

УДК 541.117

**КРИОГЕННАЯ УСТАНОВКА НА ТВЕРДОМ АЗОТЕ
И ИК-СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ SO₂, ИЗОЛИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ
ИЗ КСЕНОНА ПРИ 45 К**

Н. А. Уваров, А. В. Головкин, Л. В. Серебrenников, В. Ф. Шевельков, А. М. Пчелкин

(кафедра физической химии)

Криогенная установка на твердом азоте для исследования химических реакций молекул в матрицах из ксенона при температурах 35–50 К. ИК-спектры молекул диоксида серы в этих условиях и их сравнение со спектрами при 12 К.

Криогенная аппаратура является ядром любого эксперимента по матричной изоляции молекул. В зависимости от решаемых в конкретной работе задач могут исполь-

зоваться различные материалы матриц и соответственно, области температур. Имеющиеся в нашем распоряжении заливные гелиевые криостаты [1] дают возможность про-

водить исследования в интервале температур 10–30 К, что оптимально при использовании в качестве матричного вещества аргона, криптона и азота. Эти условия хороши для изоляции паров труднолетучих веществ, продуктов реакций атомов металлов с молекулами окислителей (кислород, галогены). При исследовании реакций двух молекулярных систем в ряде случаев оказывается, что в матрицах из аргона при температурах 10–20 К скорость химических реакций настолько мала, что невозможно проследить образование продуктов при достаточно высокой степени их изоляции (высоком разбавлении) в приемлемое для эксперимента время. В частности, это относится к низкомолекулярным органическим соединениям, изоляция которых в аргоне обычно требует разбавлений существенно больших, чем 1:1000. Использование других инертных газов, таких как Кг или Хе, при температурах ниже 30 К ведет к ухудшению оптических свойств матриц (сильному рассеянию) из-за неоптимальных температурных условий осаждения, при этом образуются неоднородные, так называемые «снегообразные» матрицы. При этом часто приходится сталкиваться с тем, что проведение сильно экзотермических реакций в таких условиях ведет к образованию областей конденсированной фазы продуктов из-за недостаточной теплопроводности «снегообразных» матриц [1].

Поэтому для изучения реакций такого типа, как, например, глиоксаль – перекись водорода [2], целесообразно использовать установку с рабочим диапазоном температур 35–50 К, предоставляющую возможность достаточно длительно термостатировать образец. Нами разработана достаточно дешевая установка такого типа, описание которой приведено ниже.

Конструкция установки

Для получения низких температур используется отрицательный тепловой эффект испарения жидкого азота. Температура ниже 77 К в этой установке достигается за счет вакуумирования объема над поверхностью конденсированной фазы азота. При этом последний переходит из жидкого состояния в твердое и охлаждается с уменьшением давления пара по уравнению [3]

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} - 359.36 / T + 7.66558.$$

Таким образом, хладагентом является твердый азот, обладающий большой теплоемкостью, что обеспечивает длительное термостатирование. Минимальная температура, достигаемая на оптическом блоке составляет 35 К. Рабочий диапазон температур 40–50 К достаточен для получения оптически прозрачной матрицы из ксенона, а скорость химических реакций органических молекул возрастает настолько, что делает возможным спектральное изучение промежуточных и конечных продуктов. Устройство криостата на твердом азоте представлено на рис. 1.

Скорость и глубина охлаждения азота зависят от эффективности вакуумирования. Для увеличения скорости откачки должны применяться максимально короткие вакуумные линии, как можно большего сечения. В описываемой установке использован форвакуумный насос производительностью 300 л/мин. Вакуумная линия сделана из металлического гибкого шланга длиной 3 м и внутренним сечением 28 мм. Цельный медный оптический блок сообщает установке высокую теплоемкость, что позволяет избежать скачков температуры, в частности при проведении фотолиза матриц достаточно мощными источниками света. Дросселирование откачки позволяет варьировать температуру блока в диапазоне восьми градусов, однако скорость ее изменения составляет приблизительно 1К/ч. Для быстрого нагревания блока используют нагреватели, расположенные в непосредственной близости к поверхности блока. Измерения температуры

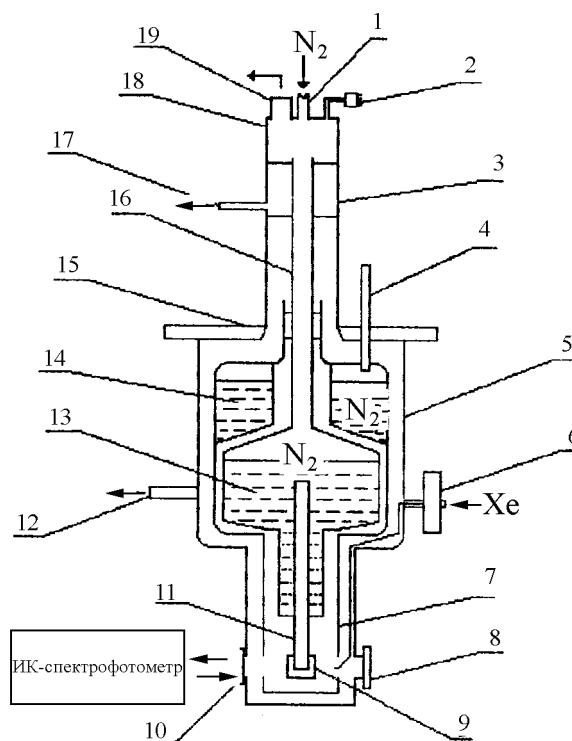


Рис. 1. Схема криостата на твердом азоте: 1 – горловина для заливки азота в вакуумируемый объем, 2 – выход контактов термодатчиков (диодов), 3 – вакуумное уплотнение поворота оптического блока, 4 – трубка для заливки азота в охранный объем, 5 – корпус, 6 – натекатель, 7 – азотный экран, 8 – фланец ввода вещества, 9 – оптический блок, 10 – окошко, 11 – латунный стержень, 12 – выход для вакуумирования криостата, 13 – объем твердого азота, 14 – объем жидкого азота, 15 – верхний фланец криостата, 16 – трубка подвески, 17 – выход откачки охранный объема уплотнения, 18 – верхняя капка, 19 – откачка объема твердого азота

