

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

Кафедра электрохимии  
Лаборатория химии высоких энергий

**Гидрофториды благородных газов:  
попытка радиационно–химического синтеза**

Курсовая работа студентки 111 группы  
Брилинг К.Р.

Научные руководители:  
вед. инж. Рязанцев С.В.  
д.х.н., профессор Фельдман В.И.

Преподаватель:  
к.х.н., доцент Истомин С.Я.

Москва  
2014

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>2</b>
<b>1 Литературный обзор</b>	<b>3</b>
1.1 Химия благородных газов . . . . .	3
1.2 Матричная изоляция . . . . .	4
1.2.1 Свойства матричных материалов . . . . .	4
1.2.2 Практические аспекты метода . . . . .	5
1.2.3 Инфракрасная спектроскопия в матричной изоляции . . . . .	6
1.3 Гидриды благородных газов . . . . .	7
1.4 Тетрафторид кремния . . . . .	9
<b>2 Экспериментальная часть</b>	<b>11</b>
2.1 Получение тетрафторида кремния . . . . .	11
2.2 Эксперименты по матричной изоляции . . . . .	12
2.2.1 Приготовление смесей . . . . .	12
2.2.2 Общая методика гелиевого эксперимента . . . . .	12
2.2.3 Программа экспериментов . . . . .	13
<b>3 Обсуждение результатов</b>	<b>15</b>
1. SiF <sub>4</sub> / этан / аргон . . . . .	15
2. SiF <sub>4</sub> / этан / криптон . . . . .	18
3. SF <sub>6</sub> / этан / криптон . . . . .	19
4. XeF <sub>2</sub> / этан / ксенон . . . . .	20
<b>4 Основные результаты и выводы</b>	<b>21</b>
<b>Список литературы</b>	<b>22</b>

## Введение

Долгое время благородные газы считались абсолютно инертными, пока в 1962 году Нил Бартлетт не получил первое содержащее ксенон соединение — ионную соль  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ . Это замечательное открытие подхлестнуло химиков к синтезу других веществ, имеющих в своём составе атомы якобы инертных элементов, и в последующие годы эта область неорганической химии интенсивно развивалась, в результате чего был открыт целый ряд соединений ксенона и криптона.

Совершенно новая глава в этой истории началась в 1995 году, когда группой финских учёных в экспериментах с низкотемпературными матрицами благородных газов были обнаружены новые и совершенно необычные молекулы с общей формулой  $\text{HNgY}$  ( $\text{Ng}$  — атом благородного газа,  $\text{Y}$  — фрагмент с достаточной электроотрицательностью). На сегодняшний день изучение свойств таких соединений стало новой перспективной областью исследований на стыке неорганической, элементорганической и физической химии. Так, одним из главных успехов этого научного направления стал синтез первого и пока единственного нейтрального химического соединения аргона —  $\text{HArF}$ . Вообще, гидрофториды занимают особое место в химии гидридов благородных газов, причём не только из-за «химии аргона». К примеру, соединение  $\text{HXeF}$ , которое согласно теоретическим предсказаниям должно являться наиболее термодинамически стабильным среди подобных молекул, так до сих пор и не было получено, и этот факт являет собой интересный вызов для экспериментатора. Теоретиками к тому же было предсказано существование даже таких экзотических соединений, как  $\text{HXeXeF}$  и  $\text{HHeF}$ .

Экспериментальная работа с гидридами благородных газов требует наличия уникальных методик, основанных на работе сложного криогенного оборудования, поэтому лишь несколько научных групп в мире занимается такими исследованиями регулярно. Одна из них и единственная в России — Лаборатория химии высоких энергий МГУ, в которой ранее был разработан оригинальный комплекс гелиевых криостатов для работы в условиях сверхнизких температур (от 7 К). К тому же коллективом лаборатории развивается радиационно-химический подход к синтезу гидридов благородных газов, который является альтернативой применяемому в других научных группах фотохимическому методу и имеет определённые преимущества.

Известные гидрофториды благородных газов были получены ранее исключительно фотохимическим путём, и в настоящей работе была впервые предпринята попытка реализовать радиационно-химический подход к их синтезу. В основе подхода лежала т. н. «стратегия кросс-синтеза», при которой атомы водорода и фтора должны генерироваться при радиоллизе двух различных прекурсоров, одновременно присутствующих в образце. В качестве предшественника радиолитических атомов водорода использовался этан, а как потенциальные доноры атомов фтора были выбраны неорганические фториды  $\text{SF}_6$  и  $\text{SiF}_4$  (во избежание экспериментальных трудностей при работе с высокореакционными  $\text{HF}$  или  $\text{F}_2$ ). Неорганический синтез тетрафторида кремния, помимо прочего — перспективного прекурсора для соединений со связью  $\text{Ng-Si}$ , — стал, таким образом, промежуточной целью данной работы. Наконец, в этой работе мы хотели проверить возможность использования дифторида ксенона как предшественника радикала  $\cdot\text{XeF}$ , который в свою очередь должен быть использован для синтеза  $\text{HXeF}$ .

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Химия благородных газов

Открытие благородных газов связано с изучением состава атмосферы. Впервые их наблюдал Кавендиш в 1785 году, когда не смог заставить вступить в реакцию с кислородом в разряде небольшую долю образца атмосферного азота, но только 1894 году Рэлей и Рамзай выделили и идентифицировали новое вещество — одноатомный газ, названный аргоном. В 1895 Рамзай обнаружил на Земле гелий, прежде найденный на Солнце при помощи спектральных методов, а в 1898 - криптон, неон и ксенон[1]. 1900 году было установлено, что газ, выделяющийся при радиоактивном распаде радия, — радон — принадлежит к этой же группе периодической системы[2].

Вещество	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
% в атмосфере	$5.24 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-3}$	$9.32 \times 10^{-1}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-18}$
$I_1$ , эВ	24.58	21.56	15.76	14.00	12.13	10.75

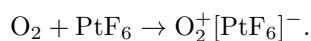
Таблица 1: Содержание в атмосфере и величины первых потенциалов ионизации благородных газов[1]

Долгое время благородные газы считались абсолютно инертными. Первую попытку получить соединение аргона предпринял Муассан в 1895 году и установил, что ни при комнатной температуре, ни в газовом разряде смесь аргона и фтора в реакцию не вступает[3]. Инертность легко объяснялась правилом октета: на внешней электронной оболочке благородных газов уже нужные для её заполнения восемь ( $u$  гелия — 2) электронов.

Ещё в 1896 году при взаимодействии аргона с водой при повышенном давлении были получены кристаллогидраты  $Ar \cdot 6H_2O$ , позднее — гидраты криптона, ксенона и радона, а также клатраты благородных газов с фенолом, толуолом, гидрохиноном. В этих соединениях атомы благородного газа заключены в пустоты кристаллической решётки «хозяина» и связаны с его атомами лишь ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому их нельзя отнести к истинно химическим соединениям[2].

В 1933 году Полинг высказал предположение о возможности существования гексафторидов ксенона и криптона, а так же перксенатов. Была предпринята попытка получить фторид ксенона в электрическом разряде, закончившаяся неудачей.

