

УДК 541.117.543.422.46

СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, РАСТВОРЕННЫХ В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ: СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Кимельфельд Я. М.

Рассмотрено применение абсорбционной спектроскопии (ИК и УФ) растворов в сжиженных простых газах (N_2 , O_2 , Ar, Kr, Xe) для исследования реакционной способности и механизма реакций. Описаны конструкция криостатов, методика приготовления растворов, приведены данные по растворимости молекул в сжиженных газах. Дан анализ особенностей спектров двухатомных и многоатомных молекул в криорастворах. Показаны возможности метода для исследования неустойчивых молекулярных комплексов и выяснения природы формирования спектров комплексов с водородной связью. Обсуждена специфика нелинейного поглощения ИК излучения молекулами, находящимися в криорастворах. Описан ряд фотохимических реакций в криорастворах. Показана перспективность метода для задач лазерной химии в конденсированной фазе.

Библиография — 101 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1273
II. Методика	1274
III. Растворимость молекул в сжиженных газах	1277
IV. Инфракрасные спектры растворов двухатомных молекул	1279
V. Спектры растворов многоатомных молекул	1280
VI. Спектры растворов молекулярных комплексов	1284
VII. Нелинейное поглощение ИК-излучения и стимулирование химических реакций в криорастворах	1288
VIII. Фотохимические реакции в криорастворах	1291

I. ВВЕДЕНИЕ

Сжиженные благородные газы прозрачны от вакуумной ультрафиолетовой области до дальней инфракрасной области, сжиженные кислород и азот имеют только слабые полосы поглощения в средней ИК-области. Поэтому традиционно изучение растворов молекул в сжиженных газах проводили методами абсорбционной оптической спектроскопии. Последний обзор, посвященный ИК-спектроскопии растворов в сжиженных газах, опубликован в 1973 г. Буланиным [1]. В нем достаточно полно освещены такие аспекты, как растворимость простейших молекул в O_2 , N_2 , Ar и конструкция оптических криостатов. При этом подчеркивалось, что низкая растворимость компенсируется возможностью исследования очень больших слоев растворов, вплоть до 10 метров. В обзоре сделаны выводы об особенностях ИК-спектров растворов молекул в сжиженных газах: сдвиги частот относительно частот в газовой фазе меньше (в среднем до 5 см^{-1}), чем в любом другом окружении, например, матрицах; интегральные интенсивности полос близки к значениям в газовой фазе; ширины полос многоатомных молекул обычно меньше 5 см^{-1} ; ИК-спектр при 90 К из-за сужения полос значительно более информативен, чем при комнатной температуре в традиционном растворителе, например, CCl_4 . Поэтому по ИК-спектру может быть определено наличие тех или иных групп в молекуле, стехиометрия молекулы, ее симметрия и даже геометрия [2].

За прошедшие полтора десятка лет появилось большое число работ, в которых в качестве растворителя использовали также Kr и Xe. При

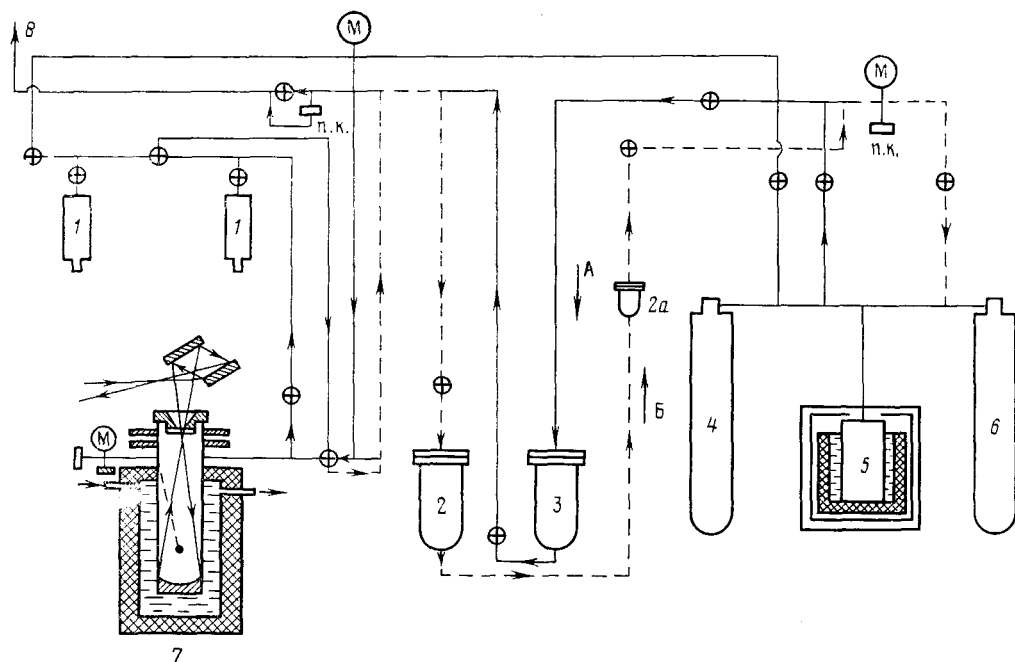


Рис. 1. Схема установки для криоспектроскопии [11]: 1 — сосуды для хранения исследуемых соединений; 2, 2а, 3 — система абсорберов; 4, 5, 6 — сосуды для сбора и хранения инертных газов; 7 — криостат; 8 — выброс под тягу; п. к. — предохранительные клапаны; М — манометры; ⊕ — вентили; А — прямой ход напуска конденсируемого газа в криостат, Б — обратный ход сбора конденсируемого газа в газосборник

повышенных давлений (до 50–60 атм) можно работать в широком диапазоне температур, вплоть до 0°C . Естественно, что это позволило перевести в раствор значительно более сложные молекулы, такие, например, как декаметилферроцен [3]. Стало возможным изучение не только молекул, но и реакций комплексообразования, фотохимических процессов и т. д. Широким фронтом начались исследования воздействия лазерного излучения на молекулы, находящиеся в криорастворах. Наконец, расширился диапазон длин волн, в котором получают спектры — от дальней до ближней ИК и далее до вакуумной ультрафиолетовой области спектра. В целом специфика простого криорастворителя позволила получить новую информацию о внутри- и межмолекулярных процессах.

II. МЕТОДИКА

Авторы работы [4], отмечают, что спектроскопия растворов в сжиженных простых газах имеет много общего с известным методом низкотемпературной матричной изоляции. Однако последний метод не пригоден для изучения слабых полос поглощения из-за трудностей приготовления образцов достаточно большой толщины и рассеяния света матрицами, а также не дает количественной информации о концентрации примесных молекул и, следовательно, об интенсивностях спектральных полос. Кроме того, раствор находится в кювете высокого давления, и реагирующие газы не могут исчезнуть из реакционной области, как это может произойти в методе матричной изоляции, где измерения проводятся в высоком вакууме. Наконец, в матричных экспериментах существует спектроскопическая проблема — расщепление полос, связанное с положением молекул в матрице. Оно возникает от того, что изолированные молекулы могут находиться в различном окружении в твердой матрице, и ИК-полосы часто расщеплены. Поэтому иногда невозможно отличить матричные расщепления от спектральных эффектов, связанных с изменениями в молекуле.

Суть методики приготовления растворов в сжиженных простых газах, включая N_2 и O_2 , состоит в том, что в замкнутый объем, охлаждаемый, как правило, жидким азотом (обозначим жидкий знак L , LN_2) вводится растворяемое вещество и конденсируется газ-растворитель. Автор [1] описал два типа оптических криостатов — с горизонтальной и вертикальной оптической осью. Особенно эффективным представляется разработанный в НИФИ ЛГУ криостат второго типа (рис. 1), позволяющий работать с толщинами поглощающих слоев до 40 см вследствие двукратного прохождения ИК-излучения через раствор. Так как окно криостата не находится в соприкосновении с холодным раствором и его температура всегда близка к комнатной, оно долго может выдерживать высокие давления (до 60–70 атм), что позволяет для сжиженных N_2 , O_2 , Ar, Kr, Xe перекрывать область температур 80–270 К (рис. 2) [5].

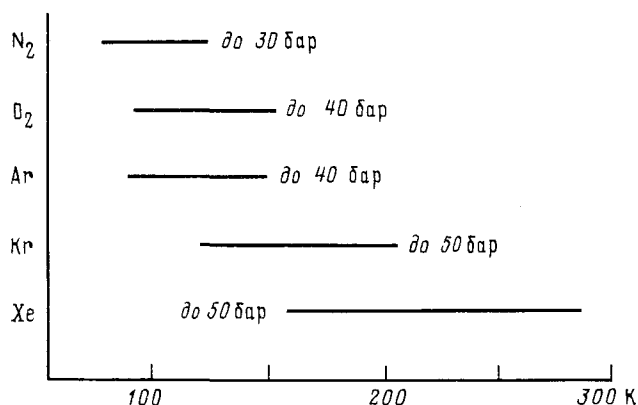


Рис. 2. Область существования жидкой фазы криорастворителей [5]

Довольно эффективную конструкцию криостата с горизонтальной оптической осью применили авторы [6]. Он выполнен почти полностью из латуни для того, чтобы уменьшить эффекты теплового напряжения. Над камерой образца сделана дополнительная экранирующая камера, которая может быть заполнена хладагентом, это позволяет поддерживать постоянную температуру исследуемого раствора без его кипения. Камера образца, как и экранирующая камера, прикрепляются к верхней крышке криостата трубками из нержавеющей стали с низкой теплопроводностью.

Для того, чтобы в таких растворах можно было бы исследовать как можно большее число веществ, недостаточно хорошую их растворимость следует скомпенсировать большой толщиной исследуемого слоя. Оригинальная конструкция многоходовой кюветы была разработана в [7]. Длина пути изменялась от 0,3 до 2,1 м, с шагом 0,6 м. Так как существуют трудности в уплотнении окон при неоднократном понижении температуры, сделана кювета с одним окном, через которое проходили входной и выходной лучи. Как и в прежних вариантах использована известная схема Уайта. Внутренний объем кюветы емкостью 1,5 л окружен газообразным гелием, изменением давления которого можно регулировать охлаждение жидким азотом, находящимся во внешнем объеме. При длине оптического пути 1,5 метра LAg вполне прозрачен, пропускание кюветы во всем исследованном ИК-диапазоне не менее 95%.

В [8] предложена конструкция, в которой изменение оптического слоя на порядок достигается без вмешательства в уайтовскую схему поворотом плоских осветительных зеркал, вынесенных за пределы объема со сжиженным газом.

Схематический горизонтальный разрез криостата с изображением хода лучей показан на рис. 3, а. Перестройка оптической схемы на два прохождения осуществляется поворотом плоского зеркала 1, при этом свет попадает сразу на выходное уайтовское зеркало 3 (штриховая линия), затем поворотом плоского зеркала 5 выводится на ось OO' .

Вертикальное сечение криостата схематически показано на рис. 3, б. Исследуемый раствор находится в кювете 10, которая представляет собой трубу с внутренней резьбой для крепления уайтовских зеркал.

Автор [8] отмечает преимущества криостата по сравнению с предыдущими конструкциями [1, 7]. Во-первых, обеспечивается большой оптический слой при малом объеме образца (300 мл), при этом достигается не только экономия дорогостоящих газов-растворителей (особенно Хе), но и однородность температуры в кювете. Во-вторых, имеется возмож-

ность перестройки оптического слоя в одном и том же образце на порядок, причем для этого не нужно двигать никаких оптических деталей в сжиженном газе. В-третьих, можно работать на стандартных спектральных приборах без дополнительных осветительных устройств.

