворим в жидких Ar и Kr, что характерно как для  $\text{H}_2\text{O}$ , так и для значительно менее ассоциированных  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$ .

В работах [7, 14] были сделаны оценки энтальпии межмолекулярных взаимодействий в жидких  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в предположении, что в жидком  $\text{NH}_3$  между двумя молекулами в среднем реализуется одна Н-связь. Это допущение еще более очевидно для жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ . Найденная из ИК-спектров жидкого  $\text{NH}_3$  величина  $\Delta H_{290} = -1,7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов димера  $(\text{NH}_3)_2$  [46]. Для жидкого  $\text{PH}_3$  проведенная оценка  $\Delta H_{298}$  дает  $-0,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что также не противоречит результатам квантово-химических расчетов энтальпии димера  $(\text{PH}_3)_2$   $\Delta H_{298} = -0,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  [47]. Для жидкого  $\text{AsH}_3$  величина  $\Delta H_{298}$  практически равна нулю.

В табл. 7 приведены значения времен колебательной ( $\tau_V$ ) и ориентационной ( $\tau_R$ ) релаксации молекул  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$ , рассчитанные по контуру линии  $\nu_2$  в спектре КР согласно [9, 38, 39]. Вид спектра КР жидкого фосфина в области деформационных колебаний при двух различных поляризациях представлен на рис. 6. Анализ временного хода полученных колебательных и вращательных ВКФ, а также

данных табл. 7 показал, что величина  $\tau_V$  слабо зависит от температуры жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  и лежит в пределах 1,2–1,5 пс. В то же время понижение температуры жидких гидридов в диапазоне 295–181 К сопровождается заметным увеличением  $\tau_R$ : от 3,1 до 7,4 пс ( $\text{PH}_3$ ) и от 0,4 до 4,8 пс ( $\text{AsH}_3$ ), причем в случае  $\text{AsH}_3$ , в отличие от  $\text{PH}_3$  и большинства других молекул в жидкой фазе [9, 38–40], основной вклад в формирование контура линии  $\nu_2$  при температурах, близких к комнатной, вносит процесс вращательной релаксации. Эти факты могут быть связаны с несколькими обстоятельствами. При высоких температурах молекулы  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  вовлечены в обычное для неассоциированных жидких систем поворотное движение и переориентируются как изолированные кинетические частицы и их движение описывается моделью дебаевского типа [9]. С понижением температуры вращательная способность молекул  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  снижается, что может быть следствием уменьшения числа межчастичных столкновений в единицу времени за счет уменьшения угловой скорости и кинетической энергии молекул, а также усиления межмолекулярных взаимодействий. Одной из наиболее вероятных причин зависимости  $\tau_R$  от температуры гидридов является протекание ассоциативных процессов в этих жидкостях.

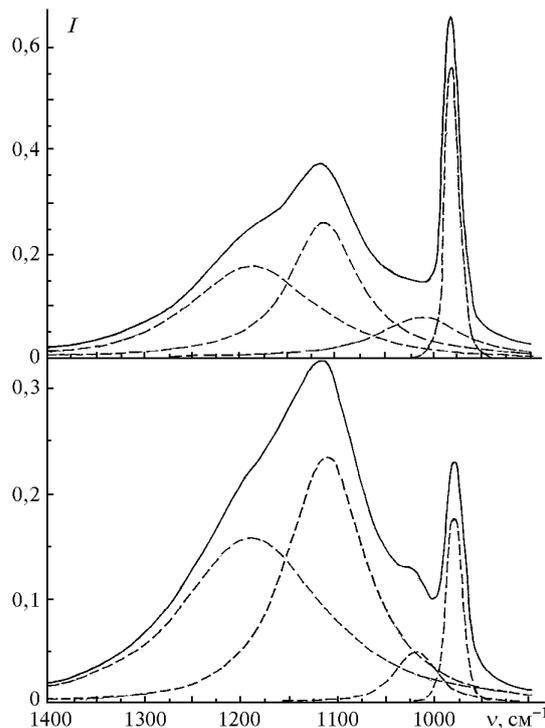


Рис. 6. Спектр КР жидкого фосфина в области деформационных колебаний при двух различных поляризациях ( $T = 243 \text{ К}$ )