В 1962 году Бартлетт получил гексафторплатинат(V) оксигенила по реакции



Поскольку первый потенциал ионизации молекулярного кислорода (12.2 эВ) больше такового у ксенона, он предположил, что гексафторид платины способен окислить и его. Предположение подтвердилось: красный  $PtF_6$  быстро окислил ксенон, образуя жёлтый комплекс  $Xe^+[PtF_6]^-$ .

Это открытие вызвало всплеск интереса к благородным газам. К апрелю 1963 года были получены и исследованы три фторида ксенона ( $XeF_4$ ,  $XeF_2$ ,  $XeF_6$ ), фторид радона, Пиментел получил  $KrF_2$  в аргоновой матрице; также были изучены оксофторид ксенона  $XeOF_4$ , оксид  $XeO_3$  и различные перксенаты[4]. Позднее, в 1974 году, в аргоновой матрице были получены  $XeCl_2$  и  $XeFCl$ [5]. В том же году было синтезировано первое соединение со связью  $Xe-N$ , стабильное вплоть до  $+70^\circ C$ , а в 1988 — первая связь  $Xe-C$ ; сейчас известно большое количество устойчивых ксенонорганических соединений[6]. В 1983 году впервые наблюдали связь  $Xe(0)$  с катионами металлов в комплексах  $XeM(CO)_5$ ; позже были получены  $XeBeO$  и вещества со связями  $Xe-Au$ ,  $Xe-U$ ,  $Xe-Hg$ [5]. Известны короткоживущие эксимеры (молекулы, устойчивые в возбуждённом электронном состоянии и неустойчивые в основном), такие как  $Ng_2^*$  и  $NgHal$ [7]. Использование таких соединений лежит в основе работы эксимерных лазеров.

Из соединений благородных газов наиболее часто применяют  $\text{XeF}_2$  как окислитель и фторирующий агент. Неон, криптон и ксенон применяют в разрядных лампах, аргон — как наполнитель ламп накаливания, гелий — там, где нужен лёгкий и негорючий газ. В лаборатории благородные газы используют для создания инертной атмосферы и твёрдых инертных матриц.

## 1.2 Матричная изоляция

Большинство свободных радикалов и других различных интермедиатов химических реакций обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью, ввиду чего изучение их структуры и свойств сильно затруднено (время жизни многих таких частиц не превышает нескольких микросекунд). Одним из экспериментальных решений, позволяющим преодолеть эти трудности, стал метод матричной изоляции, основы которого заложил в начале 1950-х годов Джордж Пиментел.

Сущность метода заключается в замораживании исследуемых частиц в жёстком и инертном окружении — матрице — которое должно обеспечить их изоляцию при минимальном взаимодействии. В таких условиях для изучения строения и свойств изолированных частиц можно применять привычные спектроскопические методы - электронную и колебательную спектроскопию, а также спектроскопию электронного парамагнитного резонанса.

Стоит сказать, что матричная изоляция используется не только для исследования интермедиатов. Этот экспериментальный метод также широко применяется для получения спектроскопических характеристик изолированных стабильных молекул, изучения механизмов реакций и синтеза новых молекул[8]. Так, он дал, к примеру, уникальную возможность исследовать мономерные галогениды металлов, дегидробензол, циклобутadiен[9].

Чаще всего в качестве матричных веществ используют благородные газы (кроме гелия), но также применяют и молекулярные матрицы: азот, CO, CO<sub>2</sub>, метан, SF<sub>6</sub>[8]. Для использования в качестве матрицы, вещество должно соответствовать ряду требований[9]:

1. Химическая инертность.
2. Низкая активность в спектрах. Благородные газы отвечают этому требованию, поскольку не имеют ни неспаренных электронов, ни молекулярных колебаний, а также обладают высокими энергиями ионизации, поэтому не поглощают в электронных спектрах до достаточно высоких энергий.
3. Жёсткость. Матрица должна препятствовать диффузии изолированных частиц. Принято считать, что матрица является полностью жёсткой при температуре, не превышающей 30% температуры плавления. В интервале 30–50% температуры плавления происходит отжиг матрицы (перестройка в направлении наиболее стабильной кристаллической структуры), а при более высокой температуре жёсткость теряется (начинается диффузия на большие расстояния). Однако диффузия водорода в криптоне и ксеноне начинает происходить значительно раньше температуры отжига.

### 1.2.1 Свойства матричных материалов

Структуру матриц возможно описывать с точки зрения монокристаллической, стеклообразной и микрокристаллитной моделей[9]. Стеклообразная модель не подтверждается экспериментально, наиболее вероятно образование микрокристаллитной матрицы, но она трудна в количественном описании; поэтому, несмотря на малую вероятность, обычно рассматривается монокристаллическая модель с возмущениями. Инертные газы кристаллизуются в гранцентрированной кубической решётке (также существует менее стабильная гексагональная структура с более низкой симметрией).

Вещество	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{пл}, K$	24.6	84	116	164
$T_{кип}, K$	27	87	120	165
$T_{max}, K$	11	40	60	90
Поляризуемость, $nm^3 \times 10^{-3}$	0.4	1.64	2.48	4.16
$r_W, nm$	160	191	197	214

Таблица 2: Физические свойства благородных газов, используемых в качестве матричных материалов[8, 10]

В таких матрицах изолированная частица может занимать положение замещения и два типа положения внедрения: октаэдрическое или тетраэдрическое (рис. 1). В тетраэдрические пустоты без деформаций могут внедряться сферы с диаметром не больше, чем  $1/4$  диаметра атомов решётки (поэтому они не имеют существенного значения), а в октаэдрические — меньшим  $1/2$  (установлено, что их занимают атомы водорода в криптоновых и ксеноновых матрицах). Большинство же атомов и молекул занимают одно или несколько положений замещения, деформируя матричную решётку.

### 1.2.2 Практические аспекты метода

**Разбавление.** Вероятность взаимодействия частиц зависит от матричного разбавления (мольное соотношение матричного и примесного веществ). Поскольку координационное число атома в ГЦК-решётке равно двенадцати, молекулы, состоящие более чем из двух атомов, имеют по крайней мере 20 соседних матричных атомов. Частица же с диаметром, в три раза большим диаметра матричных атомов, находится в клетке, ограниченной 122 атомами. Тогда вероятность взаимодействия с таким же изолированным атомом рассчитывается по формуле  $P = (1 - r)^{122}$  (где  $r$  — величина, обратная разбавлению). Следовательно, для изоляции 99% молекул необходимо разбавление свыше 10000[9].

Таким образом, при изучении отдельных частиц используют разбавление 10000, а для проведения реакций — около 1000.