Особый интерес представляет получение затвердевших оптически прозрачных твердых растворов, так как растворенные молекулы находятся в поле известной симметрии. Твердые образцы, получающиеся при замораживании сжиженных благородных газов, могут иметь более высокую степень кристалличности, чем получающиеся прямой конденсацией газов. Довольно толстые образцы разбавленных твердых растворов достаточно прозрачны для абсорбционной спектроскопии. Вследствие того, что твердые растворы содержатся в кювете, где может поддерживаться избыточное давление паров растворителя, в отличие от метода матричной изоляции температура может подниматься до точки плавления твердого образца. Конструкцию соответствующих криостатов разработал Майер [9]. Чтобы получить твердый раствор в Хе (обозначим SXe), низ кюветы с длиной оптического пути 1,3 см охлаждается до -117°C , примерно на 5°C ниже точки замерзания

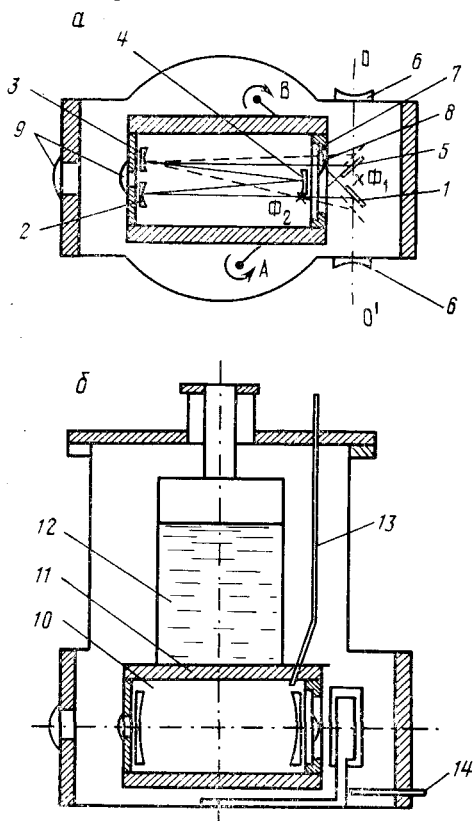


Рис. 3. Принципиальная схема криостата [8]

а — горизонтальный разрез: 1, 5 — плоские зеркала; 2—4 — сферические зеркала уайтовской схемы; 6 — рассеивающие линзы; 7 — окно; 8 — коллектив; 9 — линзы; б — вертикальный разрез: 10 — кювета с образцом; 11 — медный кожух; 12 — охлаждающий стакан; 13 — ввод вещества; 14 — деталь управления зеркалами 1, 5

чистого Хе, а верх кюветы держат вблизи -107°C . Так как кристалл растет вверх, температура верха кюветы медленно понижается, пока кристалл не заполнит кювету. Этот процесс затвердевания обычно длится около 4 часов. Получающийся твердый образец прозрачен, без каких-либо видимых дефектов. В зависимости от цели эксперимента твердый образец либо находится на несколько градусов ниже точки плавления Хе, либо охлаждается до более низких температур.

Спектральные исследования жидких криосистем с использованием больших оптических путей предъявляют весьма жесткие требования к чистоте сжижаемых газов [10].

Для систематической работы с такими дорогими газами, как Хе и Kr, необходимо предусмотреть замкнутый цикл циркуляции растворителя (рис. 1). Очистка газа от растворенного в предыдущем эксперименте вещества производится в заполненных цеолитами колоннах, перевод газа

без потерь из криостата в объем для хранения осуществляется его пере-конденсацией в охлаждаемый жидким азотом сосуд 5 [11].

Наиболее простым методом приготовления растворов является заполнение объема криостата газовой смесью с соотношением 1:1000 или 1:10000, последующая ее конденсация и добавление газа-растворителя. При измерении интенсивностей полос [12] растворы известной концентрации, заведомо более низкой, чем насыщенная, готовились путем ожижения в криостате эталонных газовых смесей исследуемого вещества.

С растворами в простых газах работают, как с традиционными растворами. При растворении окислов азота в LXe раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой, приводящей в действие стержень, покрытый тефлоном и расположенный на дне кюветы [13]. Концентрация NO в растворе зависит от температуры и парциального давления NO над раствором. Для получения желаемой концентрации использовали повышенное давление NO.

Интересный метод приготовления растворов озона в LAr предложили авторы [14]. Озон получался непосредственно в криостате с окнами из BaF₂ путем облучения LO₂ ртутной лампой. Растворы в LAr составлялись конденсацией Ar в криостате после медленной отгонки кислорода из раствора O₂ в LO₂. Такая методика позволяет практически полностью перевести O₂ в LAr.

Для приготовления растворов твердых соединений особенно удобны криостаты с вертикальной оптической осью [3]: порошок засыпают в криостат в токе сухого аргона, закрепляют верхний фланец с окном, откачивают при охлаждении аргон, конденсируют газ-растворитель, неоднократно доводят раствор до кипения, сбрасывая давление. Можно считать, что взятый образец растворился, если в результате последующего кипячения раствора спектр не меняется. Для ускорения растворимости применяют интенсивное барботирование через раствор газообразного гелия.

III. РАСТВОРИМОСТЬ МОЛЕКУЛ В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ

Растворимость (x) различных соединений в криогенных жидкостях представляет самостоятельный интерес для ряда технологических задач. Например, CO₂, углеводороды, NO₂ затвердевают в процессе ожижения воздуха. Авторы [15] предложили метод для вычисления растворимости твердых веществ в криорастворителях. Определяющими факторами в их подходе являются взаимодействие растворенного вещества с растворителем, точка плавления растворенного вещества, его летучесть и коэффициент активности. Приведем расчетные данные растворимости в LO₂ [16] по классам соединений в мольных долях (м. д.): алканы (от метана до гексана) от 1 до $1 \cdot 10^{-4}$, алкены (от этилена до гексена) от 1 до $2 \cdot 10^{-2}$, ацетилен $5 \cdot 10^{-2}$, бензол $1 \cdot 10^{-4}$, метанол $6 \cdot 10^{-2}$; CO₂ — $1 \cdot 10^{-3}$, H₂S — $1 \cdot 10^{-3}$, NO — $1 \cdot 10^{-2}$, NO₂ — $2 \cdot 10^{-6}$, Kr — $3 \cdot 10^{-1}$. Рассчитанные величины растворимости твердых углеводородов за исключением метана от полутора до трех порядков выше, чем полученные в эксперименте [16]. Видны закономерности, полученные для растворимостей гомологических серий. У алканов и алкенов растворимость падает с увеличением молекулярного веса. Растворимость ацетилена, склонного к образованию ассоциатов, ниже, чем этилена и изобутилена. Величины x для олефинов в LN₂ определены методом ИК-спектроскопии [17]. В качестве аналитических были выбраны полосы этилена (ν — 2168 см⁻¹; ν_k — 9,5 см⁻¹), пропилена (2034 см⁻¹; 1,5 см⁻¹), бутена-1 (995 см⁻¹; 4,0 см⁻¹); x оказалась равна при 80 К $6 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$ м. д. соответственно. Растворимость олефинов в LO₂ на 1—2 порядка выше, чем в LN₂. Тщательное приготовление насыщенного раствора, включая его барботирование He, получение ИК-спектров как при нагревании, так и при охлаждении позволили получить ошибку определения x линейных молекул в пределах 15—20%: x в LO₂ равна для CO₂ — $4,3 \cdot 10^{-6}$, COS — $5,6 \cdot 10^{-4}$, N₂O — $1,4 \cdot 10^{-4}$, в LAr для CS₂ — $5,6 \cdot 10^{-7}$ м. д. [18]. Значения x алкинов воспроизводятся

несколько хуже. Для LAr при 90 К даны значения $x \cdot 10^6$ м. д.: $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (5, 4), $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (2, 3), $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ (2, 2), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (0,25), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (0,16) [19]. В работе [20] определена x в LAr углеводородов, содержащих от 5 до 8 атомов углерода, она находится в пределах $0,3-30 \cdot 10^{-8}$ м. д. Параметры x в LAr и LO_2 оказались близкими. Практически это важно, так как растворы в LO_2 взрывоопасны [4].

Определение x некоторых веществ по электрошным полосам поглощения было проведено в работе [21]. Большая величина коэффициента поглощения в УФ области позволяет проводить измерения при более низких концентрациях, а следовательно, и определить x более широкого класса соединений. Перечислим вещества и найденные для них величины x в м. д.: пиримидин в LKr ($4 \cdot 10^{-9}$); пиразин в LKr ($3 \cdot 10^{-10}$); пиридин в LKr ($1,4 \cdot 10^{-8}$), в LAr ($7 \cdot 10^{-10}$); NH_3 в LAr и LKr ($5 \cdot 10^{-7}$); ацетон в LKr ($5 \cdot 10^{-6}$), в LAr ($2,2 \cdot 10^{-7}$); CH_3I в LAr ($1,1 \cdot 10^{-6}$); толуол в LAr ($7 \cdot 10^{-6}$), в LN_2 ($4,5 \cdot 10^{-8}$); бензол в LKr ($9 \cdot 10^{-6}$), в LAr ($2,2 \cdot 10^{-7}$). Для I_2 в LXe приведена концентрация $2,4 \cdot 10^{-3}$ [22]. Величина x экспоненциально зависит от температуры ($\lg x = a - b/T$), поэтому может быть найдена теплота растворения. В указанном ряду веществ она изменяется от 2 до 7 ккал/моль. Растворимость в LKr более, чем на порядок превышает x в LAr, для толуола, CS_2 и CH_3I растворимость в LN_2 по крайней мере на порядок меньше, чем в LAr. Совпадение вычисленных по методу [15] значений x с экспериментальными в предположении отсутствия взаимодействия получается лишь для простых систем, а для раствора толуола в LN_2 , например, расхождение составляет несколько порядков. Это позволяет определить значение параметра, характеризующего взаимодействие в растворе.

В работе [6] сообщается о необычно высокой x воды в LN_2 ($1 \cdot 10^{-5}$) и LO_2 ($1 \cdot 10^{-5}$). Частицы льда растирали в жидком растворителе, раствор затем отфильтровывали в кювету, при этом степень насыщения раствора определялась интенсивностью растирания. По мнению авторов спектральные данные подтверждают, что получены растворы мономолекулярной воды. Однако частоты, приводимые для валентных колебаний ν_1 и ν_3 воды 3604 и 3707 см^{-1} , очень близки к известным для CO_2 в растворе LN_2 (см. гл. V), а частоты D_2O сильно отличаются от частот этой молекулы в газовой фазе.

В спектральных работах специальных измерений x зачастую не проводилось, но можно судить о растворимости, сопоставляя интенсивность ИК-полос и длину оптического пути. Если используются кюветы длиной 1 см, то x , как правило, выше 10^{-3} м. д., если — 10 см, то $\sim 10^{-4}$ м. д., меньшие x требуют больших длин оптического пути. Так, в кювете длиной 1,3 см^{-1} получен раствор мономерного формальдегида в LXe с концентрацией $\sim 10^{-2}$ м. д. [23], затвердевание Xe не приводит к сильному изменению x . Отметим, что получение таких растворов формальдегида позволяет наблюдать спектры его мономерной формы, хотя молекулярная плотность CH_2O в растворе эквивалентна 30 мм рт. ст. давления пара, а в газовой фазе при давлении свыше 4 мм рт. ст. CH_2O быстро идет полимеризация [23]. Давление пара сравнительно тяжелых молекул обычно невелико. Так, у OsO_4 оно составляет только 7 мм рт. ст., и для получения ИК-спектра газа нужно применять кюветы с большой длиной пути. В то же время интенсивность ИК-полос OsO_4 в растворе в LXe в кювете толщиной 2,7 см эквивалентна давлению паров 400 мм рт. ст., т. е. приготовление растворов веществ с хорошей растворимостью позволяет получить их высокую молекулярную плотность. В результате облегчается анализ молекулярных примесей. Так, в ИК-спектре OsO_4 видна с достаточной интенсивностью полоса ν_3 изотопной формы, содержащей ^{18}O , с концентрацией только $4 \cdot 10^{-6}$ [23]. Высокая чувствительность криоспектроскопической методики находит практические применения при анализе сжиженных газов, например, жидкого O_2 на содержание молекулярных примесей. Реально достигнутая в настоящее время чувствительность абсорбционного спектрального анализа криорастворов достигает 10^{-10} мольной доли [4].