В табл. 7 представлены также значения частоты и полуширины линии  $\nu_2$  в изотропном и анизотропном спектрах КР жидких  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  при различных температурах. Из этих данных следует, что понижение температуры в случае  $\text{PH}_3$  приводит к «нормальному» ( $\nu_{\text{iso}} < \nu_{\text{анисо}}$ ) эффекту несовпадения с изменением величины  $\delta\nu$  от  $0,3$  до  $1,8 \text{ см}^{-1}$ . В случае  $\text{AsH}_3$ , напротив, наблюдается «аномальный» ( $\nu_{\text{iso}} > \nu_{\text{анисо}}$ ) эффект несовпадения, при этом изменение температуры арсина практически в том же диапазоне приводит к изменению  $\delta\nu$  от  $0,2$  до  $-4,7 \text{ см}^{-1}$ .

Значения частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), полуширины ( $\Gamma$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), несовпадения максимумов ( $\delta\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) линии  $\nu_2(A_1)$  в изотропном и анизотропном спектрах КР жидких гидридов и времен колебательной ( $\tau_V$ , пс) и ориентационной ( $\tau_R$ , пс) релаксации  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  при различных температурах

Гидрид	$T$ , К	$\nu_{\text{iso}}$	$\Gamma_{\text{iso}}$	$\nu_{\text{aniso}}$	$\Gamma_{\text{aniso}}$	$\delta\nu = \nu_{\text{aniso}} - \nu_{\text{iso}}$	$\tau_V$	$\tau_R$
$\text{PH}_3$	290	974,4	18,3	974,7	22,2	0,3	1,15±0,10	3,25±0,20
	269	975,7	17,0	976,1	18,9	0,4	1,30±0,10	4,72±0,15
	240	977,6	16,2	978,5	17,8	0,9	1,41±0,07	6,10±0,12
	222	980,1	15,7	981,4	17,2	1,3	1,40±0,05	6,47±0,10
	181	981,8	15,2	983,6	16,5	1,8	1,48±0,05	7,42±0,10
$\text{AsH}_3$	295	899,9	18,1	900,1	30,9	±0,2	1,55±0,10	0,40±0,15
	267	903,2	17,1	902,3	26,7	-0,9	1,31±0,07	0,68±0,12
	241	906,1	16,9	902,8	23,8	-3,3	1,21±0,06	1,50±0,12
	221	908,7	15,0	904,6	17,3	-4,1	1,32±0,05	3,05±0,10
	182	911,8	14,6	906,2	15,9	-4,7	1,44±0,05	4,75±0,10

В отличие от многих жидких систем связывать наличие как «нормального», так и «аномального» эффектов несовпадения в жидких гидридах с проявлением только резонансного обмена колебательной энергией, по-видимому, не совсем правомерно. Это связано с тем, что несовпадения максимумов линий со сложной структурой в изотропном и анизотропном спектрах кроме резонансного обмена могут быть обусловлены различными интенсивностью и степенью деполяризации элементарных составляющих и зависят от концентрации различного типа ассоциатов. При этом если в большинстве жидкостей резонансный обмен энергией может происходить главным образом между ассоциатами одного типа, то в случае жидких гидридов понижение их температуры приводит к смещению равновесия между различными структурными образованиями и, как следствие, изменению интенсивности и степени деполяризации соответствующих составляющих контура линии  $\nu_2$  в изотропном и анизотропном спектрах КР. Такое утверждение не противоречит представлениям, развитым недавно в [48], и с учетом наличия как «нормального» ( $\text{PH}_3$ ), так и «аномального» ( $\text{AsH}_3$ ) эффектов несовпадения максимумов линии  $\nu_2$  в спектрах КР жидких гидридов свидетельствует в пользу сделанных выше предположений о различном характере межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемых жидкостях. Следует отметить, что кроме упомянутых причин заметный вклад в величину  $\delta\nu$  могут вносить жесткие внутримолекулярные перегруппировки в ассоциатах типа  $(\text{PH}_3)_2$  и  $(\text{AsH}_3)_2$  [49]. Однако этот вопрос на сегодняшний день остается открытым и требует дальнейших исследований.