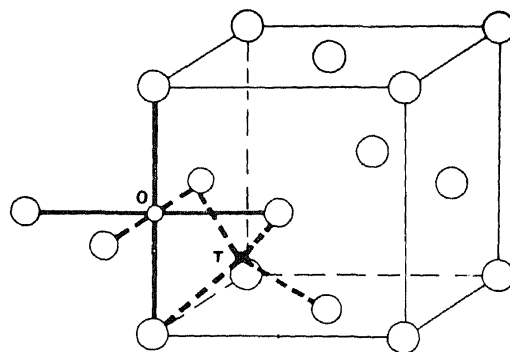


Рис. 1: Элементарная ячейка ГЦК с пустотами октаэдрического (o) и тетраэдрического (t) типа[11]

**Генерация активных частиц.** Методы генерации активных частиц можно разделить на две группы в зависимости от того, получают ли активные частицы внутри или вне криостата. К методам первой группы (генерация активных частиц во время осаждения) традиционно относят пиролиз, фотолиз или радиолиз молекул прекурсора в газовой фазе и их диссоциацию под действием газового разряда, а также лазерную абляцию (испарение атомов металла с поверхности под действием лазерного пучка). В этом случае частицы, образовавшиеся в газовой фазе, замораживаются вместе с матричным газом. Методы второй группы подразумевают воздействие на уже осаждённый образец, содержащий прекурсоры высокорекреационных частиц, — как правило, фотолиз или радиолиз. Таким образом удаётся генерировать и стабилизировать ещё менее стабильные интермедиаты. Принципиальное отличие фотолиза от радиолиза состоит в том, что в первом случае излучение с энергией порядка 1–10 эВ избирательно поглощается веществом и вызывает разрыв связи; во втором случае

излучение, имеющее энергию от нескольких кэВ и выше, вызывает сначала ионизацию и возбуждение матрицы, за которым следует передача заряда или возбуждения изолированным молекулам. В этом случае принято говорить о косвенном действии излучения[8].

### 1.2.3 Инфракрасная спектроскопия в матричной изоляции

ИК-спектр любой частицы представляет собой набор полос поглощения, основными характеристиками каждой из которых являются частота и интенсивность. В спектроскопии поглощения, частным случаем которой является ИК-спектроскопия, происходит поглощение молекулами фотонов определённой энергии, которая связана с частотой электромагнитной волны.

Длины волн среднего ИК-излучения лежат в области 2–50 мкм ( $5000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , около  $10^{-1}$  эВ). Поглощение в этой области связано с переходами между двумя колебательными уровнями молекулы. Молекула из  $N$  атомов может иметь  $3N - 6$  основных колебаний (линейная молекула —  $3N - 5$ ). Кроме основных частот в спектрах могут наблюдаться обертоны и комбинационные тона (одновременное возбуждение двух и более мод). В ИК-спектрах активны колебания, сопровождающиеся изменением дипольного момента частицы; у достаточно симметричных молекул же некоторые колебания могут иметь одинаковую частоту и быть вырожденными. Интенсивность поглощения зависит и от концентрации частиц, и от «степени разрешённости перехода».

В гармоническом приближении частоту колебания двухатомной молекулы можно приблизительно выразить через закон Гука

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

где  $K$  — силовой коэффициент,  $\mu$  — приведённая масса ( $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ). Таким образом, увеличение приведённой массы уменьшает частоту колебания, а усиление связи — увеличивает. Часто колебания, при которых преимущественно изменяется длина связи, называют валентными, а при которых меняются в основном углы — деформационными. Валентные колебания обычно имеют более высокую частоту.

Согласно закону Бугера–Ламберта–Бэра, при прохождении через среду поток ослабляется экспоненциально:

$$I = I_0 e^{-k_\lambda c d}$$

( $k_\lambda$  — коэффициент поглощения для данного вещества и данной длины волны,  $c$  — концентрация,  $d$  — длина оптического пути). Обычно пользуются безразмерной величиной оптической плотности  $D$  (также называют поглощением  $A$ ):

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = 0.4343 k_\lambda c d,$$

поскольку она прямо пропорциональна концентрации вещества[12].

#### Особенности ИК-спектров изолированных частиц[13]:

- Сдвиг. Колебательные уровни изолированной частицы возмущаются матрицей, поэтому частоты колебаний отличаются от таковых в газовой фазе. Высокочастотные колебания обычно сдвигаются в сторону меньших частот, а низкочастотные — в сторону больших. И направление, и величина сдвига могут зависеть от матричного вещества и быть различными для полос одной и той же многоатомной молекулы. Для благородных газов в основном характерны сдвиги в сторону более низких частот, причём величина сдвига растёт с поляризуемостью атомов матрицы[8].
- Появление мультиплетов, вызванное различными типами занятых частицей мест в матрице, вращением или образованием ассоциатов.
- Проявление неактивных колебаний как изолированной частицы, так и решётки, вызванное снятием вырождения.

### 1.3 Гидриды благородных газов

Гидридами благородных газов называются соединения с общей формулой  $\text{HNgY}$  ( $\text{Ng}$  — благородный газ,  $\text{Y}$  — электроотрицательный фрагмент). На данный момент получено 26 таких соединений: одно для аргона, семь для криптона и восемнадцать для ксенона[14].

Как уже отмечалось, благородные газы часто используются в качестве матричного вещества в экспериментах по матричной изоляции, в том числе из-за своей инертности. Однако в 1995 году Петтерсон, Лунделл и Расанен заметили, что при отжиге ксеноновых и криптоновых матриц после фотолиза  $\text{HNaI}$  ( $\text{NaI} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в ИК-спектре появляются не идентифицированные ранее полосы в диапазоне волновых чисел между  $2000$  и  $1000 \text{ см}^{-1}$  и предположили, что они соответствуют валентным колебаниям связей  $\text{Xe-H}$  и  $\text{Kr-H}$ . Предположение подтвердили при помощи экспериментов с  $\text{DNaI}$  и квантово-химических расчётов[15, 16].

Позднее было сделано окончательное доказательство строения этих соединений. Эксперименты с ацетиленом в изотопно обогащённых ксеноновых матрицах ( $^{136}\text{Xe}$  и  $^{129}\text{Xe}$ ) дали небольшой ( $0.17\text{--}0.38 \text{ см}^{-1}$ ), но воспроизводимый «красный» сдвиг пиков, принадлежащих гидриду  $^{136}\text{Xe}$ , относительно принадлежащих гидриду  $^{129}\text{Xe}$ [17].

**Строение.** В молекулах гидридов благородный газ находится в близком к линейному окружении; кроме того, практически всегда сохраняется геометрия прекурсора ( $\text{HY}$ )[18]. Обычно связь в этих молекулах описывается с помощью резонанса



наибольший вклад в который вносит первая структура. С точки зрения молекулярных орбиталей связь описывается как трёхцентровая четырёхэлектронная, как в обычных дифторидах ксенона и криптона[19].

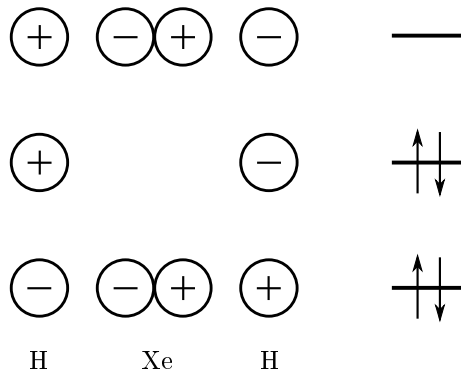
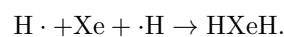
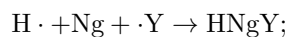


Рис. 2: Молекулярные орбитали  $\text{HXeH}$

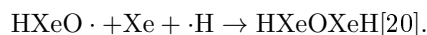
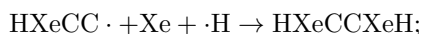
**Жизненный цикл.** Для получения гидридов благородных газов сначала подвергают матрицу, содержащую молекулы прекурсора  $\text{HY}$ , действию УФ- или ионизирующего излучения, а после отжигают её. Показано, что гидриды образуются при реакции трёх нейтральных частиц[5]:





Образование этих соединений обусловлено подвижностью атомов водорода в матрице. При 30 К в криптоне и 40 К в ксеноне имеет место т. н. «глобальная» подвижность — случайные блуждания атомов на большие расстояния (см. рис. 3). Однако, также возможны локальные реакции, при которых атом водорода реагирует с ближайшими к нему частицами; они могут проходить даже при 8 К. Некоторые гидриды могут образовываться уже во время фотолиза прекурсора[5].