IV. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

На примере ИК-спектров галогенводородов в LXe можно видеть к каким изменениям приводит переход из газовой фазы в криораствор [24]. В спектрах HCl, HBr и HI в LXe хорошо проявляются вращательные ветви. Ветвь *Q* имеет высокую интенсивность, как в газах под высоким давлением. Расстояние между *P*- и *R*-вращательными ветвями больше, чем ожидалось. По мнению авторов, это может быть связано с наложением индуцированных *S*- и *O*-ветвей, которые не отделяются в спектре от *P*- и *R*-ветвей. Характерные для жидкости правила отбора, вероятно, связаны с анизотропными полями, которые вызывают смещение *J*-состояний. В этом смысле вращательные движения HX в LXe считают необходимыми. Можно представить, что двухатомные молекулы испытывают незаторможенное вращение в течение существенной части вращательного периода, а при столкновениях происходят случайные изменения молекулярного углового момента. Обычно частые изменения вращением столкновениями приводят к подавлению вращательной структуры. По сравнению с газовой фазой начала полос HCl, HBr и HI испытывают в LXe сдвиг на 34, 29 и 17 см⁻¹ соответственно, что составляет ~1% от энергии уровня. Наиболее сильным эффектом является увеличение интегральной интенсивности полос по сравнению со свободной молекулой: для HCl в 2,8; HBr в 3,1 и HI в 44 раза. Согласно расчету, проведенному авторами [24], эффект диэлектрической среды может объяснить увеличение интенсивности только в 1,22 раза, поэтому они ищут объяснение в увеличении ионности HX и считают, что примерно 1/16 часть электрона сдвигается от протона к галогену при растворении молекулы даже в LXe. Однако из работ Йогансена следует, что величина межмолекулярного взаимодействия характеризуется приращением интенсивности, т. е. не отношением, а разностью интенсивностей в двух разных состояниях. Приращения для HI и HCl имеют близкую величину. Малое собственное значение интенсивности полосы свободного HI является причиной многократного увеличения его интенсивности при переходе в раствор. Относительная интенсивность компонент зависит от растворителя. Так, если в спектре раствора HCl в LAg *Q*-компонента вообще не проявляется в виде отдельного максимума, то при переходе к растворам в Kr, Xe и Q₂ ее интенсивность последовательно возрастает. При повышении температуры наблюдается некоторое ослабление *Q*-компоненты и усиление *P*- и *R*-компонент, интегральные интенсивности при этом практически не изменяются. Интегральные коэффициенты поглощения (см² с⁻¹ мол⁻¹ · 10⁸) полос основных колебательных переходов HCl в растворах составляют: в газовой фазе 19,4; LN₂ 48 (80 K); LN₂ 34 (120 K); LAg 27 (90 K); LKr 34 (126 K); LXe 53 (165 K); CCl₄ 47,2 (293 K) [25]. Анализ спектров двухатомных молекул в различных растворителях показал, что LAg и LO₂ являются наиболее инертными в спектроскопическом отношении и в минимальной степени возмущают спектры растворенных веществ [4].

Найденные по опытным данным вторые моменты полос галогенводородов, имеющие отношение к ширинам полос, сравнены с их теоретическими значениями. Получено удовлетворительное согласие для растворов в благородных газах, кислороде и CCl₄. Это подтверждает доминирующую роль вращательного движения молекул галогенводородов в указанных системах в формировании контуров их полос поглощения. Таким образом, только температура, а не среда определяет вторые моменты полосы галогенводорода в растворе, и сжиженные благородные газы или простые молекулы не имеют никаких особенностей по сравнению с обычным растворителем. То же самое видно из данных по интегральным интенсивностям полос простых молекул. Напротив, на частоты растворитель оказывает существенное влияние. Частота HCl в CCl₄ (2833 см⁻¹) существенно ниже, чем в LXe (2850 см⁻¹, 200 K). Если учесть, что частота зависит от температуры (~2 см⁻¹ на 20 K), то частота в LXe очень близка к частоте в газовой фазе 2861 см⁻¹.

В работе [26] исследованы ИК-спектры поглощения, возбуждения флуоресценции и флуоресценции HCl в LXe и SXe вблизи точки плавления Xe. В спектре возбуждения основная полоса и обертоны имеют близкий контур: Q-ветвь присутствует в жидкой фазе и отсутствует в твердой. Однако есть и различия: у обертона в жидкой фазе начинает появляться вращательная структура, а Q-ветвь в растворе имеет меньшую интенсивность, чем у основной полосы. Автор интерпретирует колебательный спектр HCl в LXe, предполагая наличие ограничений свободному вращению HCl и рассматривая их как возмущение. Исчезновение в твердом растворе Q-ветви указывает на высокую симметрию (наличие центра симметрии) ближайшего окружения.

При более внимательном изучении контура полос галогенводородов в сжиженных благородных газах также как в жидком SF₆ наблюдали вращательную дискретную структуру колебательных полос не только на переходе (0→2) [26], но и у основного тона [27—29]. Отчетливая структура наблюдалась в растворе HF в LXe в изученном температурном диапазоне (250—230 К). На крыльях полосы HCl также присутствуют многочисленные вращательные компоненты. Последние становились более явными при увеличении концентрации раствора или удлинении оптического пути. Попытка авторов [29] обнаружить вращательную структуру в спектре раствора HCl в LAr не удалась, хотя для такого раствора наблюдалось чисто вращательное поглощение в длинноволновом спектре в ИК-области [30]. Для раствора HCl в LKr как в ближней, так и в дальней ИК-областях первые разрешенные линии соответствовали $J=4$. Сдвиги частот вращательных компонент в зависимости от плотности среды в чисто вращательных спектрах значительно меньше, чем в колебательно-вращательных спектрах; это, по-видимому, отражает вклад колебания. Линейная зависимость сдвига от плотности нарушается при переходе от газа к жидкой фазе, причем величина сдвига становится много большей. Ширины чисто вращательных полос HCl в LKr и LXe равны 3 см⁻¹ [30], что в несколько раз уже, чем у вращательных компонент колебательной полосы [29]. Именно уширение вращательных компонент в LAr скорее всего и препятствует проявлению тонкой структуры спектра. Результаты работы [29] показывают, что процессы колебательной и вращательной релаксации, определяющие ширины полос, имеют различные зависимости от плотности, причем скорость колебательной релаксации возрастает в большей степени при плотностях, соответствующих жидкому растворителю.

Мы ограничились в качестве примера описанием особенностей спектров растворов галогенводородов, в следующих разделах будут приведены также данные о спектрах растворов других двухатомных молекул: CO, NO, H₂, N₂.

V. СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

1. Спектры ИК

Для многоатомных молекул, таких как CO₂, SF₆ и т. д., помещенных в криораствор, вращение сильно тормозится столкновениями с окружением, и вращательное движение лучше описывается как диффузия. Это приводит к значительному сужению колебательно-вращательного контура полосы по сравнению с наблюдаемым в газовой фазе и значительно упрощает ИК-спектры. Низкая температура растворов в криорастворителях и их высокая инертность приводит к дальнейшему сужению спектральных полос и уменьшению их перекрывания. Это дает возможность определять не только частоты основных колебательных переходов, но и обертонов и составных тонов. В них также легче проводить измерения абсолютных и относительных интенсивностей полос, изотопических эффектов. При низких температурах существенно большая часть молекул находится в основном колебательном состоянии, особенно при отсутствии в спектре малых частот, и интерпретация спектра становится про-

ше из-за ослабления полос горячих переходов. Спектроскопия криорастворов многоатомных молекул оказывается ценным средством исследования, в особенности в тех случаях, когда в газовой фазе не удается разрешить тонкую вращательную структуру колебательных полос [12, 31]. Приведем сначала результаты исследования ИК-спектров растворов трехатомных линейных молекул CO_2 , COS , CS_2 и N_2O в криорастворителях [12], четко показывающие большие возможности метода.

В спектрах CO_2 , растворенной в LO_2 , удается наблюдать полосы: 665 (ν_u, ν_2), 2343 (Σ_u, ν_3), 2277,5; 3702,5 ($\Sigma_u, \nu_1 + \nu_3$) и 3601,2 см^{-1} ($\Sigma_u, 2\nu_2 + \nu_3$). Расположенная около наиболее интенсивной полосы ν_3 слабая полоса 2277,5 см^{-1} отвечает изотопной модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Относительная интенсивность этих полос находится в согласии с естественной концентрацией изотопа ^{13}C (1,13%). Так как полосы 3601,2 и 3702,5 см^{-1} являются компонентами резонанса Ферми, то из соотношения относительных интенсивностей

$$\nu_1 + \nu_3 / 2\nu_2 + \nu_3 = \frac{\kappa + \Delta}{\kappa - \Delta}$$

определено Δ — расстояние между невзаимодействующими уровнями, равное 28,4 см^{-1} (κ — наблюдаемое расстояние между взаимодействующими уровнями), при этом матричный элемент возмущения $10^4 |W|$ 02²1 равен 49,1 см^{-1} , что хорошо согласуется с величиной, полученной для газа.

Более высокая растворимость COS в LO_2 позволила зарегистрировать почти все полосы второго и третьего порядков, отвечающие переходам на невырожденные уровни. Обнаружены также полосы четвертого порядка: $4\nu_2$ и $2\nu_1 + 2\nu_2$. При 90 К в спектре раствора COS удается наблюдать ряд полос поглощения, которые можно приписать изотопным модификациям с изотопами ^{13}C , ^{18}O и ^{34}S . Рассчитанные в гармоническом приближении изотопные расщепления близки к наблюдаемым, а относительные интенсивности в пределах погрешности согласуются с распространенностью изотопов.

Сравнение со спектрами в газовой фазе показывает, что при переходе к раствору колебательные частоты претерпевают некоторый низкочастотный сдвиг. Наибольшая величина сдвига, достигающая 9 см^{-1} для COS , наблюдается у полос валентных колебаний ν_3 , которые имеют самую высокую интенсивность. Сдвиг полос обертонов и комбинационных тонов примерно равен сумме сдвигов отдельных уровней. Авторы [12] указывают, что при определении ангармонических членов потенциальной энергии спектры криосистем позволяют обойти трудности, связанные с разделением колебательного и вращательного движений и учетом колебательно-вращательных взаимодействий.

В спектрах растворов в LO_2 измерены абсолютные интенсивности (интегральные коэффициенты поглощения) полос $\nu_3\text{CO}_2$ и $\nu_1\text{N}_2\text{O}$. Найденные значения $A(\nu_3) = (35 \pm 2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $A(\nu_1) = (29,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ не отличаются в пределах разброса литературных значений от данных для газовой фазы. Из-за малой величины показателя преломления жидкого кислорода ($n=1,22$) поправка по Поло и Вильсону, учитывающая влияние растворителя на коэффициент поглощения, составляет около 10%, т. е. не превосходит погрешности, с которой измеряются интенсивности полос в спектрах газов.

Данные, полученные в [12] впервые для большого числа составных и обертоновых полос, дают исходный материал, необходимый при строгой постановке электрооптической задачи.

Несмотря на инертность LXe вследствие взаимодействия с CO_2 , он индуцирует переход (02²0) CO_2 с частотой 1324 см^{-1} [10].

В связи с изучением селективного лазерного воздействия на вещество в последнее время возрос интерес к получению данных о высших колебательных состояниях многоатомных молекул [32]. Надежная интерпретация структуры ИК-спектра CF_3I сопряжена с большими трудностями из-за существования у этой молекулы нескольких низкочастотных фун-

даментальных колебаний. При комнатной температуре около половины молекул CF_3I находятся в возбужденных состояниях, поэтому на каждую полосу поглощения накладывается ряд полос, обусловленных горячими переходами $\nu_i \rightarrow \nu_k + \nu_i$. В работе [33] приводятся результаты исследования ИК-спектра поглощения раствора CF_3I в LAg при 90 К в интервале частот 4000—200 см^{-1} . Определены частоты, полуширины и относительные интегральные интенсивности 70 колебательных полос, дана их интерпретация. Дублет в области 530 см^{-1} интерпретирован как ферми-резонанс двух колебательных состояний ν_3 и $2\nu_6$, это в свою очередь приводит к появлению еще нескольких ферми-диад, а именно: $(\nu_3 + \nu_6, 3\nu_6)$, $(\nu_2 + \nu_5, \nu_2 + 2\nu_6)$, $(\nu_3 + \nu_4, \nu_4 + 2\nu_6)$ и $(\nu_2 + \nu_4 + \nu_5, \nu_2 + \nu_4 + 2\nu_6)$. Для перечисленных выше пар состояний матричные элементы взаимодействия зависят от одной и той же кубической постоянной K_{566} в разложении потенциальной энергии молекулы в ряд по нормальным координатам, средняя величина которой равна $K_{566} = (9,0 \pm 0,1)$ см^{-1} . Наблюдался также резонанс четырех полносимметричных состояний ν_1 , $2\nu_5$, $\nu_5 + 2\nu_6$, $4\nu_6$, матричные элементы взаимодействия которых определяются двумя кубическими постоянными K_{566} и K_{155} . Оценена кубическая постоянная $K_{155} = 4,6$ см^{-1} . По значениям частот поглощения с однозначной интерпретацией найдены некоторые постоянные ангармоничности (в см^{-1}): $X_{22} = -0,2$; $X_{23} = -1,6$; $X_{33} = -1,0$; $X_{24} = -6,3$; $X_{34} = -0,2$; $X_{25} = -1,0$; $X_{36} = -0,3$; $X_{26} = -0,5$; $X_{44} = -6,8$; $X_{56} - g_{56} + r_{56} = -3$; $X_{66} = 0,7$; $g_{66} = 0,2$; $g_{44} = 4,1$; $X_{46} + g_{46} = -0,9$. Проведенный анализ спектра CF_3I при низкой температуре позволил заключить, что реальная структура полос в газовой фазе при комнатной температуре очень сложная. Особый интерес представляет спектр в области колебания $\nu_1(\text{CF}_3\text{I})$ резонансного излучения CO_2 -лазера, с помощью которого проводят селективную диссоциацию CF_3I с образованием радикала CF_3 . Результаты работы [33] показывают, что число вовлекаемых в ангармоническое взаимодействие термов быстро растет при увеличении квантового числа ν , кроме того на эту же область накладываются переходы в вырожденные состояния, из которых источником интенсивности должен являться переход $\nu_1 + 2\nu_5$. Таким образом, сильное взаимодействие колебательных мод ν_1 , ν_5 и ν_6 в сочетании с малыми значениями постоянных ангармоничности приводит к формированию в спектре CF_3I энергетических зон с высокой плотностью состояний, способствующих эффективному возбуждению этой молекулы лазерным излучением вплоть до границы диссоциации [33]. Подобным образом интерпретированы ИК-спектры поглощения $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$ в растворе в LAg [34].