Переход в пределах одной группы от гидрида элемента 2-го периода ( $\text{NH}_3$ ) к гидридам элементов 3-го ( $\text{PH}_3$ ) и 4-го ( $\text{AsH}_3$ ) периодов должен, с одной стороны, сопровождаться уменьшением склонности молекул к образованию Н-связей по крайней мере вследствие уменьшения электроотрицательности гидридообразующего элемента. С другой стороны, в указанном ряду по известным причинам (например, из-за увеличения поляризуемости) должна увеличиваться энергия неспецифического (ван-дер-ваальсова) взаимодействия. Поэтому зарегистрированный в работах [41, 42] заметный низкочастотный сдвиг полосы  $\nu_{\text{вал}}$  в ИК-спектре жидкого арсина при практически неизменной величине интегрального коэффициента поглощения, более чем десятикратное изменение величины  $\tau_R$ , а также наличие значительного «аномального» эффекта несовпадения максимумов линии  $\nu_2$  в изотропном и анизотропном спектрах

КР при понижении температуры связаны, на наш взгляд, именно с усилением ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами  $\text{AsH}_3$ . Приведенные факты позволяют установить ряд уменьшения энергии специфических межмолекулярных взаимодействий в жидких гидридах элементов VA группы:  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 \geq \text{AsH}_3$ .

В табл. 8 приведены параметры полос, наблюдаемых в ИК-спектрах гидридов элементов VI группы в газовой и жидкой фазах [50–52]. Спектры ИК-поглощения жидких  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$  в области основных колебаний, а также вид контура полосы первого обертона  $2\nu_{\text{вал}}$  этих гидридов при различных температурах даны на рис. 7, 8.

Таблица 8

Частотное положение ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), абсолютные ( $A \cdot 10^8$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и относительные ( $A_{\text{отн}}$ ) интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$  в газовой и жидкой фазах ( $T = 293 \text{ K}$ )

Тип колебаний	$\text{H}_2\text{S}$			$\text{H}_2\text{Se}$		
	$\nu$	$A$	$A_{\text{отн}}$	$\nu$	$A$	$A_{\text{отн}}$
Газ						
$\nu_1$	2615			2345		
		0,06	25		6,5	100
$\nu_3$	2625			2358		
$\nu_2$	1183	0,24	–	1034	0,8	12
Жидкость						
$\nu_{\text{вал}}$	2580	12,0	100	2305	14,0	100
$\nu_{\text{деф}}$	1186	2,9	15,40	1030	2,4	17,1
$\nu_{\text{вал}} + \nu_{\text{деф}}$	3757	1,4	10,8	3323	0,8	5,7
$2\nu_{\text{вал}}$	±5100	0,24	19	±4530	1,0	7,2
$2\nu_{\text{вал}} + \nu_{\text{деф}}$	±6200	0,046	35	±5540	0,02	14
$3\nu_{\text{вал}}$	±7500	0,006	5	±6680	0,04	26
$3\nu_{\text{вал}} + \nu_{\text{деф}}$	±8590	0,002	1,5	±7650	0,001	0,7
$4\nu_{\text{вал}}$	–	–	–	±8740	0,002	1,4

Как видно из данных табл. 8, для  $\text{H}_2\text{S}$  при переходе газ – жидкость наблюдаются значительные низкочастотный сдвиг полосы  $\nu_{\text{вал}}$  ( $\Delta\nu \approx 34 \text{ см}^{-1}$ ,  $T = 292 \text{ K}$ ) и высокочастотный сдвиг полосы  $\nu_{\text{деф}}$  ( $\Delta\nu \approx 50 \text{ см}^{-1}$ ,  $T = 292 \text{ K}$ ). Положение последней существенно зависит от температуры, смещаясь в низкочастотную область с ее понижением. При понижении температуры интегральный коэффициент поглощения полосы  $\nu_{\text{вал}}$  в спектре жидкого  $\text{H}_2\text{S}$  возрастает с  $11,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 300 К до  $18,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 180 К, а величина  $A$  для полосы  $\nu_{\text{деф}}$  немного уменьшается.