Ещё один путь образования гидридов инертных газов — из других гидридов, образовавшихся ранее. Так, показано, что  $\text{HXeCCXeH}$  и  $\text{HXeOXeH}$  образуются в ходе реакций



Молекулы  $\text{HNgY}$  метастабильны, но большинство из них (кроме  $\text{HXeOH}$ , распадающегося при 55 К) устойчиво вплоть до температуры, при которой разрушается структура матрицы[5]. Их распад экзотермичен и проходит согласно реакции



Стоит отметить, что при такой реакции выделяется большое количество энергии (до 8 эВ), вследствие чего гидриды благородных газов можно рассматривать как химические соединения с высокой запасённой энергией. Области применения этого замечательного свойства, однако, пока не найдены.

**Гидрофториды благородных газов.** Соединения  $\text{HNgF}$  занимают особое положение среди других гидридов инертных газов. Во-первых, гидрофторид аргона стал первым синтезированным нейтральным химическим соединением аргона, и этот успех сильно стимулировал дальнейшее развитие данной области исследований[21]. С другой стороны, молекула  $\text{HXeF}$ , которая по теоретическим предсказаниям должна быть едва ли не самым устойчивым гидридом благородного газа, так до сих пор и не была получена. Более того, теоретически даже было предсказано существование молекулы  $\text{HXeXeF}$ , синтез которой является одним из наиболее важных и интересных вызовов этой области исследований[22]. Наконец, существование гидрофторида было предсказано квантово-химическими расчётами даже для гелия (!)[5]. Стоит упомянуть, что среди других гидридов благородных газов гидрофториды обладают наибольшими частотами колебания связи  $\text{H—Ng}$ , что указывает на то, что в них эта связь наиболее прочная и должно свидетельствовать об их наибольшей термической стабильности. Перечисленные факторы обуславливают большой фундаментальный научный интерес к гидрофторидам благородных газов.

Гидрофториды  $\text{HNKrF}$  и  $\text{HArF}$ , как и  $\text{HXeH}$ , в ИК-спектре имеют по два пика, соответствующих одному и тому же колебанию (расщепление относят к занятию этими молекулами различного положения в матрице), один из которых соответствует более стабильной форме, а другой — менее. При образовании гидрофторида прямо в процессе фотолиза выше интенсивность пика с меньшей частотой (менее стабильная форма), а при отжиге происходит инверсия интенсивности[23, 24].

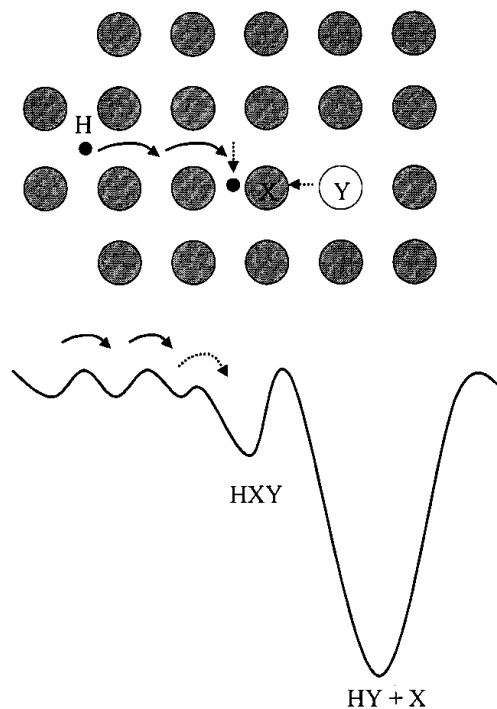


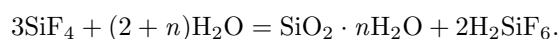
Рис. 3: Схема образования  $\text{HNgY}$  в матрице и схематическое изображение кривой потенциальной энергии системы (заимствовано из [19])

	d(H—Ng), Å[25]	d(Ng—F), Å[25]	$\bar{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	Е <sub>акт. разл.</sub> , ккал/моль	$\Delta H_{\text{разл.}}$ , ккал/моль
HHeF *	0.79	1.42			
HArF	1.36	2.00	1965.7, 1969.4, 81972.3 (u), 2016.3, 2020.8 (s) [23]	23.7[26]	-134.0 [26]
HKrF	1.44	2.14	1925.4 (u), 1951.6 (s) [24]	32.1[26]	-112.4 [26]
HXeF *	1.68	2.15	1981.9 [25] (расчёт)		

Таблица 3: Некоторые свойства HNgF (\* — соединение не получено; s — стабильный сайт, u — нестабильный)

## 1.4 Тетрафторид кремния

Тетрафторид кремния — бесцветный едкий газ, дымящий и гидролизующийся на влажном воздухе согласно уравнению[27]



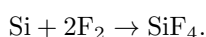
Некоторые его физические свойства перечислены в табл. 4.

М, г/моль	T <sub>возг.</sub> , °C[27]	P <sub>тр.</sub> , Торр[28]	Плотность (-195°C), г/см <sup>3</sup> [28]	ПДК, мг/м <sup>3</sup> [27]	I <sub>1</sub> , эВ[29]
104.08	-95	1318	2.145	0.5	15.24

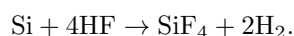
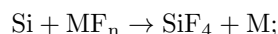
Таблица 4: Некоторые свойства SiF<sub>4</sub>

Основные методы получения SiF<sub>4</sub> в лаборатории [28, 30] можно разделить на следующие виды:

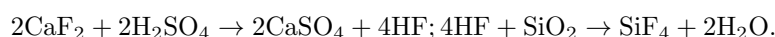
1. Из простых веществ. Проводят прямое фторирование кремния газообразным F<sub>2</sub> при комнатной температуре или смесью F<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> при -70°C во фреоне-11:



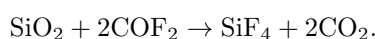
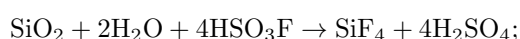
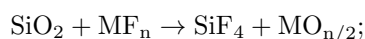
2. Взаимодействие элементарного кремния с различными фторидами (HF, CaF<sub>2</sub>, AgF, ZnF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub> и прочими):



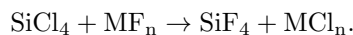
3. Получение из оксида кремния и различных фторидов: широко распространено фторирование газообразным HF, осуществляющееся при нагревании смеси SiO<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> с концентрированной серной кислотой:



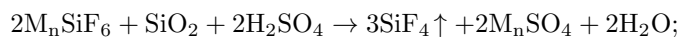
Также используют нагревание SiO<sub>2</sub> с фторидами кальция, алюминия, свинца или кобальта, фторсульфоновой кислотой или COF<sub>2</sub>:



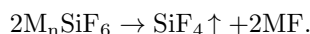
4. Нагревание  $\text{SiCl}_4$  или тетраалкоксисиланов с  $\text{SbF}_3$  и другими фторидами металлов:



5. Разложение гексафторсиликатов калия, аммония или водорода концентрированной серной кислотой в присутствии  $\text{SiO}_2$ :



6. Прокаливание твёрдых гексафторсиликатов калия, натрия, кальция, стронция или бария:



Из описанных методов наиболее подходящим представляется последний, поскольку осуществляется в одну стадию из одного реагента, не требует работы с  $\text{F}_2$  и  $\text{HF}$  и не даёт дополнительных серусодержащих примесей. В различных работах используются разные исходные вещества и методы очистки. Так, в работе [31] описано получение из  $\text{BaSiF}_6$ :

Прибор тщательно высушивают.  $\text{BaSiF}_6$  помещают в закрытую с одного конца стеклянную реакционную трубку длиной 20 см и диаметром 3 см, последовательно соединённую с двумя ловушками и вакуумным постом. Первая ловушка со смесью ацетон / сухой лёд ( $-78^\circ\text{C}$ ) смораживает примеси  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , вторая, охлаждаемая жидким азотом ( $-196^\circ\text{C}$ ), служит для сбора продукта. Трубку нагревают в трубчатой печи. Перед проведением реакции прибор с помещённым реагентом снова высушивают при  $200^\circ\text{C}$ . Разложение  $\text{BaSiF}_6$  начинается при  $300^\circ\text{C}$  и проходит при  $500^\circ\text{C}$ .  $\text{SiF}_4$  конденсируется во второй ловушке как белое твёрдое вещество. Первая порция газа содержит большое количество примесей и не должна собираться вместе с последующими. Методика даёт выход около 75% с чистотой продукта не менее 98%.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Получение тетрафторида кремния

Для синтеза  $\text{SiF}_4$  был собран прибор, изображённый на рис. 4. Использовались следующие приборы:

- керамическая печь в комбинации с термопарой хромель-алюмель;
- вакуумметр ILMVAC PIZA 111;
- пластинчато-роторный масляный вакуумный насос.

Вещество	HF	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-83	0	-64		
T <sub>кип.</sub> , °C	20				-196
T <sub>возг.</sub> , °C				-95	

Таблица 5: Температуры фазовых переходов присутствующих веществ

Все стеклянные части и исходное вещество предварительно сушили в сушильном шкафу при 200°C в течение дня. В кварцевый реактор (2) поместили 20 г  $\text{BaSiF}_6$ , в U-образную трубку 3 — фосфорный ангидрид, нанесённый на стекло, для первичной осушки газа. U-образная трубка 4 служила для смораживания примесей  $\text{H}_2\text{O}$  и HF, поэтому для неё была приготовлена охлаждающая баня жидкий азот / хлороформ. Приёмник предварительно откачали до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст. Для смазывания шлифованных соединений использовали перфторированную вакуумную смазку Krytox (DuPont).

Сначала систему откачивали пластинчато-роторным форвакуумным насосом до давления 1.4 мбар, после включили печь и медленно нагревали, продолжая откачивать, до 200°C. При этой температуре продолжали откачку ещё в течение 10 минут, чтобы удалить оставшуюся после сушки воду, после увеличили мощность нагревателя. Давление в системе оставалось равным 1.3 мбар. При темпера-

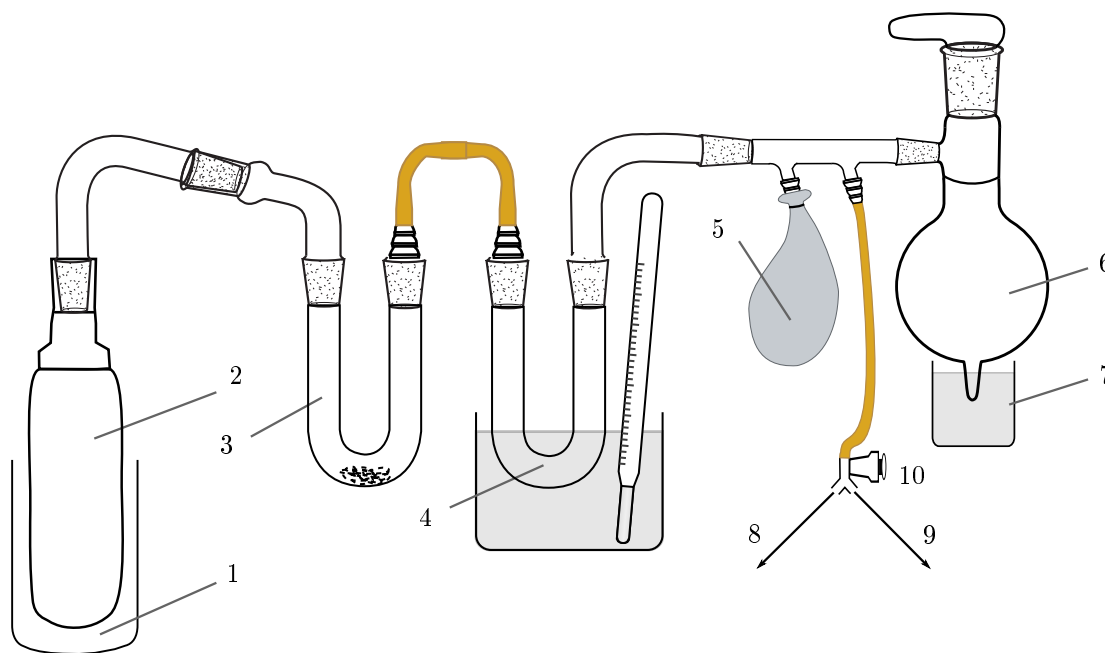


Рис. 4: Схема прибора: 1 — печь; 2 — реактор с  $\text{BaSiF}_6$ ; 3 — U-образная трубка с  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 4 — U-образная трубка в охлаждающей бане; 5 — буферная камера; 6 — приёмник; 7 — сосуд Дьюара с жидким азотом; 8 — к вакууметру; 9 — к форвакуумному насосу; 10 — кран.

туре 500°C вакууметр показал увеличение давления, а на выходе из реактора 2 появились следы гидролиза SiF<sub>4</sub>, что являлось сигналом начала реакции. Кран 10 закрыли и опустили U-образную трубку 4 в охлаждающую баню. Когда давление в системе стало примерно равным одной атмосфере и камера 5 надулась, её закрыли и открыли приёмник, опустив его отросток в сосуд Дьюара с жидким азотом. В ходе синтеза температуру печи поддерживали около 580°C.

При давлении в системе 730 мбар приёмник закрыли. В отростке приёмника образовалось белое твёрдое вещество, при нагревании до комнатной температуры испарившееся без плавления. Приёмник отсоединили от установки для синтеза и при смораживании полученного продукта в «отростке» газовой ампулы троекратно провели дегазацию на вакуумной установке до давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.