Наблюдался одновременный ИК-переход, возникающий из $\nu_3 \text{ SF}_6$ и основного колебания O_2 в растворе SF_6 в LO_2 при 78 К [35]. Частота полосы 2490,6 см^{-1} не зависит от концентрации SF_6 , в то время как коэффициент поглощения и полуширина полосы линейно растут с увеличением концентрации SF_6 . Вычисленная частота, полученная сложением $\nu_3(\text{SF}_6)$ и собственной частоты O_2 равна 2492,1 см^{-1} . Наблюдаемые величины несколько отличаются от вычисленных, так как последние основаны на двойных взаимодействиях и пределе низкого давления газа, не вполне законных для растворов в жидкостях.

В криорастворителях проводят интерпретацию спектров не только органических, но и металлоорганических соединений [36]. Структура такой молекулы как $\text{Ru}(\text{CO})_5$ не была надежно установлена по ИК-спектрам ни в растворе в *n*-гексане, ни при изоляции в матрице твердого N_2 даже при исследовании ^{13}CO обогащенных соединений, так как ИК-спектр в растворе всегда состоит из двух широких полос, а сложный характер спектра матрично-изолированного $\text{Ru}(\text{CO})_5$ определяется матричным расщеплением. Полосы ИК $\text{Ru}(\text{CO})_5$, растворенного в LXe при -60°C , сужены. Так ν_{C}' полосы a_2'' в LXe равна 2,0 см^{-1} , а в *n*-гексане — 6,8 см^{-1} . В ИК-спектре $\text{Ru}(\text{CO})_5$, обогащенного ^{13}CO на 26,5% наблюдалось 16 полос. Мезозамещенный образец, имеющий ^{13}CO в экваториальном положении должен обладать сравнительно низкой симметрией C_{2v} , все его полосы должны быть разрешены в ИК-спектре. Авторы [36]

к этому изотопическому образцу отнесли следующие полосы: a_1 — 2120,7, b_2 — 2038,9, a_1 — 2032,2, b_1 — 2001,6 и a_1 — 1964,0 см^{-1} . Общий характер спектра $\text{Ru}(\text{CO})_5$ полностью согласуется с симметрией молекулы D_{3h} . Наличие 16-ти частот позволило определить все силовые коэффициенты $\text{Ru}(\text{CO})_5$: $K_{\text{арс}} = 1728,38$; $K_{\text{зкв}} = 1653,28$; $K_{\text{арс, зкв}} = 27,57$; $K_{\text{зкв, зкв}} = 34,82$; $K_{\text{арс, арс}} = 48,09 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. При использовании приближения локального диполя $\text{C}=\text{O}$ вычислены интенсивности полос спектра $\text{Ru}(\text{CO})_5$ в LXe, находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными. Подобным образом проведена интерпретация спектра ферроцена в растворе в LXe [37].

В работе [9] представлены ИК-спектры, демонстрирующие изотопическое расщепление полос BCl_3 , SeF_6 , OsO_4 , MoF_6 и TiCl_4 в твердых растворах, и проведено сравнение с результатами, полученными в напыленных матрицах, газовой фазе и жидких растворах. В качестве примера приведем данные по BCl_3 . В SKr (116 K) и SAr (84 K) спектр BCl_3 содержит узкие полосы расщепленного в дублет вырожденного колебания ν_3 , однозначно относящиеся к $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ (983,2 и 985,6 см^{-1}) и $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ (944,6 и 947,0 см^{-1}) соответственно. Частоты этих полос уменьшаются с понижением температуры \sim на 0,04 $\text{см}^{-1}/\text{K}$ и легко могут совпадать с линиями CO_2 лазера при исследовании его селективного воздействия на BCl_3 . Сравнение со спектром в газовой фазе указывает на существенно большую информативность: $\nu_3^{11}\text{BCl}_3$ в твердой фазе имеет 7 компонент, а в газовой фазе только две.

2. Спектры УФ

Влияние растворителя на УФ-спектр молекул продемонстрировано на примере полосы поглощения сероуглерода $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ в четырех растворителях [38]. По сравнению с раствором в LAr полоса в LN_2 сдвинута в синюю сторону на 75 см^{-1} и максимум огибающей сплошного фона достигает 40% от величины максимума полосы (вместо 30% для раствора в LAr при той же температуре); следовательно, вибронные максимумы уширены сильнее. Совсем другая картина для раствора в LXe: полоса сильно размыта, а максимум ее сдвигается в длинноволновую сторону на 1200 см^{-1} и располагается примерно там же, где и для раствора в гексане при комнатной температуре. Следует указать на полное исчезновение вибронной структуры в растворе в гексане и частичное ее сохранение в LXe. Именно этим объясняется возможность селективного воздействия УФ-излучения на некоторые молекулы, растворенные в LXe и других простых сжиженных газах, но не в молекулярных жидкостях. Ясно, что с точки зрения селективности, LAr и LN_2 предпочтительнее, чем LXe.

Вибронная структура полос в растворах в сжиженных простых газах сохраняется не у всех молекул. Так, при переходе в конденсированную фазу вибронная структура полосы в области 195 нм ацетона полностью размывается, причем в LAr, LXe, гексане положение полосы практически одинаково. Сильное уширение вибронных компонент происходило и при добавлении газообразного Ag при давлении 130 атм. Такое поведение полос ацетона 195 см^{-1} показывает, что верхнее состояние данного перехода является смешанным: в нем участвуют и ридберговы орбитали. В целом, для исследованных $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -полос большого ряда соединений использование криорастворов позволяет существенно улучшить разрешение основной колебательной структуры [39]. С другой стороны, хотя в УФ-спектре раствора OsO_4 в LXe [23] сохраняется большая часть структуры, характерной для газа, она сохраняется и в других растворителях (Ar, Kr, N_2O , CH_4 , C_2H_{10} , CF_4 , CF_3Cl и BF_3). Частоты максимумов полос сдвинуты на 2—10 нм по сравнению со спектром газовой фазы, причем величина сдвига зависит от типа растворителя.

Тонкая структура в УФ-спектре CH_2O в парах не наблюдается, ширины спектральных полос в криорастворе несколько больше. Тем не менее в УФ-спектре раствора CD_2O виден большой изотопический сдвиг по сравнению с CH_2O , который был использован для фотолитического разделения изотопов [23].

Исследована также вибронная структура 1L_b — полосы поглощения бензола, растворенного в сжиженных Ar (от 138 до 148 K), CF_4 (от 151 до 190 K) и Kr (от 122 до 160 K) [40]. Благодаря тому, что вибронные компоненты полосы в аргоновом и фреоновом растворах довольно узки, а большинство «горячих» переходов выморожено, удалось провести подробный анализ колебательной структуры полосы и уточнить отнесение некоторых вибронных компонент.

VI. СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Низкая температура, которую можно достичь в жидких простых газах, должна позволить наблюдать в условиях предельного разбавления ассоциацию молекул, не имеющую место в обычных условиях из-за того, что исходные компоненты — газы, а константа комплексообразования мала. Решающее значение для получения слабых комплексов имеет высокая инертность сжиженных благородных газов. Взаимодействие растворенных молекул с окружением в этих условиях оказывается существенно меньше, чем в случае традиционных растворителей. Естественно, что компоненты комплекса должны достаточно хорошо растворяться в криорастворителе. Подбором концентраций исходных молекул всегда можно добиться того, чтобы в условиях эксперимента наблюдать равновесие процесса комплексообразования и, изменяя температуру, определять не только ее влияние на спектроскопические характеристики, но и стандартные термодинамические параметры.

В первой работе такого рода [41] исследована система $\text{CHF}_3(\text{CDF}_3)$ и $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в LAr и LKr. При добавлении амина в раствор CHF_3 полосы ν_1 (3038 см^{-1}) и ν_4 (1373 см^{-1}) уменьшались по интенсивности и исчезали при большом избытке амина, взамен появлялись две другие полосы 3016 и 1404 см^{-1} , которые относятся к соответствующим колебаниям в комплексе с водородной связью (КВС). По интегральной интенсивности полос ν_1 и ν_4 (CHF_3) и ν_1 (CDF_3) определены константы равновесия процесса ассоциации в диапазоне температур LAr ($90\text{--}130\text{ K}$) и LKr ($120\text{--}160\text{ K}$) и термодинамические параметры: $\Delta H^\circ = 3,5 \pm 0,2$ ккал/моль и $\Delta S^\circ = 15 \pm 2$ кал/моль·град. Заметим, что в методе матричной изоляции частоты комплекса легко можно получить, а равновесие наблюдать нельзя. Исследования КВС в криогенных растворах велись в двух направлениях. В первом [42, 43] изучались параметры полос слабых комплексов, как правило, не существующих в обычных условиях. В сжиженных благородных газах вследствие их инертности удается исследовать взаимодействия, занимающие промежуточное положение между типичными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и слабой водородной связью. Во втором [43, 11] изучалось влияние криогенного растворителя на спектроскопические характеристики КВС средней силы, спектры которых известны как в газовой фазе, так и в традиционном растворителе.

В работах [42, 44] описаны результаты измерений спектров HCl , DCl , HBr в смешанных растворителях, состоящих из LAr с добавкой N_2 или CO . В этих системах на фоне широкой полосы, характерной для растворов галогеноводородов (НХ) в LAr (см. гл. IV), появляется узкая симметричная полоса, которую отнесли к их комплексам с N_2 или CO , причем по мере увеличения концентрации N_2 , CO интенсивность полос свободных молекул НХ падает. Так, если HCl в LAr имеет частоту 2869 см^{-1} с полушириной $\sim 100\text{ см}^{-1}$, то у комплекса $\text{HCl}\text{--}\text{N}_2$ частота $\nu = 2864\text{ см}^{-1}$, а ν_{HCl} $= 11\text{ см}^{-1}$, у комплекса $\text{HCl}\text{--}\text{CO}$ частота $\nu = 2835\text{ см}^{-1}$, а ν_{HCl} $= 9\text{ см}^{-1}$. Сужение полос НХ объясняют торможением вращения при возрастании момента инерции в комплексе, подобным образом комплексообразование влияет на спектры молекул в газовой фазе. Параметры спектра показывают, что взаимодействие указанных двухатомных молекул локально. Таким же оказывается взаимодействие между CCl_4 и HCl в LXe и LKr, в ИК-спектре появляется узкая полоса $\sim 2840\text{ см}^{-1}$, возможно, именно локальные взаимодействия определяют контур полосы HCl в жидком CCl_4 [44].

К настоящему времени изучены также слабые комплексы таких доноров протона, как HBr , HF , $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ и HCN [45, 46]; наблюдались те же общие закономерности, что и в случае комплексов HCl .