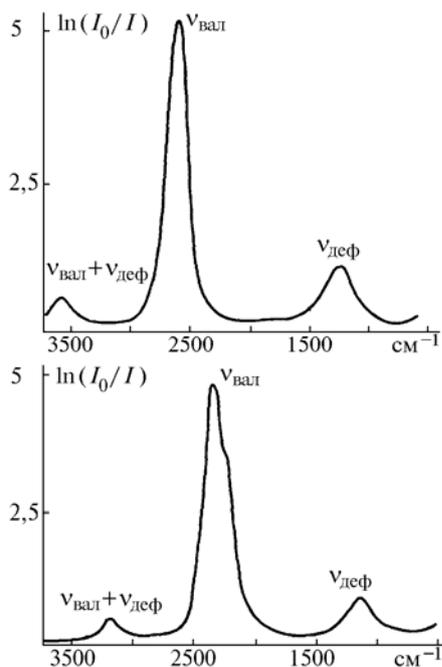


Рис. 7. Спектры ИК-поглощения жидких сероводорода (а) и селеноводорода (б) в области основных колебаний при  $T = 294$  и  $293$  К соответственно;  $l = 0,1$  мм

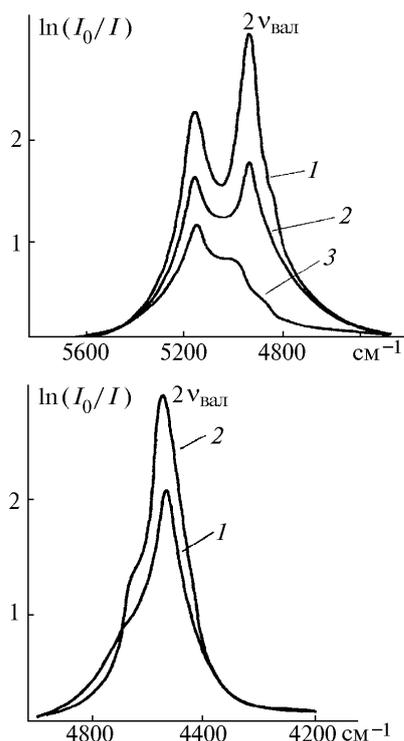


Рис. 8. Спектры ИК-поглощения жидких сероводорода (а) и селеноводорода (б) в области  $2\nu_{\text{вал}}$  при различных температурах  $T$ , К: а - 1 - 199; 2 - 247; 3 - 292;  $l = 5$  мм ( $\text{H}_2\text{S}$ ); б - 1 -  $T = 213$  К, 2 - 293;  $l = 1,5$  мм ( $\text{H}_2\text{Se}$ )

Для  $\text{H}_2\text{Se}$  переход газ – жидкость сопровождается смещением полосы  $\nu_{\text{вал}}$  в низкочастотную область на  $\cong 40 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $\nu_{\text{деф}}$  практически не меняет своего положения. При понижении температуры интегральный ко-

эффициент поглощения полосы  $\nu_{\text{вал}}$  в спектре жидкого  $\text{H}_2\text{Se}$  немного увеличивается (с  $14,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $295 \text{ К}$  до  $15,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $213 \text{ К}$ ).

Следует отметить чрезвычайно большой рост интенсивности полосы  $\nu_{\text{вал}}$   $\text{H}_2\text{S}$  при переходе из газовой фазы в жидкость – более чем в 200 раз (для воды на порядок меньше). Резкое возрастание интенсивности слабой S–H-связи по сравнению с газовой фазой не означает, однако, такого же возрастания способности  $\text{H}_2\text{S}$  образовывать ассоциаты при переходе газ – жидкость, поскольку мерой прочности H-связей служит не просто изменение  $\Delta H$ , а величина  $\Delta A^{1/2} = A_{\text{связ}}^{1/2} - A_{\text{своб}}^{1/2}$ , где  $A_{\text{своб}}$  и  $A_{\text{связ}}$  – интегральные коэффициенты поглощения групп АН в изолированной молекуле – доноре протона и в комплексе АН ... В соответственно [53]. Пропорциональность между энтальпией водородной связи  $\Delta H$  и величиной  $\Delta A^{1/2}$  можно записать в виде [54]:

$$\Delta H = -2,9 (A_{\text{связ}}^{1/2} - A_{\text{своб}}^{1/2}). \quad (9)$$

Здесь  $\Delta H$  выражено в  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а величина  $A$  в  $\text{см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ . Данное правило распространяется на все известные связи типа X–H ... В ( $X = \text{O}, \text{N}, \text{C}, \text{S}$  и т.д.) и охватывает все классы водородных связей в комплексах состава 1 : 1 в диапазоне энергий  $0,1 \div 15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , в том числе чистые ассоциированные жидкости.