## 2.2 Эксперименты по матричной изоляции

### 2.2.1 Приготовление смесей

По стандартной манометрической методике (подробно описана, например, в [14]) для матричных экспериментов были приготовлены четыре смеси (см. табл. 6). Были использованы следующие вещества:

- аргон (ОСЧ);
- криптон (99,99%, Акела-Н);
- ксенон (99,9996%, Акела-Н);
- этан (99%, ALDRICH);
- SiF<sub>4</sub> (см. разд. 2.1);
- SF<sub>6</sub> (99.9%);
- XeF<sub>2</sub> (99.99%, SIGMA-ALDRICH).

№	компоненты	соотношение	объём ампулы, л	давление, кПа
1	SiF <sub>4</sub> / этан / аргон	1 : 1 : 1000	0.218	48
2	SiF <sub>4</sub> / этан / криптон	1 : 1 : 1000	0.211	49.8
3	SF <sub>6</sub> / этан / криптон	1 : 1 : 1000	0.202	52
4	XeF <sub>2</sub> / этан / ксенон	? : 2 : 1000*	0.218	24

\* см. 2.2.3, 4.

Таблица 6: Газовые смеси, использованные в экспериментах по матричной изоляции

Этан был введён во все смеси как донор радиационно-индуцированных атомов водорода, необходимых для образования гидридов инертных газов[32].

### 2.2.2 Общая методика гелиевого эксперимента

В работе использовался оригинальный гелиевый криостат замкнутого цикла, разработанный в лаборатории Химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. Ломоносова на основе серийного криорефрижератора Sumitomo Heavy Ind. RDK-101E. Принципиальная схема криостата изображена на рисунке 5.

Через вакуумную установку осаждения приготовленные смеси напылялись в криостат на подложку из KBr при оптимальной температуре осаждения для каждой матрицы. В процессе осаждения регистрировали временные ИК-спектры образца и оценивали толщину осаждённого слоя исходя из интерференционной картины. После осаждения проводили облучение образца через алюминиевое

окошко криостата при помощи рентгеновской трубки 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (напряжение 30 кВ и анодный ток трубки 70 мА, эффективная энергия излучения 20 кэВ). Затем проводили серию отжигов (температура регулировалась резистивным нагревателем и измерялась по показаниям термопары медь/медь—железо с помощью термоконтроллера t-STAT 310хсм).

После каждой операции при 11 К регистрировался ИК-спектр образца. Использовался Фурье ИК-спектрометр PerkinElmer 1720X (4000–400 см<sup>-1</sup>, разрешение 1 см<sup>-1</sup>, усреднение интерферограммы по 200 сканированиям). Для регистрации спектров использовались окошки криостата из КРС-5 (TlBr/TlI).

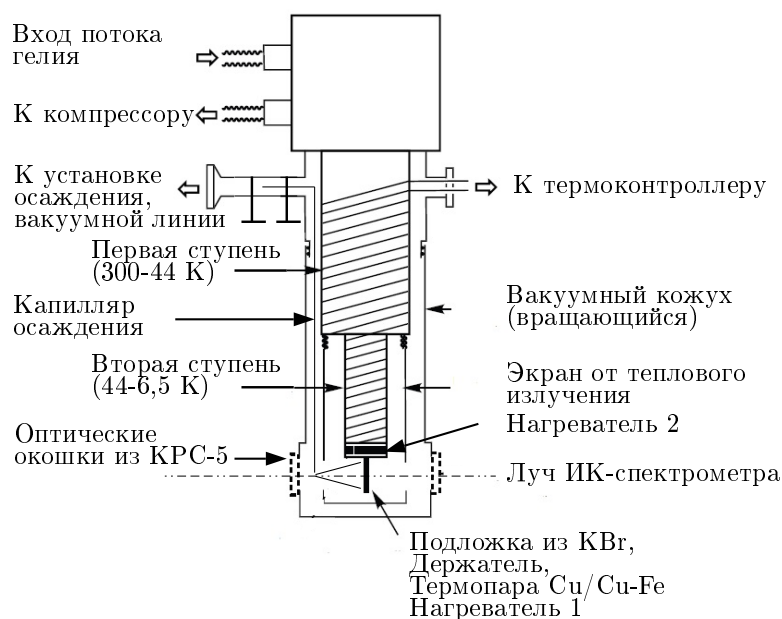


Рис. 5: Схема используемого криостата (заимствовано из [14])

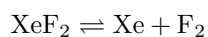
### 2.2.3 Программа экспериментов

**1. SiF<sub>4</sub> / этан / аргон.** Перед экспериментом установку осаждения прогревали при откачивании диффузионным масляным насосом, чтобы десорбировать воду. Смесь осаждали при 19 К в течение двух часов, получили слой толщины приблизительно 110 микрон. Полученный образец облучали 60 минут при температуре 11 К, после чего провели серию отжигов по 5 минут при 19, 28 и 35 К.

**2. SiF<sub>4</sub> / этан / криптон.** При подготовке к эксперименту установку осаждения прогревали, как и в эксперименте 1. Смесь осаждали при 24 К в течение 70 минут, получили слой толщины приблизительно 140 микрон. Полученный образец облучали 60 минут при температуре 11 К, после чего провели серию отжигов по 5 минут при 16, 27, 37, 47 и 57 К.

**3. SF<sub>6</sub> / этан / криптон.** Смесь осаждали при 22 К в течение 65 минут, получили слой толщины приблизительно 65 микрон. Полученный образец облучали 20 минут при температуре 11 К, после чего провели серию отжигов по 5 минут при 12, 22, 26, 29, 32 и 37 К.

**4. ХеF<sub>2</sub> / этан / ксенон.** Давление насыщенных паров дифторида ксенона (3.8 Торр при 298 К [33]) позволяет готовить смесь по описанной методике. Константа равновесия реакции



при 298 К равна  $8.13 \times 10^{-14}$  [33]. Согласно литературным данным, ХеF<sub>2</sub> не слишком активен и при комнатной температуре может храниться в высушенном пирексовом или кварцевом сосуде неопределённо долгое время[34]; однако, во время процедуры приготовления смеси на ампуле с ХеF<sub>2</sub> заметили явные следы травления стекла. При приготовлении смеси было отобрано нужное давление ХеF<sub>2</sub>, однако в ампулу сморозилось не более 25% отобранного вещества, поэтому точный состав образца с ХеF<sub>2</sub> неизвестен. Смесь осаждали при 30 К в течение 80 минут, получили слой толщины приблизительно 80 микрон. Полученный образец облучали 30 минут при температуре 11 К, после чего провели серию отжигов по 5 минут при 17, 20, 27, 35, 42 и 47 К.