Комплексы олефинов с HCl относятся к реакционно (например, с изобутиленом) или термически (с этиленом, пропиленом) нестабильным системам. Охлаждение до температур LN_2 позволяет изучить эти комплексы либо в результате подавления реакции, либо резкого увеличения константы комплексообразования. Сдвиг полосы HCl от комплекса с этиленом до комплекса с триметилэтиленом растет от 100 см^{-1} до 260 см^{-1} [47, 48]. Если первый можно отнести к слабым КВС, то второй — к КВС средней силы. Наряду со сдвигом полосы в низкочастотную сторону, другим свойством полосы HCl в КВС является увеличение ее интенсивности более, чем на порядок по сравнению со свободным HCl . Константы комплексообразования определялись для температур 77 и 95 К. Для этого интервала температур по уравнению Вант-Гоффа были вычислены величины ΔH (табл. 1). Оказалось, что экспериментальные результаты хорошо

Таблица 1

Параметры ИК-спектра и энтальпии комплексообразования для систем HCl —олефины в растворе в жидком N_2 [47]

Акцентор протона	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\nu_{1/2}$, см^{-1}	$A \cdot 10^{-4}$, л/моль $\cdot \text{см}^2$	$K_p(77\text{ К})$, л/моль	$K_p(93\text{ К})$, л/моль	ΔH , ккал/моль		
							наши данные [47]	расчет по ΔA	расчет по $\Delta\nu$
—	2870	—	—	0,4	—	—	—	—	—
Этилен	2770	100	25	2,2	30	8	1,4	2,3	1,6
Пропилен	2720	150	35	2,7	$3,2 \cdot 10^2$	35	2,2	2,7	2,2
Изобутилен	2660	210	30	3,4	$1,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	2,6	3,5	2,7
Триметилэтилен	2610	260	30	4,3	$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$	3,5	4,1	3,2

удовлетворяют известным зависимостям между ΔH и $\Delta A^{1/2}$ и ΔH и $\Delta\nu$, особенно последней. Таким образом, спектроскопические характеристики, наблюдаемые в процессе комплексообразования, позволяют отнести комплексы HCl с олефинами к типичным КВС и сделать вывод, что взаимодействие осуществляется через атом водорода. Изменение энтропии ΔS при комплексообразовании составило 11 кал/моль \cdot град. Эти характеристики комплексов олефинов с HCl в растворе в LN_2 оказались близкими полученным позднее [49] в растворе в LAr : $\text{C}_2\text{H}_4\text{—HCl}$ ($\nu(\text{HCl}) = 2774\text{ см}^{-1}$, $\nu_{1/2} = 15\text{ см}^{-1}$, $\Delta H = 1,5 \pm 0,1$ ккал/моль), $\text{C}_3\text{H}_6\text{—HCl}$ ($\nu(\text{HCl}) = 2732\text{ см}^{-1}$, $\nu_{1/2} = 20\text{ см}^{-1}$), $\text{C}_4\text{H}_8\text{—HCl}$ ($\nu = 2679\text{ см}^{-1}$, $\nu_{1/2} = 28\text{ см}^{-1}$). Частота HCl всегда несколько выше для раствора в LAr по сравнению с LN_2 , а полуширина полосы несколько меньше.

Данные для комплексов HCl с олефинами в растворе позволяют более корректно сравнить электронодонорные свойства олефинов и ароматических соединений, тем более что частота HCl (2685 см^{-1}) в комплексе с гексаметилбензолом была определена в растворе в LXe [50]. При сопоставлении частот комплексов с триметилэтиленом и гексаметилбензолом видно, что понижение частоты в случае олефина больше, несмотря на то, что его потенциал ионизации выше (8,67 эВ), чем у гексаметилбензола (7,85 эВ). Промежуточный случай имеет место у комплексов ферроцена и его метилпроизводных с HCl [3].

Если в слабом комплексе $\text{C}_2\text{H}_4\text{—HCl}$ узость полосы HCl понятна, то для комплекса средней силы $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3\text{—HCl}$ представляется необычным, что при существенно большей величине сдвига полосы остается узкой. Этот результат привел к предположению, что сильно уширение полос валентных колебаний связи XH , наблюдаемое в традиционных растворителях, не является универсальным свойством водородной связи, а зависит от природы растворителя. Поэтому был исследован в LKr и LXe ряд КВС, параметры которых были известны для традиционных растворителей.

В качестве основного объекта исследования нами выбран комплекс $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCl}$, вследствие его достаточной прочности и высокой симметрии [51]. Согласно литературным данным, полуширина полосы HCl в растворе этого комплекса в CCl_4 составляет 275 см^{-1} , а для раствора HCl в CH_3CN — 350 см^{-1} . В то же время спектр комплекса в газовой фазе состоит из основной полосы HCl полушириной 100 см^{-1} и более слабой разностной полосы, отстоящей от основной полосы примерно на 100 см^{-1} . Полуширина полосы HCl в комплексе была оценена $\sim 70\text{ см}^{-1}$ в растворе в LXe ($T \sim 165\text{ K}$) при концентрациях HCl и CH_3CN $3 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно [51], т. е. много меньше, чем в растворе в CCl_4 и несколько ниже, чем в газовой фазе. Еще меньшее значение $\nu_{1/2}$ HCl (40 см^{-1}) для $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCl}$ в растворе в LXe получили Мурадов и Тохадзе [44]. Исследование этого же комплекса в LKr показало, что полоса HCl становится уже ($\nu_{1/2} \approx 35\text{ см}^{-1}$) при той же температуре (165 K), а охлаждение раствора в LKr от 165 до 130 K приводит к дальнейшему сужению полосы до 30 см^{-1} . Эти данные подтверждены в [44]. Таким образом, охлаждение (от 290 до 130 K) и замена растворителя (CCl_4 на LKr) на порядок сузили полосу $\nu(\text{HCl})$ комплекса $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCl}$, ранее такой эффект не был известен. В последующем при использовании CD_3CN и больших концентрациях комплекса $\text{CD}_3\text{CN}-\text{HCl}$ [11, 43] удалось получить в растворе в жидком Xe суммарную и разностную частоты $\nu(\text{HCl}) \pm \nu_0$; где ν_0 — частота валентного межмолекулярного колебания Н-связи. Это является следствием сужения каждой из полос.

Для того чтобы выяснить насколько общим является сужение полосы $\nu(\text{XH})$ при переходе к атомному растворителю изучили [52] большое число гетерокомплексов метанола, трифторэтанола и перфтортретбуанола и их дейтеропроизводных с представителями различных классов оснований — олефинов (C_3H_6), нитрилов (CH_3CN), эфиров ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$), сульфидов ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), кетонов ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) и аминов ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) в растворе в LXe и LKr в области $120-270\text{ K}$. Частота $\nu(\text{OH})$ сдвигается от 70 до 500 см^{-1} по сравнению со свободным спиртом, т. е. были исследованы комплексы как слабые, так и средней силы. Сравнение с литературными и полученными нами [53] данными показывает, что ширины полос $\nu(\text{OH})$ комплексов этих спиртов в растворе в обычных молекулярных растворителях от 2 до 4 раз больше, чем в атомных растворителях при одинаковых температурах (табл. 2). С другой стороны ширины полос $\nu(\text{OH})$ комплекса в газовой фазе и в LXe примерно равны. Далее, ширины полос $\nu(\text{OH})$ в комплексах в растворах в LXe и LKr в одном температурном диапазоне практически совпадают. Это означает, что разница в

Таблица 2

Частоты и ширины полос $\nu(\text{OH})$ бинарных Н-комплексов в различных средах [53]

Т. К	Среда	$(\text{CF}_3)_3\text{COH}-\text{CD}_3\text{CN}$		$(\text{CF}_3)_3\text{COH}-(\text{CD}_3)_2\text{O}$	
		$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$
300	газ	3355	70	3190	120
	CCl_4	3250	160	3090	220
	фреон	3245	160	3100	200
270	ксенон	3285	65	3135	130
	фреон	3235	160	3085	195
250	ксенон	3280	65	3130	130
	фреон	3230	160	3075	185
200	криптон	3290	45	3140	115
	ксенон	3270	50	3125	120
	фреон	3190	155	3055	180
150	криптон	3275	40	3127	110
	фреон	3150	150	3030	180
125	криптон	3270	35	3120	105
	фреон	3150	150	3010	180

макроскопических параметрах атомных растворителей мало влияет на ширины полос.

Следует отметить влияние растворителя на частоту $\nu(\text{OH})$: для всех изученных комплексов частота в LXe при 250—270 К на 40—70 см^{-1} ниже, чем в газовой фазе и на 30—40 см^{-1} выше, чем в растворе в CCl_4 . В LKг частота $\nu(\text{OH})$ на 10÷20 см^{-1} выше, чем в LXe при той же температуре.

Были изучены также параметры полосы ν_0 , межмолекулярного колебания собственно водородной связи ($A \dots B$), лежащей в дальней ИК-области спектра, у ряда комплексов HCl и фторзамещенных спиртов в LXe и *n*-пентане при одинаковых температурах (165—250 К) [54, 55]. Ширина полосы оказалась равной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ и независимой от типа растворителя. Такое различное влияние атомного растворителя на ширины полос $\nu(\text{XH})$ и ν_0 описывается теорией, разработанной Сакуном [56]. Согласно этой теории, уширение этих полос обусловлено различными факторами. Полоса ν_0 образуется под влиянием осцилляторной компоненты движения связи $A \dots B$, тогда как ширина полосы $\nu(\text{XH})$ и ее бесструктурный характер определяется диссипативной компонентой моды $A \dots B$. Примерное равенство ширины полос $\nu(\text{XH})$ КВС в жидких благородных газах и в газовой фазе при близких температурах указывает на слабое взаимодействие КВС с атомными растворителями. Можно предположить, что в атомных растворителях, как и в газовой фазе, ширина полосы $\nu(\text{XH})$ определяется главным образом вкладом от «горячих» переходов деформационного колебания ν_0 . Основной разницей в форме полос должно быть «замывание» тонкой структуры спектра растворителем. Уменьшение температуры в LXe и LKг приводит к частичному вымораживанию «горячих» переходов и уменьшению их вклада в ширину полосы $\nu(\text{XH})$ с коэффициентом температурного сужения $0,1 \div 0,3 \text{ см}^{-1}/\text{K}$. Более глубокое охлаждение, достижимое в методе матричной изоляции, приводит к практически полному вымораживанию «горячих» переходов и в некоторых случаях к резкому сужению полосы. Так, например, ширина полосы $\nu(\text{OH})$ комплекса перфтортретбутанола с CH_3CN в матрице Ag равна всего 10 см^{-1} [57]. Наблюдаемый температурный сдвиг полосы $\nu(\text{OH})$ исследованных КВС в LXe и LKг составляет $0,1\text{—}0,3 \text{ см}^{-1}/\text{K}$, он может быть обусловлен изменением вклада «горячих» переходов в результате охлаждения и, следовательно, перераспределения интенсивности в пределах полосы. Наличие узких $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{OD})$ полос в ряду исследованных комплексов позволило с высокой точностью измерить изотопическое соотношение, оно оказалось примерно равным соотношению у свободного спирта для КВС как слабых, так и средней силы. Полученные результаты показывают, что изолированные КВС не обладают аномально большим ангармонизмом. Следует отметить, что не всегда в LXe и LKг получаются узкие полосы $\nu(\text{XH})$, довольно широкие полосы остаются у комплексов ацетона [50, 52], полимерного метанола [50, 58]. По-видимому, их ширина объясняется либо наличием комплексов разного состава, либо различной их структурой.

Наличие узкой полосы $\nu(\text{XH})$ в LXe позволило рассмотреть вопрос о месте координации HCl или перфтортретбутанола в комплексах с рядом леновых соединений от ферроцена до декаметилферроцена [3, 59]. В принципе возможна координация как по кольцу, так и по атому металла. В обоих случаях наличие лишь одной полосы $\nu(\text{XH})$, смещенной к низким частотам, указывает на образование Н-комплекса одного типа. Величины $\Delta\nu$ и ΔH для взаимодействия ферроценов с $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ несколько выше, чем с HCl, что связано с несколько большей протонодонорной способностью спирта. На основании близости данных для комплексов HCl с ферроценами [3], олефинами [42, 47] и ароматическими соединениями [50] можно предположить, что образование водородной связи идет с цикlopентадиенильным кольцом, а не с атомом металла. Этот же тип координации характерен для комплексов $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$.

Для карбонилсодержащих цикlopентадиенильных комплексов металлов имеется уже три возможных центра для образования Н-связи: π -ли-

ганд, атом металла и атом кислорода группы CO. При добавлении $(CF_3)_3COH$ к раствору $CrMn(CO)_2P(изо-Pr)_3$ в LXe при 180 К наряду с полосой свободного спирта 3590 см^{-1} появляется полоса 3415 см^{-1} , указывающая на образование КВС [60]. Выбор типа координации был сделан по изменениям в области колебаний CO. В ИК-спектре раствора $CrMn(CO)_2P(изо-Pr)_3$ в LXe имеются полосы 1935 и 1873 см^{-1} , а у его комплекса со спиртом происходит сдвиг полос до 1931 и 1835 см^{-1} . На основании низкочастотного сдвига $\nu(CO)$ авторы [60] приходят к выводу об участии в Н-связи атомов кислорода карбонильных групп. При вычитании спектра при 180 К из спектра при 165 К становятся видными еще две полосы 1906 и 1832 см^{-1} , отнесенные к комплексу состава 1:2, в котором две молекулы спирта взаимодействуют с обеими группами CO.