Для оценки энтальпии водородной связи в жидком  $\text{H}_2\text{S}$  было использовано соотношение (9) в измененном виде [50]:

$$-\Delta H = 2,9 [(A_{\text{связ}}/m)^{1/2} - A_{\text{своб}}^{1/2}], \quad (10)$$

где  $m$  – число водородных связей, образуемых молекулой-протонодонором. Исходя из строения молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ , можно ожидать, что величина  $m$  должна изменяться в пределах  $1 \leq m \leq 2$ . Величина  $A_{\text{своб}} = 0,0014 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  соответствует интегральному коэффициенту поглощения полосы  $\nu_{1,3} (\text{SH})$  в газовой фазе с точностью до коэффициента  $L(n)$  ( $n$  – показатель преломления  $\text{H}_2\text{S}$ ), учитывающего изменение напряженности поля световой волны при переходе газ–жидкость, а величина  $A_{\text{связ}} = 0,335 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  – интегральному коэффициенту поглощения полосы  $\nu_{\text{вал}}$  (SH) в жидкости. Тогда интервал значений энтальпии водородной связи SH ... S в жидком  $\text{H}_2\text{S}$  будет равен  $(-1,0) \div (-1,6) \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $213 \text{ К}$  ( $T_{\text{кип}}$ ) в зависимости от строения гипотетического изолированного ассоциата.

По аналогии с жидкой водой [55] существующее в жидком  $\text{H}_2\text{S}$  равновесие между протонодонорными и протоакцепторными фрагментами этой молекулы можно описать следующей простой схемой:



Выражение константы равновесия процесса типа (11) имеет вид

$$K = \frac{X_{\text{связ}}}{X_{\text{своб}} X (:S_{\text{своб}})} = \frac{X_{\text{связ}}}{X_{\text{своб}}^2}, \quad (12)$$

где  $X_{\text{связ}}$  и  $X_{\text{своб}}$  – мольные доли «связанных» и «свободных» SH-групп, определяемые из уравнения Ламберта–Бера. Используя эти соотношения, можно оценить среднее значение энтальпии образования водородных связей в жидком  $\text{H}_2\text{S}$ . Оно равно  $-(1,5 \pm 0,2) \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что согла-

суется с приведенной оценкой значения  $\Delta H$ , полученной на основе анализа интенсивности полосы  $\nu_{\text{вал}}$  жидкого  $\text{H}_2\text{S}$ .

Анализ интенсивностей компонент полосы  $2\nu_{\text{вал}}$  в спектре жидкого  $\text{H}_2\text{S}$  позволил определить долю «связанных» и «свободных» осцилляторов S–H в жидкой фазе и на этой основе рассчитать значения интегральных коэффициентов поглощения соответствующих им компонент полосы валентных колебаний в ИК-спектре жидкого  $\text{H}_2\text{S}$ :  $A_{\text{своб}}(\nu_{\text{вал}}) = 0,12 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  и  $A_{\text{связ}}(\nu_{\text{вал}}) = 0,6 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ . Применяя соотношение (12), получаем, что по этим оценкам значение энтальпии образования H-связи между молекулами  $\text{H}_2\text{S}$  в жидкости лежит в пределах  $-\Delta H = 0,6 \div 1,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Данный результат удовлетворительно согласуется с квантово-химическими расчетами энергии образования димера  $(\text{H}_2\text{S})_2$  [47]. Величина  $\Delta H = -0,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  представляет собой оценку снизу энтальпии водородной связи в жидком  $\text{H}_2\text{S}$ .

Таким образом, характер ИК-спектра жидкого  $\text{H}_2\text{S}$  в области валентных колебаний и их первого обертона указывает на образование водородных связей в жидком  $\text{H}_2\text{S}$ , прочность которых, однако, существенно меньше, чем для жидкой воды. Доля «свободных» молекул  $\text{H}_2\text{S}$  в жидкой фазе при 290 К составляет  $\cong 75\%$ .