проводили с помощью калиброванных германиевых диодов, падение напряжения на которых при постоянном токе (обычно 50 или 100 мкА) линейно зависит от температуры в диапазоне 35–273 К. Объем отверждаемого азота составляет три литра. Использование паромасляного диффузионного насоса с охлаждаемой ловушкой позволяет поддерживать давление внутри рабочего объема не выше 10^{-3} мм рт. ст. даже при больших количествах напыляемого газа и при низкой скорости его осаждения на оптический блочок. В настоящей работе использовали дополнительную емкость с жидким азотом в качестве экрана. При отсутствии в ней жидкого азота температура блочка не опускалась ниже 50 К. Длительность непрерывного эксперимента достигала 36 ч, при этом стабильность температуры оптического блочка была в пределах одного градуса.

Спектр молекулы SO₂

В качестве модельного объекта для испытания установки мы использовали молекулу SO₂. Спектры SO₂ в ксеноне были подробно исследованы в работе [4], проведенной на спектрофотометре «IR-75». Для уменьшения систематических ошибок в настоящей работе использован тот же самый экземпляр спектрофотометра. Сопоставляя результаты этих работ, можно судить о свойствах получающихся матриц в криостате на твердом азоте. Полученные спектры SO₂ представлены на рис. 2.

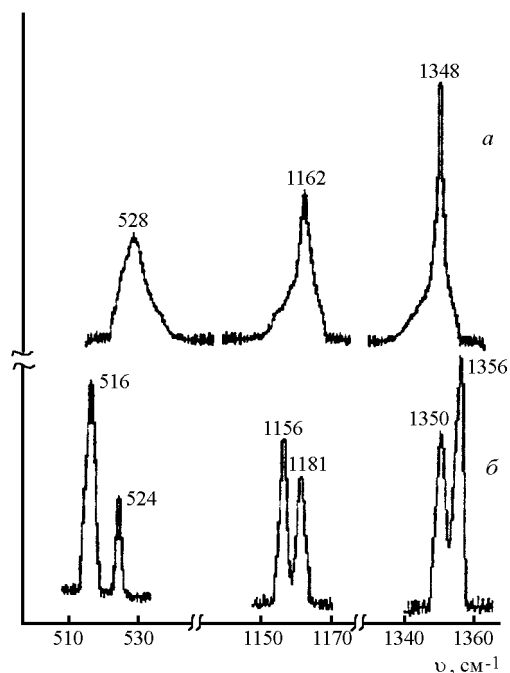


Рис. 2. ИК-спектры молекулы SO₂, изолированной в ксеноне в соотношении 1/1000 при температуре, К: а – 45 [4], б – 12

В работе [4] была предложена феноменологическая модель матричных сдвигов, в которой частота колебаний молекулы в матрице равна

$$\nu_M = \nu_f + \Delta\nu_{\text{син}} - \Delta\nu_{\text{кр}},$$

где $\Delta\nu_{\text{син}}$ и $\Delta\nu_{\text{кр}}$ – «синяя» и «красная» компоненты сдвига. Причем $\Delta\nu_{\text{син}}$ получается при решении прямой колебательной задачи с внешним потенциалом, а $\Delta\nu_{\text{кр}}$ задана точно. Особенностью предложенного в [4] потенциала является наличие, помимо абсолютного, локальных минимумов, что позволяло описать расщепление полос в спектре. Обработка с учетом всех минимумов приводила всего к трем различным наборам матричных частот. При этом оказалось, что для ксенона вблизи абсолютного минимума имеются минимумы только одного типа, а все минимумы третьего типа лежат существенно выше. Поэтому для ксенона по модели [4] при низких температурах могут проявляться частоты только из двух наборов. Спектр SO₂, полученный нами при разбавлении ксеноном 1/1000 и температуре оптического блока 45 К, состоит из трех полос: 1348, 1162 и 528 см⁻¹. В отличие от работы [4] в настоящем эксперименте не наблюдалось расщеплений полос, наблюдалось только уширение, связанное с более высокой температурой матрицы. Значения полученных частот колебаний близки к самым слабым полосам из спектра [4], которые хуже остальных описывались моделью. Обработка нашего набора частот 1348, 1162, 528 см⁻¹ по модели [4] показала, что минимум функционала невязок по внутренним координатам совпадает с [4], хотя значения функционала существенно больше. Возможно, это результат более высокой температуры матрицы, так как в [4] не учитывается влияния температуры матрицы на параметры решетки инертного газа.

Таким образом, несмотря на отличия вышеприведенного спектра от спектра, представленного в [4], очевидно, что он является спектром матрично-изолированной молекулы. Повышение температуры повлияло лишь на картину сдвигов, но не привело к образованию больших количеств полимеров. Это указывает на пригодность описанной установки для изучения спектров продуктов химических реакций методом матричной изоляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвитц М., Озин Г. Криохимия. М., 1979. С. 26.
2. Головкин, Серебренников Л.В., Уваров Н.А., Шевельков В.Ф. // ЖФХ (в печати).
3. Справочник по физико-техническим основам криогеники / Под ред. проф. М.А. Малкова. М., 1973. С. 108.
4. Серебренников Л.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1993. 34. С. 27.