Низкие температуры позволяют изучать также межмолекулярное взаимодействие простых молекул, например, NO и NO_2 в LXe [13, 61]. В растворе NO наряду с полосой свободной молекулы проявляется полоса 1762 см^{-1} , относящаяся к $(NO)_2$, к составному тону димера отнесена полоса 3594 см^{-1} . Авторы не смогли прийти к заключению в какой форме *цис* или *транс* в LXe находится ON—NO. При растворении NO_2 в LXe четко проявлялись полосы N_2O_4 : 375, 422, 743, 1251 и 1742 см^{-1} , наблюдалось также большое число полос составных колебаний N_2O_4 . Авторы полагают, что между 163 и 233 К в LXe существует только плоская конформация N_2O_4 симметрии D_{2h} . Одна из полос, 1813 см^{-1} , возможно, относится к несимметричной форме ONONO₂, идентифицированной в ИК-спектре твердого N_2O_4 . Согласно спектроскопическим и фотолитическим данным, N_2O_3 существует в виде двух изомеров: ONNO₂ и ONONO. В растворе NO и NO_2 в LXe четко идентифицируются ИК-полосы асимметричной формы N_2O_3 : 244, 411,5; 768,6; 1294; 1625; 1829 см^{-1} . Менее ясна ситуация с *симм*- N_2O_3 . К ней определено относятся полосы 375 и 1687 см^{-1} , а возможно, и слабая полоса 965 см^{-1} . Относительная доля изомеров определена из температурной зависимости полос. Вычислена разность энергий *симм*- и *асимм*- N_2O_3 : $\Delta H = 1,8 \pm 0,2\text{ ккал/моль}$.

Изучено также образование КВС между бензолом и CHF_3 в LKг методом УФ-спектроскопии [62]. Измерения проводили по самой длинноволновой, так называемой 1L_b полосе $\pi\pi^*$ -перехода бензола, расположенной в области 255 нм. В криорастворах 1L_b -полоса обладает хорошо выраженной вибронной структурой, что позволяет работать с отдельными вибронными компонентами. Для КВС с бензолом количественные данные получены в области перехода σ_0^1 , при образовании комплекса полоса сдвигается в высокочастотную сторону относительно полосы мономерного бензола. Нагревание раствора КВС в LKг от 120 до 180 К приводит к увеличению полуширины полосы от 140 до 240 см^{-1} и уменьшению расстояния между максимумами полос мономера и КВС с 240 до 120 см^{-1} . По температурной зависимости константы равновесия определена энтальпия комплексообразования — $2,0\text{ ккал/моль}$.

VII. НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ И СТИМУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КРИОРАСТВОРАХ

В настоящее время интенсивно исследуется влияние колебательного возбуждения на реакционную способность молекул. Как отмечалось в предыдущих разделах, переход к криосистемам сильно упрощает вид спектра, благодаря подавлению горячих переходов, сводятся к минимуму и тепловые эффекты при колебательном возбуждении вследствие большой удельной теплоемкости конденсата. Тем самым облегчается контроль заселенности различных колебательных состояний.

Самостоятельный интерес представляет возможность проведения химических реакций, стимулированных лазерным излучением, в растворах, так как в них можно создать большую плотность молекул, чем в газовой фазе при той же температуре.

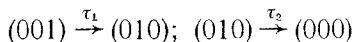
Авторы [63] исследовали особенности нелинейного поглощения ИК-излучения CO_2 -лазера ($\nu = 936,8\text{ см}^{-1}$) в растворе SF_6 в LKг (140 К) с

целью оценки времени τ V—T-релаксации ν_3 SF₆ в криосистеме. В рамках принятых приближений получено значение $\tau=9$ нс. В последующей работе [64] те же авторы использовали значительно большие интенсивности лазерного излучения. Наблюдалось весьма сильное насыщение изучаемого перехода, например, при $I_0=1,5$ МВт/см² пропускание образца возрастает в $2 \cdot 10^3$ раза по сравнению с пропусканием в слабом поле. Теперь формализм двухуровневой модели уже не обеспечивал полного согласия с опытом, и при обработке экспериментальных данных применили модель трехуровневой схемы. Получено несколько меньшее время колебательной релаксации SF₆ — $\tau \approx 3$ нс. В этой же работе изучено влияние на релаксацию SF₆ посторонних веществ. Введение в криосистему нескольких молярных процентов молекулярной примеси заметно сказывается на насыщении поглощения, хотя не влияет ни на положение, ни на ширину полосы поглощения SF₆. Получены следующие величины времени релаксации при добавках: O₂ (0,15 нс), CH₄ (0,06 нс), NO (0,01 нс). Быстрая релаксация в случае NO объяснена появлением низлежащих акцепторных уровней за счет димеризации NO в криосистеме.

Та же молекула SF₆ исследована в жидких O₂ и Ar [65, 66]. Время V—T-релаксации SF₆ в LO₂ ~ 37 нс, в LAr ~ 160 нс.

В работе [67] в качестве объекта исследования была выбрана молекула озона, который является подходящим кандидатом для осуществления колебательно-активированных реакций в низкотемпературных конденсированных системах. Изучены растворы O₃ в LAr и LO₂ при температуре $90 \div 100$ К: τ в LAr составляет ~ 100 нс, в LO₂ ~ 40 нс.

Полученный результат сравнили с данными о колебательной релаксации O₃ в газовой фазе, для которой известно, что отношение эффективностей Ar и O₂ как дезактиваторов состояния (001) озона составляет $\sim 1:3$. Оценена заселенность колебательных состояний O₃ при заданном уровне накачки в предположении, что прямая V—T-релаксация уровня (001) маловероятна и дезактивация этого состояния происходит ступенчатым образом.



В результате удастся достичь значительной заселенности возбуждаемого колебательного уровня молекул O₃ (до 0,4), тем самым изученные системы оказываются потенциально пригодными для проведения реакций с участием колебательно-возбужденных молекул в конденсированной фазе.

В одной из первых работ [68] изучена релаксация колебания CH₃F в LAr и LO₂ по насыщению ИК-поглощения, а также выполнены эксперименты по двойному ИК—ИК-резонансу, которые непосредственно дают время V—T-релаксации. Так, в методе двойного ИК-резонанса при накачке излучением с частотой $1037,4$ см⁻¹ наблюдалось индуцированное поглощение при $1021,2$ см⁻¹, обусловленное переходом $\nu_3 \rightarrow 2\nu_3$. Как и в случае O₃, время релаксации CH₃F в LAr (1,30 мкс) в несколько раз больше, чем в LO₂ (375 нс), причем по сравнению с газовой фазой для тех же систем вероятности V—T-перехода в криосистеме только на порядок больше.

Также методом двойного ИК-резонанса проводилось наблюдение горячего перехода в спектре SF₆ в LAr при 140 К [69]. Максимум этого «горячего» поглощения сдвинут относительно ν_0 на $-4,5$ см⁻¹, время V—T-релаксации уровня $\nu_3=1$ составляет ~ 3 нс, а заселенность этого уровня достигает 0,7. Обнаруженное поглощение с возбужденного колебательного уровня [69] более пригодно по сравнению с характерной для газовой фазы диффузной картиной для изучения ангармонической структуры состояний $\nu_3 \geq 2$. Расчет для перехода

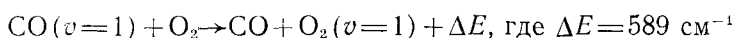
$$\nu_3=1(F_{1u}) \rightarrow \nu_3=2(A_{1g}, E_g)$$

показывает, что ангармонические постоянные составляют $X_{33} = -1,2$ см⁻¹, $G_{33} = 0,53$ см⁻¹, $T_{33} = -0,27$ см⁻¹. По мнению авторов ре-

зультаты указывают на реальность получения инверсии заселенностей при оптической накачке криосистем.

Другой тип экспериментов проводился при возбуждении колебательной моды N_2 с помощью лазера на НВг, за релаксацией колебательной энергии следили по флуоресценции от примесной молекулы CO [65]. В пределе при уменьшении концентрации CO получено значение постоянной времени релаксации, присущее чистому LN_2 : $\sim 0,018 \text{ с}^{-1}$. В целом, скорости столкновительной колебательной дезактивации в жидких смесях CO— N_2 малы и процессы радиационного распада доминируют при потере колебательной энергии в растворе. Основной результат этих измерений заключается в том, что по крайней мере для исследованной системы кинетика колебательного обмена в простых криогенных жидкостях не сильно отличается от таковой в разбавленном газе; константы скорости, измеренные в газовой фазе могут быть просто экстраполированы на плотности жидкой фазы без какой-либо существенной коррекции.

К аналогичному выводу пришли авторы [70] при измерении константы скорости переноса энергии от CO к O_2 в LAg для области температур 86—145 К:



Константа скорости тушения флуоресценции CO в указанном температурном интервале растет примерно в три раза, оставаясь в пределах ошибки эксперимента равной значениям для газовой фазы. Колебательная релаксация CO в присутствии CH_4 , CD_4 и CF_4 происходит в несколько раз быстрее как для раствора в LAg, так и для газовой фазы [71]. В отсутствие примесей у раствора CO в LAg V—T-релаксация не является определяющей, преобладает чисто радиационная релаксация со временем жизни 18 мс [72]. При увеличении концентрации CO происходила реабсорбция излучения и время жизни увеличивалось до 1 с. В работе [73] изотопически обогащенная окись углерода (88% $^{13}C^{16}O$, 12% $^{13}C^{18}O$) в LAg, оптически накачивалась до $v=1$ уровня непрерывным CO-лазером. Вследствие столкновительного перераспределения энергии часть молекул возбуждалась до более высоких колебательных состояний; была зарегистрирована флуоресценция из колебательных уровней вплоть до $v=20$, причем отмечалась и инверсия заселенности уровней.

Не исключен и переход из возбужденного колебательного состояния в возбужденное электронное состояние. При облучении матрично-изолированного $^{13}C^{18}O$ в Ag лазером на центрах окраски, частота которого совпала с первым обертонном полосы CO, наблюдалась флуоресценция в видимой и УФ-областях спектра [74].

В целом, благодаря относительно медленной V—T-релаксации в растворах в сжиженных одноатомных газах, легко достигается высокая (десятки %) заселенность возбужденных колебательных состояний примесных двухатомных молекул в криорастворах. Однако кажется невероятным, чтобы многофотонное ИК-возбуждение реализовалось у многоатомных молекул, растворенных в криогенных жидкостях. В работе [66] SF_6 , растворенную в LAg, LO_2 и LN_2 , облучали CO_2 -лазером при мощности, много большей, чем используемая в многофотонных экспериментах в газовой фазе, но не наблюдали никаких следов диссоциации.

Представляют интерес процессы, в которых однофотонное ИК-возбуждение может увеличить скорость реакции между возбужденной молекулой и другими молекулами в криогенном растворе. По-видимому, такой процесс был найден. В работе [75] исследовано стимулирование инфракрасным излучением реакции озона с NO в криосистеме. Предварительные эксперименты показали, что растворы O_3 в NO при температурах 130—160 К достаточно стабильны. Характер спектра указывает, что не исключено образование комплекса между NO и O_2 .

При облучении раствора CO_2 -лазером ($\lambda=9,5 \text{ мкм}$) концентрация возбужденных молекул O_3 составляет около 10%. Было установлено,

что облучение приводит к быстрой убыли O_3 из раствора: за 20 импульсов концентрация O_3 уменьшалась на 30—50%, что соответствует в условиях эксперимента квантовому выходу порядка $3 \cdot 10^{-2}$ молекул/фотон. Этот результат демонстрирует реальность стимулирования ИК-излучением реакций в криосистемах.

В двухступенчатом ИК—УФ-процессе разделения изотопов ИК-фотон может использоваться для того, чтобы селективно возбудить колебательные состояния одного изотопопроизводного, а УФ-фотон привести к диссоциации колебательно-возбужденных молекул. Демонстрация возможности маркировки молекул с помощью ИК-фотона и затем возбуждения только маркированных молекул другим фотоном была осуществлена в измерениях двойного ИК—ИК-резонанса (см. выше) [65, 69].

VIII. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В КРИОРАСТВОРАХ

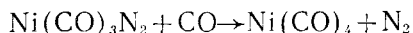
Прозрачность криорастворителей в УФ диапазоне облегчает проведение фотофизических исследований, а слабое взаимодействие молекул с растворителем позволяет изучать молекулы практически в свободном состоянии. В работе [22] при воздействии пикосекундного импульса ($\lambda=505$ нм) наблюдались преддиссоциация I_2 в LXe ($\tau \sim 14$ пс) и следующая за ней первичная рекомбинация ($\tau \sim 40$ пс). В результате фотовозбуждения HCl в LXe ($\lambda=193$ нм) наблюдалась ИК-флуоресценция HCl с состояния $v=1$ [76]. Наиболее вероятным представляется получение колебательно-возбужденных молекул HCl в результате тройных столкновений атомов H и Cl с Xe. В SXe [77] появляется эмиссия HCl с уровня $v=2$, а скорость релаксации с уровня $v=1$ падает. Оба эти эффекта отнесены к потере подвижности HCl в твердой фазе, и, как следствие этого, уменьшению взаимодействий между молекулами HCl. Показано также [78], что константа скорости дезактивации DCl меньше, чем HCl. Полагают, что вращательные степени свободы также играют роль в колебательной релаксации молекул в жидкой фазе.