Единственно возможной оценкой энтальпии водородных связей в жидком  $\text{H}_2\text{Se}$  остается уравнение (9), поскольку значительная часть молекул  $\text{H}_2\text{Se}$  в жидкости, очевидно, остается «свободной». При  $A_{\text{связ}} = 0,314 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  и  $A_{\text{своб}} = 0,170 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  ( $T = 206 \text{ К}$ ) получаем  $\Delta H = -0,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , т.е. регистрируемые по спектрам ИК-поглощения межмолекулярные водородные связи в жидком  $\text{H}_2\text{Se}$  слабее, чем в  $\text{H}_2\text{S}$ . В пользу этого утверждения говорит, по-видимому, и большая относительная интенсивность полосы  $2\nu_{\text{вал}}$   $\text{H}_2\text{Se}$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{S}$ , а также значительно большая по сравнению с  $\text{H}_2\text{S}$  растворимость  $\text{H}_2\text{Se}$  в жидком Kr [56].

Как и в случае рассмотренных выше гидридов элементов IV и V групп, спектры КР халькогеноводородов изучены гораздо меньше, чем их ИК-спектры, причем в большей степени это относится к селеноводороду. Известны работы по исследованию спектров КР сероводорода в газовой фазе [57, 58] и селеноводорода в твердом состоянии [59]. Спектры  $\text{H}_2\text{S}$  в жидком состоянии изучались в [58, 60]. Значения частот основных колебаний в спектрах КР  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$  в газовой и жидкой фазах приведены в табл. 9.

Таблица 9

Частотное положение ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) линий основных колебаний в спектрах КР халькогеноводородов в газовой и жидкой фазах

Тип колебаний	$\text{H}_2\text{S}$		$\text{H}_2\text{Se}$	
	Газ $T = 293 \text{ К}$	Жидкость $T = 207 \text{ К}$	Газ $T = 293 \text{ К}$	Жидкость $T = 272 \text{ К}$
$\nu_1$	2611,2	2580,0	2340,6	2308,5
$\nu_3$	2627,1		2355,5	
$\nu_2$	1183,0	1179,7	1031,6	1030,0

Из данных этой таблицы следует, что аналогично колебательным спектрам гидридов элементов IV и V групп и ИК-спектрам  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$  линия валентных колебаний, которая представляет собой суперпозицию линий, отвечающих колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , и не разрешается в условиях эксперимента, при переходе газ – жидкость испытывают заметный низкочастотный сдвиг. В то же время частотное положение

линий деформационных колебаний практически неизменно. Анализ формы линии  $\nu_2$  в спектре КР жидкого сероводорода в температурном диапазоне 188–295 К показал, что контур этой линии имеет вращательное происхождение, при этом в отличие от других рассмотренных выше гидридных молекул переориентация молекул  $\text{H}_2\text{S}$  происходит путем одновременного скачка. Временной ход полученных корреляционных функций колебательной и вращательной релаксации, значения соответствующих характеристических времен этих процессов, а также углов поворота молекул сероводорода позволяют сделать вывод о возможности образования слабых ассоциатов в этой жидкости.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии и спектроскопии КР жидкие халькогеноводороды слабо ассоциированы за счет межмолекулярных водородных связей, причем энергия H-связей уменьшается в ряду  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se}$ .

## 8. Заключение

Исследование спектров ИК-поглощения молекул в газах позволяет получить многочисленные сведения об их структуре и молекулярной динамике. Переход к жидкой фазе дополняет эти сведения информацией о строении жидкости и характере межмолекулярных взаимодействий в условиях ансамбля молекул большой плотности. Как видно из приведенного выше материала, уникальные возможности экспериментального комплекса позволяют получить не только чисто спектроскопическую (и очень важную) информацию о строении жидкостей и динамике молекул в широком интервале температур, но и выявить отличия в механизме межмолекулярного взаимодействия в этих жидкостях.

Исследование спектров ИК-поглощения жидких гидридов элементов IV–VI групп интересно еще с одной точки зрения. Как видно из значений температур фазовых переходов гидридов, приведенных в табл. 2, эти вещества можно отнести к классу так называемых криогенных растворителей. Недостатком жидких гидридов как растворителей является сильное собственное поглощение в среднем ИК-диапазоне. С другой стороны, эти растворители могут существовать в жидком состоянии до температур выше комнатной (кроме  $\text{SiH}_4$ ). Их высокая химическая реакционная способность может рассматриваться как достоинство, и как недостаток. В растворах жидких гидридов в широком температурном интервале можно изучать химические процессы с участием растворенных в них веществ с концентрацией от 1–3% и ниже. Наличие данных о спектрах поглощения жидких гидридов позволяет применить метод ИК-спектроскопии для количественного анализа. Например, сообщается об определении примесей  $\text{CO}_2$  в  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$  [26], углеводородов,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{PH}_3$  [16],  $\text{CS}_2$  в жидком  $\text{H}_2\text{S}$  [61],  $\text{H}_2\text{O}$  в жидких гидридах элементов V и VI групп [62].