### 3 Обсуждение результатов

#### 1. SiF<sub>4</sub> / этан / аргон

В ИК-спектре образца после осаждения (рис. 6) присутствуют полосы, соответствующие колебаниям этана и тетрафторида кремния. Из табл. 8 видно, что спектр этана в матрице содержит большее число пиков, чем в газовой фазе. Полосы поглощения, которым мы не нашли соответствия в литературе, были также отнесены к этану потому, что они присутствуют (с характерным сдвигом) во всех трёх матрицах независимо от природы второго компонента. Спектр SiF<sub>4</sub> отлично согласуется с литературными данными (табл. 7). Помимо нескольких пиков в области 980–1030 см<sup>-1</sup> (полоса поглощения с максимумом при 985 см<sup>-1</sup> соответствует комплексу SiF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, который образуется из-за неизбежной примеси атмосферной воды в следовых количествах во всех экспериментах по матричной изоляции), мы обнаружили ряд неидентифицированных в литературе максимумов поглощения (см. третью строку в табл. 7). Основываясь на интенсивности этих полос поглощения, а также на данных о спектроскопии SiF<sub>4</sub> в газовой фазе, мы отнесли эти пики к поглощению обертонов и комбинационных тонов.

В спектре образца после облучения наблюдается уменьшение пиков, относящихся к этану, и появление полос поглощения, отвечающим продуктам его радиолитического распада (см. табл. 9). Неидентифицированные полосы мы опять же относим к продуктам радиолитического распада этана потому, что они появляются во всех трёх матрицах и не зависят от второго компонента смеси. Также появляется пик при 903 см<sup>-1</sup>, соответствующий иону Ar<sub>2</sub>H<sup>+</sup> [35], и неидентифицированный пик при 1140 см<sup>-1</sup>, упомянутый в той же работе, однако, до сих пор не получивший отнесения.

В области SiF<sub>4</sub> наблюдается уменьшение интенсивности пиков, относящихся к колебанию <sup>29</sup>SiF<sub>4</sub> и <sup>30</sup>SiF<sub>4</sub>, а также комплексу SiF<sub>4</sub> с водой. По форме разностного спектра (рис. 7) в области около 1023 см<sup>-1</sup> можно заключить, что одновременно с некоторой убылью <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> происходит появление нового продукта с примерно тем же максимумом поглощения (отмечен звёздочкой). К сожалению, на основании литературных данных нам не удалось идентифицировать этот пик. Предполагаемые продукты радиолитического распада SiF<sub>4</sub> — радикал ·SiF<sub>3</sub> (наиболее интенсивные пики при 832 и 954 см<sup>-1</sup>, [36])

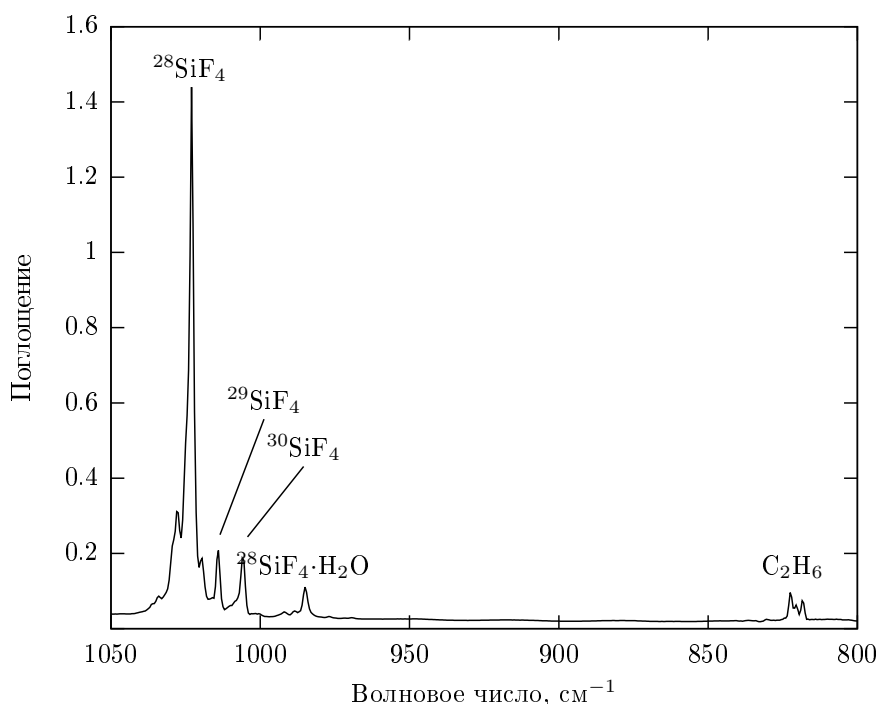


Рис. 6: ИК-спектр образца 1 после осаждения



Ar	Kr	Отнесение	Литературные данные
1023, (1028 sh, 1019.5 sh)	1025.5 (1035 sh, 1032.5 sh, 1022.5 sh)	$^{28}\text{SiF}_4 \nu_3$ (deg str) [29]	1023.2 (Ar, 20 K) [38], 1025.5 (Kr) [39]
1014	1016.5	$^{29}\text{SiF}_4$	1014.4 (Ar, 20 K) [38]
1006	1008, 1006	$^{30}\text{SiF}_4$	1006.0 (Ar, 20 K) [38]
985 (992 sh, 988 sh)	984	$^{28}\text{SiF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	984 (Ar, 14 K) [40]
977 w	976 vw	$^{29}\text{SiF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	976
969 w	968.5 vw	$^{30}\text{SiF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	969
2041.5 w	2047 w	$2\nu_3$	2059.1 (газовая фаза) [41]
1815.5 w	1823 w	$\nu_1 + \nu_3$	1828.17
1285 w	1292 w	$\nu_2 + \nu_3$	1294.05
1182 w	1187 w	$\nu_1 + \nu_4$	1189.7

Таблица 7: Спектроскопические характеристики  $\text{SiF}_4$ . Здесь и далее используются стандартные обозначения: sh — «плечо», v — низкая интенсивность, vw — очень низкая интенсивность; (?) — временное отнесение в данной работе

и ионы  $\text{SiF}_3^-$  ( $750.9, 757.0, 770.3 \text{ см}^{-1}$  в неоне, [37]) и  $\text{SiF}_3^+$  ( $1159.7 \text{ см}^{-1}$  в неоне, [37]) по данным ИК-спектроскопии не были обнаружены в наших экспериментах.

При отжигах образца не появилось полос поглощения, отвечающих  $\text{HArF}$  ( $1965.7, 1969.4, 1972.3 \text{ см}^{-1}$ ), а также тех, которые можно было бы отнести к колебаниям связи C—F. Этот факт указывает на отсутствие в образце реакционноспособных атомов фтора.

Таким образом, подход, основанный на использовании тетрафторида кремния как донора радиационно-индуцированных атомов фтора, в аргоновой матрице оказался безуспешным. Причиной тому является низкая эффективность радиолиза  $\text{SiF}_4$  и, по-видимому, образование неких ионных продуктов, состав которых установить нам не удалось. Возможно, прояснению ситуацию поспособствуют эксперименты с применением метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, однако это выходит за рамки данной работы.