Систематическое исследование фотохимических реакций провели Тэрнер и Поляков [2], используя криостаты, описанные в [9, 13]. В этом же направлении работает группа Оскама [79, 80]. Ранее было исследовано взаимодействие окружения в твердой матрице с получаемым при УФ-фотолизе Cr(CO)₆ комплексом Cr(CO)₅ по положению полосы поглощения последнего в видимой области спектра [81]. В ряду матриц CH₄, Xe, Kr, Ar, CF₄, SF₆, Ne полоса поглощения смещается от 480 до 640 нм. Величина сдвига показывает, что никакой растворитель не является совершенно инертным к Cr(CO)₅ и что влияние следовых примесей может быть важным в фотохимии [82].

Первые эксперименты в криогенных растворах были проведены для получения комплексов карбониллов металлов с N₂ [83]. В ИК-спектре Cr(CO)₅N₂ четко наблюдалась полоса 2236 см^{-1} , относящаяся к колебанию $\nu(N-N)$. В обстоятельной работе [84] показано, что более длительный фотолиз Cr(CO)₆ в LXe с более высокой концентрацией N₂ позволяет получить частицы с более высоким содержанием N₂. Узкополосный фотолиз при 367 нм в растворе в LXe, содержащем N₂-замещенные комплексы Cr(CO)_{6-x}(N₂)_x, разрушает некоторые соединения и оставляет другие сравнительно неизменными. При этой длине волны (соответствующей $d-d$ -переходам) различные изомеры имеют сильно отличающиеся интенсивности поглощения и по-разному реагируют на облучение. Так, были четко разделены изомеры *цис*—*транс*-Cr(CO)₄N₂ и *mer*—*fac*-Cr(CO)₃(N₂)₃. Введение дополнительных молекул N₂ понижает термическую стабильность комплексов; не удалось при -79°C в растворе в LXe идентифицировать комплекс Cr(N₂)₆.

Используя кювету с четырьмя окнами, авторы [85] смогли получить ИК-спектры очень нестабильного соединения Ni(CO)₃N₂ в результате фотолиза ($\lambda=286$ нм) Ni(CO)₄ в LKr с добавкой N₂ при -170°C . При выключении УФ-лампы ИК-спектр Ni(CO)₃N₂ (2267,5; 2101,0;

2030,0 см⁻¹) пропадает достаточно медленно, и были измерены кинетические параметры реакции:

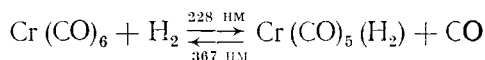


Исчезновение полос, принадлежащих Ni(CO)₃N₂, следует первому порядку. Кинетика однако усложняется зависимостью константы скорости реакции, как от концентрации CO, так и от отношения N₂/CO. Это согласуется с представлением о существовании двух конкурирующих процессов в реакции. Один по своему характеру диссоциативен, другой включает CO в переходное состояние [86].

Возможности исследования кинетики замещения лигандов в сжиженных газах особенно ярко видны на примере реакции комплекса Fe(CO)₂(NO)₂ с N₂ в LKr [87]. После 4 мин УФ-фотолиза полосы, обусловленные Fe(CO)₂(NO)₂, уменьшились по интенсивности, появились полосы 2257,5 (ν(N—N)); 2046,0 (ν(CO)); 1805,1 и 1761,5 (νNO) см⁻¹. При дальнейшем фотолизе появляются дополнительные полосы 2250,5 и 2228,0 (ν(N—N)); 1796,3 и 1749,4 (ν(N—O)) см⁻¹. Описанные эксперименты указывают на ступенчатое замещение CO на N₂. Первичный фотопродукт Fe(N₂)(CO)(NO)₂ устойчив при —155°С и начинает исчезать только при нагревании раствора —107°С. Таким образом, в дополнение к информации, получаемой в матричной изоляции, о существовании комплексов, в криорастворах могут быть получены данные об их устойчивости, а следовательно, и термодинамические параметры.

Фотолиз Cr(CO)₆ в чистом LXe или в LKr с 5%-ной добавкой LXe дает ИК-полосы промежуточного соединения (τ_{1/2} ~ 2 с при —98°С), которое, возможно, является нестабильным комплексом Cr(CO)₅...Xe [88]. В отсутствие Xe этих полос в спектре не наблюдалось.

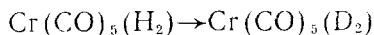
Простейшим комплексом H₂ с d⁶-металлом является Cr(CO)₅H₂. Его существование предполагалось в качестве промежуточного продукта в реакциях, и он послужил объектом нескольких теоретических исследований. УФ-Фотолиз Cr(CO)₆, растворенного в LXe с добавкой H₂, [89] приводит к образованию нового карбонилсодержащего соединения, которое не наблюдалось в отсутствие H₂. Это соединение имеет широкое поглощение в ближней УФ-области при 370 нм и разрушается УФ-светом этой длины волны.



Спектр ИК соединения в области колебаний группы C—O имеет три полосы: 2094, 1974,3 и 1971,9 см⁻¹. При введении в комплекс D₂ низкочастотная полоса отчетливо сдвигается вниз ~на 1 см⁻¹. Сдвиг не обусловлен эффектом растворителя, на основании чего авторы делают вывод о том, что они получили водородсодержащее соединение. Три полосы ν(CO) согласуются с симметрией C_{4v} фрагмента Cr(CO)₅(2a₁ + e). Эта структура была подтверждена получением водородсодержащего комплекса из Cr(¹²CO)₅(¹³CO), как и ожидалось, понижение симметрии приводит к появлению дополнительных полос CO. В спектре также была обнаружена сравнительно широкая полоса с максимумом при 3030 см⁻¹, которая у дейтеропроизводного сдвигается до 2241 см⁻¹. Этот сдвиг немного меньше, чем у изолированной молекулы H₂, но авторы считают, что нужно рассматривать взаимодействие с колебаниями CO. Эти полосы однозначно отнесены авторами [89] к валентным колебаниям H—H и D—D молекулярного водорода в комплексе, который оказался вполне устойчивым вплоть до температуры —35°С, даже при откачке большей части избытка H₂.

В работе [90] проведено сравнительное исследование взаимодействия комплексов M(CO)₆ (M=Cr, Mo, W) с H₂ в LXe: всегда образуется M(CO)₅(H₂), а у Cr и W — и *цис*-M(CO)₄(H₂)₂. Комплекс W(CO)₅(H₂) в растворе в LXe получен также в работе [91]. Цитированная выше частота ν(H—H) у комплекса Cr — 3030 см⁻¹ оказалась промежуточной между комплексами Mo (3080 см⁻¹) и W (2711 см⁻¹). Устойчивость комп-

лекса Cr в LXe больше, чем у Mo и меньше, чем у W. Под давлением D₂ происходит обменная реакция:



HD, вероятно, образуется в результате внутримолекулярного обмена в $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_2)(\text{D}_2) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{CO})_5(\text{HD})_2$

Металлы с конфигурацией d^8 образуют не комплексы с H₂, а дигидриды. УФ-фотолиз $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ и H₂, растворенных в сверхкритическом Хе при комнатной температуре, приводит к образованию $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{H}_2) \cdot \text{PPh}_3$, нестабильного дигидрида, о существовании которого в гептане при более высоких температурах и давлении H₂ 550 атм сообщалось ранее. К связям $\nu(\text{Ru}-\text{H})$ отнесены полосы 1892,3 и 1810 см⁻¹, которые в LXe наблюдаются значительно четче, чем в гептане.

Изучено также взаимодействие при фотолизе H₂ с наиболее активными катализаторами гомогенного катализа — $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ и $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ в LXe при —104°С и под давлением 10÷20 атм H₂ или D₂ [92]. Координированные молекулы H₂ или D₂ в $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2(\text{H}_2)$ и $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{H}_2)$ были идентифицированы по ИК-полосам (2973, 2195 см⁻¹) и (3000, 2228 см⁻¹) соответственно. Проведено также отнесение симметричных и антисимметричных валентных колебаний связей $\text{M}-\text{H}_2(\text{D}_2)$. Эксперименты в LXe показали, что реакции идут теми же путями, что и в обычных растворителях, но в то же время оказывается возможным с большими подробностями проследить за ними. Оказалось, что комплексы молекулярного H₂ распространены в большей степени, чем ранее предполагалось, и часто реакции гидрирования, особенно фотокаталитические реакции с карбонилами металлов, могут идти через координированный H₂, а не через гидриды металлов.

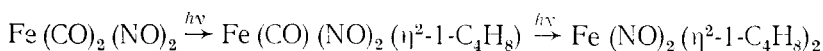
В LXe при —78°С получены также неизвестные ранее комплексы этилена с производными $\text{Cr}(\text{CO})_6-\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4)$ (*m*), $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{транс-}\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (*t*), $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{цис-}\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (*c*) [93].

При очень малых концентрациях C₂H₄ и кратковременном фотолизе получается комплекс (*m*) (ИК-полосы групп CO — 2078,9, 1967,4 и 1960 см⁻¹). При большей концентрации C₂H₄ образовались комплексы (*c*) (2036,8, 1949,3 и 1913 см⁻¹) и (*t*) (1953,1 см⁻¹). В ИК-спектре в области 1600—1000 см⁻¹ появляются также полосы, относящиеся к колебаниям C₂H₄. Спектроскопически установлена структура комплексов: (*m*) — (C_{2v}), (*c*) — (C_{2v}), (*t*) — (псевдо-D_{th}).

Подобные эксперименты с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ приводят не только к образованию известных ранее (*m*) и (*c*), но и неизвестных аналогов (*t*) для Mo и W. В отличие от неустойчивых комплексов Cr комплексы Mo и W устойчивы в условиях эксперимента.

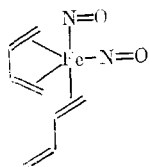
Когда фотолиз $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ проводили в LXe с добавкой 1-бутена, по спектру было ясно, что фотопродукт содержит две группы CO и одну группу NO. Четвертое координационное место, по-видимому, занято π -связанным олефином [2].

Фотолиз системы $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ — 1-бутен в LXe протекает с образованием двух фотопродуктов [94].



Не было обнаружено никаких признаков распада каждого из комплексов в LXe в течение часа при —104°С.

Большее разнообразие продуктов достигается при реакции тех же комплексов $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ с 1,3-бутадиеном в LXe, так как получают $\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6$ и $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$ производные [95]. При близких фотолитических условиях в LKr $\text{Ni}(\text{CO})_4$ дает только $\text{Ni}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$, который термически менее стабилен, чем указанные комплексы Fe и Co. Соединение $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ образует бис- η^2 -бутадиеновый комплекс, который может рассматриваться как активный интермедиат в реакциях димеризации. По-видимому, каталитический процесс протекает через пятикоординированный интермедиат с изогнутой группой NO:



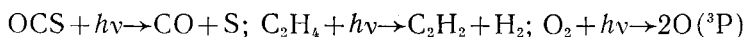
Этот интермедиат, имеющий три координированные связи $C \equiv C$, приводит к образованию главным образом 4-винилциклогексена, а не других возможных димеров, таких как циклооктадиен. Стабилизирующая роль углеродородного лиганда выявлена при фотохимическом получении $(\eta^4-C_4H_6)Fe(CO)_2(N_2)$ в растворе в LXe с добавкой 1,7% N_2 при $-110^\circ C$ [96]. Никакого разложения комплекса не наблюдалось при нагревании раствора до $-80^\circ C$.

Фотолиз $CpRh(C_2H_4)_2$, растворенного в LXe с добавкой N_2 при 173 K, приводит к отщеплению C_2H_4 и образованию $CpRh(C_2H_4)(N_2)$ [97].

Эксперименты, описанные здесь, показывают, что LXe является растворителем, который дает дополнительную информацию по сравнению с низкотемпературными твердыми матрицами и растворами при комнатной температуре.