Таким образом, изучение процессов поглощения ИК-излучения летучими неорганическими гидридами элементов IV–VI групп в жидком состоянии и их растворов в сжиженных газах представляет собой важное направление молекулярной спектроскопии, развивающее ее криогенный вариант. Получаемая при этом информация интересна с точки зрения исследования реакционной способности неорганических гидридов, их глубокой очистки и анализа.

1. Девятовых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды высокой чистоты. М.: Наука, 1974.
2. Tuck D.G. // Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. G.W. Wilkinson. New York: Pergamon Press, 1982. V. 1. P. 683.

3. *Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274.
4. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 647 с.
5. *Pugh L.A., Rao K.N.* // Molecular Spectroscopy. Modern Research. V. 2. New York: Academic Press, 1976. P. 165.
6. *Di Lonardo G., Fuzina L. and Johns J.* // J. Molec. Spectrosc. 1984. V. 104. P. 282.
7. *Sennikov P.G., Raldugin D.A., Nabiev Sh.Sh., Revin V.A. and Khodzhev B.S.* // Spectrochim. Acta. 1996. V. 52A. P. 453.
8. *Молекулярная криоспектроскопия* / Под ред. М.О. Буланина. СПб.: Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 1993. 300 с.
9. *Набиев Ш.Ш.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 560.
10. *Криохимия* / Под ред. М. Московича и Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
11. *Климов В.Д., Мамченко А.В., Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1819.
12. *Шкрунин В.Е., Ефимычев Л.А., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г.* // Высококичтые вещества. 1988. № 6. С. 221.
13. *Меликова С.М.* // Журн. прикл. спектроск. 1986. Т. 45. С. 515.
14. *Сенников П.Г., Ралдугин Д.А., Шкрунин В.Е., Тохадзе К.Г.* // Высококичтые вещества. 1992. № 5–6. С. 107.
15. *Nabiev Sh.Sh., Klimov V.D.* // Mol. Phys. 1994. V. 81. С. 395.
16. *Кондауров В.А., Меликова С.М., Набиев Ш.Ш., Сенников П.Г., Ралдугин Д.А., Щепкин Д.Н.* // Высококичтые вещества. 1993. № 3. С. 119.
17. *Морачевский А.Г., Соколов И.Б.* // Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 188 с.
18. *Bulanin M.O.* // J. Mol. Struct. 1973. V. 19. С. 59.
19. *Hawranek J., Neelakemtan P., Yang R., Jones R.* // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. P. 111.
20. *Кесслер И.* // Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964. 288 с.
21. *Денисов Г.С., Терушкин Б.С.* // Молекулярная спектроскопия. Л.: ЛГУ, 1981. Вып. 5. С. 232.
22. *Юга Р., Халдна Ю.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 1564.
23. *Pugh L.A., Rao K.N.* // Molecular Spectroscopy. Modern Research. V. 2. New York: Academic Press, 1976. P. 165.
24. *Halonen L., Child M.S.* // Comput. Phys. Comm. 1988. V. 57. P. 173.
25. *Bregier R., Lepage P.* // J. Molec. Spectrosc. 1973. V. 45. P. 450.
26. *Сенников П.Г., Шкрунин В.Е., Меликова С.М., Лебедева Ю.А.* // Высококичт. вещества. 1992. № 2. С. 127.
27. *Wilkinson G.P. and Wilson M.K.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 3867.
28. *Ball D.F., McKean D.C.* // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. P. 1375.
29. *Levin J.W., King W.T.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 18. P. 3867.
30. *Chalmers A.A., McKean D.C.* // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21. P. 1941.
31. *Levin J.W.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1244.
32. *Fournier R., Savoie R., The N., Cabana A.* // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 35.
33. *Девятых Г.Г., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г., Шкрунин В.Е.* // Высококичтые вещества. 1988. № 6. С. 21.
34. *Kawasaki N., Kawai E., Sato H., Sugai K., Hanabusa M.* // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 1395.
35. *Lavorel B., Millot G., Kou Q.L., Guelachvili G., Bouzouba K., Lepage P., Tyuterev V.G., Pierre G.* // J. Molec. Spectrosc. 1990. V. 143. P. 35.