Естественно, что фотохимические процессы в криорастворителях не ограничиваются только элементоорганическими соединениями. На примере формальдегида было показано [23], что можно проводить даже изотопически селективные процессы (см. гл. V). При облучении смешанного раствора CD_2O и CH_2O в LXe концентрация каждого компонента линейно падает со временем, что указывает на кинетику первого порядка. При этом концентрация CD_2O падает несколько быстрее, чем концентрация CH_2O ; на это четко указывают относительные интенсивности ИК-полос CD_2O и CH_2O . При температурах -94 и $-106^\circ C$ и длинах волн излучения 325 и 318,7 нм достигнуто преимущественное разложение CD_2O (до двух раз). Квантовая эффективность фоторазложения CH_2O при 325 нм составляет $\sim 0,001$. Отношение скоростей разложения молекул CD_2O и CH_2O примерно пропорционально отношению оптических плотностей в их спектрах при длине волны возбуждения.

Диссоциация молекул в растворах в простых газах была осуществлена также при использовании УФ-излучения, генерируемого диэлектрическим пробоем жидкой среды интенсивным CO_2 -лазером [65]



Выпуск лазеров с перестраиваемой частотой в сочетании с особенностями криорастворов должен привести к дальнейшему развитию фотохимии в конденсированной фазе. С другой стороны, для исследования механизма реакций целесообразно применять методы развивающейся скоростной ИК-спектроскопии [2, 98—100]. С помощью многоканальных спектрометров КР можно регистрировать быстрые процессы вплоть до пикосекундного диапазона. При работе с такими растворителями как N_2 , O_2 , Ar [101] казалось, что малые растворимости делают метод КР малоперспективным. Однако сравнительно высокие значения растворимостей молекул в LXe позволяют надеяться, что спектроскопия КР найдет широкое применение для изучения механизма фотохимических реакций.

* * *

Таким образом, в растворах в сжиженных простых газах можно спектроскопически исследовать реакционную способность и механизмы химических реакций. Низкие температуры и слабое взаимодействие молекул с растворителями позволяют получать на стандартных приборах спектры реакционноспособных и неустойчивых соединений. Отсутствие поглощения у растворителей от УФ- до дальней ИК-области обеспечивает возможность исследования воздействия лазерного излучения на протекание реакций. Получение спектров от очень толстых слоев растворов (до нескольких метров) компенсирует относительно малую растворимость молекул и делает метод универсальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bulanin M. O.* // J. Mol. Struct. 1973. V. 19. P. 59.
2. *Turner J. J., Poliakov M.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1986. V. 324. P. 819.
3. *Александрян В. Т., Кимельфельд Я. М., Материкова Р. Б., Смирнова Е. М.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 663.
4. *Буланин М. О., Щепкин Д. Н.* // Актуальные проблемы спектроскопии. М.: Изд-во АН СССР. 1985. С. 152.
5. *Варгафтик Н. Б.* // Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
6. *Rebiai R., Scurlock R. G., Rest A. J.* // Adv. in Cryogen. Eng. 1984. V. 29. P. 1005.
7. *Jeannotte A. C., Overend J.* // Spectrochim. Acta. 1977. V. 33A. P. 849.
8. *Меликова С. М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. С. 515.
9. *Holland R., Maier W. B., Freund S. M., Beattie W. H.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 6405.
10. *Буланин М. О., Гранский П. В., Меликова С. М.* // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. С. 487.
11. *Кимельфельд Я. М.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1985.
12. *Берцев В. В., Буланин М. О., Коломийцова Т. Д.* // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. С. 277.
13. *Holland R. F., Maier W. B.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2928.
14. *Берцев В. В., Бурцев А. П.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. С. 199.
15. *Preston G. T., Prausnitz J. M.* // Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. 1970. V. 9. P. 264.
16. *Szczepaniec-Cieciak K. E., Ciejek B.* // Cryogenics. 1979. V. 19. P. 639.
17. *Szczepaniec-Cieciak K. E., Kondaurou V. A., Melikova S. M.* // Ibid. 1979. V. 19. P. 649.
18. *Амамчян Р. Г., Берцев В. В., Буланин М. О.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 2665.
19. *Амамчян Р. Г.* // Там же. 1974. Т. 48. С. 2678.
20. *Амамчян Р. Г.* // Там же. 1976. Т. 50. С. 513.
21. *Зеликина Г. Я., Мейстер Т. Г., Мамченко Т. Б.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. С. 629.
22. *Kelley D. F., Rentzepis P. M.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 85. P. 85.
23. *Beattie W. H., Maier W. B., Holland R. F. et al.* // Proceed. Soc. Photo-opt. Instrum. Eng. 1978. V. 158. P. 113.
24. *Goldring H., Kwok J., Robinson G. W.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 3220.
25. *Буланин М. О., Бухмарина В. Н., Моисеенко Е. Г., Тохадзе К. Г.* // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. С. 813.
26. *Chesnoy J.* // Chem. Phys. Letters. 1985. V. 114. P. 220.
27. *Берников М. А., Буланин М. О., Тохадзе К. Г.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. С. 241.
28. *Knudsen J. J., Weitz E.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 927.
29. *Bernikov M. A., Bulanin M. O., Tokhadze K. G.* // J. Mol. Liquids. 1986. V. 32. P. 25.
30. *Menger P., van der Elsken J.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 17.
31. *Коломийцова Т. Д., Щепкин Д. Н.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. С. 51.
32. *Ахмеджанов Р., Берцев В. В., Буланин М. О., Жигула Л. А.* // Там же. 1974. Т. 36. С. 1219.
33. *Буланин М. О., Жигула Л. А., Коломийцова Т. Д., Щепкин Д. Н.* // Там же. 1984. Т. 56. С. 663.
34. *Павлушков И. В., Щепкин Д. Н.* // Там же. 1981. Т. 51. С. 749.
35. *Brodbeck S., Bouanich J.-P., Nguyen-van-Thanh, Ross I.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 80. P. 261.
36. *Gregory M. F., Poliakov M., Turner J. J.* // Ibid. 1985. V. 127. P. 247.
37. *Смирнова Е. М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1981.
38. *Берцев В. В., Зеликина Г. Я., Мейстер Т. Г.* // Молекулярная спектроскопия. Вып. 3. Л.: ЛГУ, 1975. С. 29.
39. *Зеликина Г. Я., Берцев В. В., Мейстер Т. Г.* // Там же. Вып. 4. Л.: ЛГУ, 1977. С. 42.
40. *Зеликина Г. Я., Мейстер Т. Г.* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. С. 64.
41. *Берцев В. В., Голубев Н. С., Щепкин Д. Н.* // Там же. 1976. Т. 48. С. 951.
42. *Барри Ф. М., Тохадзе К. Г.* // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 156.
43. *Kimelfeld Ya. M.* // Molecular Interactions. V. 3. Wiley, 1982. P. 343.
44. *Мурадов Г., Тохадзе К. Г.* // Молекулярная спектроскопия. Вып. 6. Л.: ЛГУ, 1983. С. 199.
45. *Мурадов Г., Тохадзе К. Г.* // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. С. 12.
46. *Берников М. А., Тохадзе К. Г., Тхоржевская Н. А.* // Тез. докл. III Всесоюз. научн. сов. по химии низких температур. М.: МГУ, 1985. С. 220.
47. *Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Гаджиева Н. Н.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. С. 362.
48. *Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Искандеров Т. А.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1975.
49. *Мурадов Г., Тохадзе К. Г.* // Тез. докл. II Всесоюз. научн. сов. по химии низких температур. М.: МГУ, 1982. С. 167.
50. *Гаджиева Н. Н.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Троицк: ИСАН, 1981.
51. *Бобров А. В., Гаджиева Н. Н., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М.* // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 161.

52. Iskanderov T. A., Kimel'fel'd Ya. M., Smirnova E. M.//Chem. Phys. 1987. V. 112.
53. Искандеров Т. А., Локишин Б. В., Кимельфельд Я. М. и др.//Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. С. 80.
54. Искандеров Т. А., Локишин Б. В., Кимельфельд Я. М. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 372.
55. Искандеров Т. А., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М. и др.//Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. С. 988.
56. Sakun V. P.//Chem. Phys. 1985. V. 99. P. 457.
57. Burneau A., Loutellier A., Schriever L.//J. Mol. Struct. 1980. V. 61. P. 397.
58. Gadzhieva N. N., Iskanderov T. A., Kimel'fel'd Ya. M.//Adv. Mol. Relax. Interact. Proc. 1982. V. 23. P. 27.
59. Казарян С. Г., Локишин Б. В., Кимельфельд Я. М., Материкова Р. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 11. С. 2603.
60. Локишин Б. В., Казарян С. Г., Гинзбург А. Г.//Там же. 1986. № 11. С. 2605.
61. Smith A. L., Keller W. E., Johnston H. L.//J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 189.
62. Артамонова О. М.//Вестн. ЛГУ. 1986. № 2. С. 126.
63. Бурцев А. П., Буланин М. О.//Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. С. 633.
64. Буланин М. О., Бурцев А. П.//Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. С. 663.
65. Brueck S. R. J., Deutsch T. F., Kildal H., Osgood R. M.//Proc. Soc. Photo-opt. Instrum. Eng. 1978. V. 158. P. 122.
66. Brueck S. R. J., Deutsch T. F., Osgood R. M.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 60. P. 242.
67. Берцев В. В., Бурцев А. П.//Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. С. 199.
68. Brueck S. R. J., Deutsch T. F., Osgood J. R. M.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. P. 339.
69. Буланин М. О., Бурцев А. П., Коломийцова Т. Д., Щепкин Д. Н.//Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. С. 47.
70. Lupo D., Abdel-Halim H., Ewing G. E.//Chem. Phys. 1986. V. 104. P. 455.
71. Abdel-Halim H., Ewing G. E.//J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 5442.
72. Chandler D. W., Ewing G. E.//Chem. Phys. 1981. V. 54. P. 241.
73. Anex D. S., Ewing G. E.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1604.
74. Galaup J. P., Harbec J. Y., Charneau R., Dubost H.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 120. P. 188.
75. Берцев В. В., Буланин М. О., Бурцев А. П.//Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. С. 1203.
76. Knudson J. T., Weitz E.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. P. 71.
77. Krueger H., Knudson J. T., Vlahoyannis Y. P., Weitz E.//Ibid. 1985. V. 119. P. 298.
78. Krueger H., Knudson J. T., Vlahoyannis Y. P., Weitz E.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 204.
79. Andrea R. R., Luyten H., Vuurman M. A. et al.//Appl. Spectrosc. 1986. V. 40. P. 1184.
80. Andrea R. R., Luyten H., Stufken D. J., Oskam A.//Chem. Mag. 1986. N 1. P. 232.
81. Burdett J. K., Downs A. J., Gaskill G. P. et al.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 523.
82. Turner J. J., Poliakov M.//Inorganic Chemistry Towards the XXI Century/Ed. Chisholm M. H. ACS Symposium Series 211. Washington, 1983. P. 35.
83. Maier W. B., Poliakov M., Simpson M. B., Turner J. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 587.
84. Turner J. J., Maier W. B., Simpson M. B., Poliakov M.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 911.
85. Maier W. B., Poliakov M., Simpson M. B., Turner J. J.//J. Mol. Struct. 1982. V. 80. P. 83.
86. Turner J. J., Simpson M. B., Poliakov M., Maier W. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3898.
87. Gadd G. E., Poliakov M., Turner J. J.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 630.
88. Simpson M. B., Poliakov M., Turner J. J., McLaughlin J. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1355.
89. Upmacis R. K., Gadd G. E., Poliakov M. et al.//Ibid 1985. P. 27.
90. Upmacis R., Poliakov M., Turner J. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3645.
91. Andrea R. R., Vuurman M. A., Stufkens D. J., Oskam A.//Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1986. V. 105. P. 372.
92. Gadd G. E., Upmacis R. K., Poliakov M., Turner J. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2547.
93. Gregory M. F., Jackson S. A., Poliakov M., Turner J. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1175.
94. Gadd G., Poliakov M., Turner J.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3604.
95. Gadd G., Poliakov M., Turner J.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 391.
96. Poliakov M., Gadd G., Simpson M. et al.//Proc. IV. Intern. Symp. on Homogeneous Catalysis. Leningrad. 1984. P. 873.
97. Haddleton D. M., Perutz R. N., Jackson S. A. et al.//J. Organomet. Chem. 1986. V. 311. P. C15.
98. Poliakov M., Weitz E.//Adv. Organomet. Chem. 1986. V. 25. P. 277.
99. Moore B. D., Poliakov M., Simpson M. B., Turner J. J.//J. Phys. Chem. 1985. V. 85.
100. Church S. P., Grevels F.-W., Hermann H., Schaffner K. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984. P. 972.
101. Орлова Н. Д., Позднякова Л. А.//Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 1086.

Институт спектроскопии АН СССР,
г. Троицк, Московской области