36. *Nguyen Dinh The, Gagnon J.-M., Belzile R., Cabana A.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 327.
37. *Nabiev Sh., Ostroukhova I., Revina N., Palkina L., Sennikov P., Raldugin D.* // Abstr. XII-th Inter.Symp. and School on High Resolution Molec.Spectrosc. (Petershof, 1996). Sankt-Petersburg Univ. Publ. Petershof. 1996. P. 88.
38. *Nabiev Sh.Sh. and Ostroukhova I.I.* // J. Fluor. Chem. 1992. V. 58. P. 287.
39. *Набиев Ш.Ш., Остроухова И.И.* // Высококичтые вещества. 1993. № 5. С. 121.
40. *Набиев Ш.Ш., Остроухова И.И., Ревина Н.В., Суханов Л.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 961.
41. *Девятых Г.Г., Сенников П.Г., Набиев Ш.Ш.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 629.
42. *Набиев Ш.Ш., Сенников П.Г., Сартаков Б.Г., Остроухова И.И., Ревина Н.В., Серик В.Ф., Яшина Э.В.* // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 8.
43. *Marten A.N.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3117.
44. *Suzer C. and Andrews L.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5131.
45. *Набиев Ш.Ш., Сенников П.Г., Ралдугин Д.А., Ревин В.А., Ходжиев Б.С.* // Высококичтые вещества. 1994. № 2. С. 22.
46. *Del Bene J.E.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 603.
47. *Frisch M.J., Pople J.A. and Del Bene J.E.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P.3664.
48. *Перельгин И.С., Краузе А.С.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. С. 929.
49. *Стариков В.И., Тютерев В.Г.* Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.
50. *Девятых Г.Г., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г., Шкрунин В.Е.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. С. 638.
51. *Сенников П.Г., Шкрунин В.Е., Тохадзе К.Г.* // Высококичтые вещества. 1991. № 1. С. 183
52. *Sennikov P.G., Raldugin D.A., Shkrinin V.E., Tokhadze K.G.* // J. Molec. Struct., 1990. V. 219. P. 203.
53. *Sennikov P.G.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. V. 4973.
54. *Йогансен А.В.* // Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1982. С. 112.
55. *Schioberg D., Buanam-Om C. and Luck W.A.P.* // Spectrosc. Lett. 1971. V. 12. P. 83.
56. *Sennikov P.G., Shkrinin V.E., Tokhadze K.G.* // J. Mol. Liquids. 1990. V. 46. P.29.
57. *Frunder H., Angstl R., Illig D., Schretter H.W., Lechuga-Fossat L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. and Murhy W.F.* // Can. J. Phys. 1985. V. 63. P. 1189.
58. *Salmoun F., Dubessy J., Garrabos Y. and Marsault-Herail F.* // J. Raman Spectrosc. 1994. V. 25. P. 281.
59. *Paldus B., Schlueter S.A. and Andersen A.* // J. Raman Spectrosc. 1992. V. 23. P. 87.
60. *Mazzacuraty V., Ricci M., Ruocco G. and Mardone M.* // Mol. Phys. 1983. V. 50. P. 1083.
61. *Ралдугин Д.А., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г., Шарибджанов П.И.* // Высококичтые вещества. 1989. № 1. С. 33.
62. *Девятых Г.Г., Сенников П.Г.* // Успехи химии. 1995. V. 64. P. 872.

**Sh.Sh. Nabiev, P.G. Sennikov. Experimental Complex for Investigation of Vibrational Spectra of Hydrides of Elements from IV–VI Groups in Liquid Phase and in Solution of Liquefied Gases.**

A system of specialized experimental instruments for investigation of vibrational spectra of thermodynamically tolerant volatile inorganic hydrides of elements from IV–VI groups of 3–4 periods in liquid phase and in solutions of liquefied gases is under discussion. Basic methods of measuring the concentrations of dissolved matters and integral absorption coefficients are presented. The obtained results and the mechanisms of intermolecular interactions in criosolutions of the volatile inorganic hydrides (SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, and H<sub>2</sub>Se) are discussed based on data on the intensities, frequency positions, and shapes of vibrational bands.