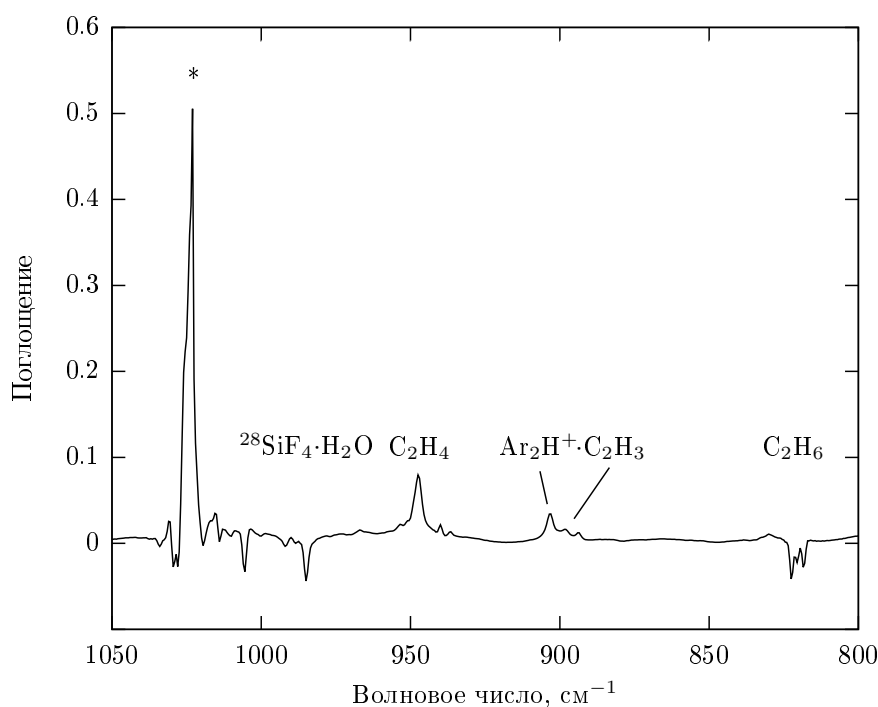


Рис. 7: Разностный ИК-спектр образца **1** после облучения

Ar	Kr	Xe	Отнесение [29]	Газовая фаза [29]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :Ar = 1:29 [42]
2980 (2992 sh, 2987 sh, 2984 sh)	2980 (2994 sh, 2992.5 sh, 2978 sh)	2973 (2979 sh)	$\nu_{10}$ (CH <sub>3</sub> d-str)	2985.4	2983
2951, 2947	2953, 2948	2940, 2937			2942
2921.5	2918	2912			2910
2891.5	2888 (2894 sh, 2883 sh)	2878	$\nu_5$ (CH <sub>3</sub> s-str)	2895.8	2880
2856 w, 2834.5 w	2858 w, 2834 w	2848 w, 2827 w	$\nu_4 + \nu_9 + \nu_6$ (?)		
2745 w	2748 w	2740	$2\nu_6$ (?)		2752
2653.5 vw, 2652 vw	2658 vw, 2655.2 vw	2652.5 vw, 2650.5 vw			
2562.5 vw	2571 vw	2563 vw			
1466, 1464.5	1464	1462	$\nu_{11}$ (CH <sub>3</sub> d-deform)	1469	1462
			$(\nu_4 + \nu_9)$ (?)		
1374.5	1376	1372	$\nu_6$ (CH <sub>3</sub> s-deform)	1379.2	1369
822.5, 820.5, 818.5	828, 824.5	824, 821.5 sh	$\nu_{12}$ (CH <sub>3</sub> rock)	821.6	815

Таблица 8: Спектроскопические характеристики этана

Ar	Kr	Xe	Отнесение	Литературные данные
947.5	943	953–947	$\nu_7$ (CH <sub>2</sub> wag) этилен	949.3 (в газовой фазе) [29]
1440	1437	1433	$\nu_{12}$ (CH <sub>2</sub> scis)	1443.5
3297	3293	3280	$\nu_3$ (CH str) ( $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$ ) ацетилен	3294.9 (в газовой фазе) [29]
3283.5	3279	3266	$\nu_3$ (CH str) ( $\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$ )	3281.9
736	733	728	$\nu_5$ (CH bend)	730.3
1331	1326	1317	$\nu_4 + \nu_5$ (?)	1317 (Xe) [43]
1356	1353	1348.5	$\nu_5 \cdot C_2H_3$	1356.7 (Ar), 1353.2 (Kr), 1348.9 (Xe) [44]
898.5, 894	897	891	$\nu_7$	900.8 (Ar), 896.6 (Kr), 891 (Xe)
—	1841.5	—	$\nu_3$ (CC stretch) ·CCH	1846.2 (Ar), 1842 (Kr), 1852 (Xe) [29]

Таблица 9: Спектроскопические характеристики продуктов радиолитического разложения этана

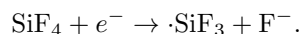
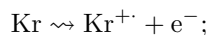
## 2. SiF<sub>4</sub> / этан / криптон

Спектр образца **2** после осаждения аналогичен предыдущему за исключением сдвигов, возникающих из-за различной природы матриц. Также заметно некоторое изменение формы основного пика SiF<sub>4</sub>; возможно, это связано с тем, что в аргоновых матрицах молекула тетрафторида кремния замещает четыре атома в кристаллической решётке матрицы, а в криптона и ксеноне — три атома[39].

После облучения также наблюдается уменьшение интенсивности пиков этана, появление продуктов его радиолитического распада (см. табл. 9) и иона Kr<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (853 см<sup>-1</sup>)[35]. Интенсивность пиков, относящихся к SiF<sub>4</sub>, уменьшается в результате радиолитического распада, как и в аргоновой матрице, но в то же время наблюдается резкий прирост пика с максимумом при 1025 см<sup>-1</sup>. Чтобы убедиться, что этот прирост связан с радиационно-химическим превращением, после записи спектра после осаждения образец выдержали 30 минут при 11 К и снова записали спектр. Изменений в области 1025 см<sup>-1</sup> не наблюдалось.

Также после радиолитического распада вместе с пиком при 943 см<sup>-1</sup>, отвечающим этилену, появился пик при 951 см<sup>-1</sup>, причём их поведение при отжигах было несогласованно (пик при 951 см<sup>-1</sup> уменьшался гораздо быстрее). Основываясь на данных об ИК-спектре ·SiF<sub>3</sub> в аргоне (954 см<sup>-1</sup>, [36]), мы относим последний максимум поглощения к этому радикалу. Стоит также упомянуть, что появления HSiF<sub>3</sub> (989 см<sup>-1</sup>[36]), вероятного продукта реакции атома водорода с радикалом ·SiF<sub>3</sub>, не обнаружено. Также в ИК-спектрах образца после отжига не было обнаружено ни полос поглощения HKrF (1951.6 и 1925.4 см<sup>-1</sup>) и KrF<sub>2</sub>(577.9 см<sup>-1</sup>)[24], ни новых полос, отвечающих колебаниям C—F, что опять-таки указывает на отсутствие реакционноспособных атомов фтора.

Можно предположить следующий механизм радиолитических превращений тетрафторида кремния:



В спектре после облучения также присутствует пик при 1841.5 см<sup>-1</sup>, относящийся к радикалу ·CCH, образовавшемуся из этана из-за облучения образца до больших доз. При отжиге при 27 К в таком образце протекает реакция подвижных атомов водорода с центром ·Kr / CCH с образованием гидроксида криптона HKrCCH (полоса поглощения с максимумом при 1241.5 см<sup>-1</sup>, [45]):

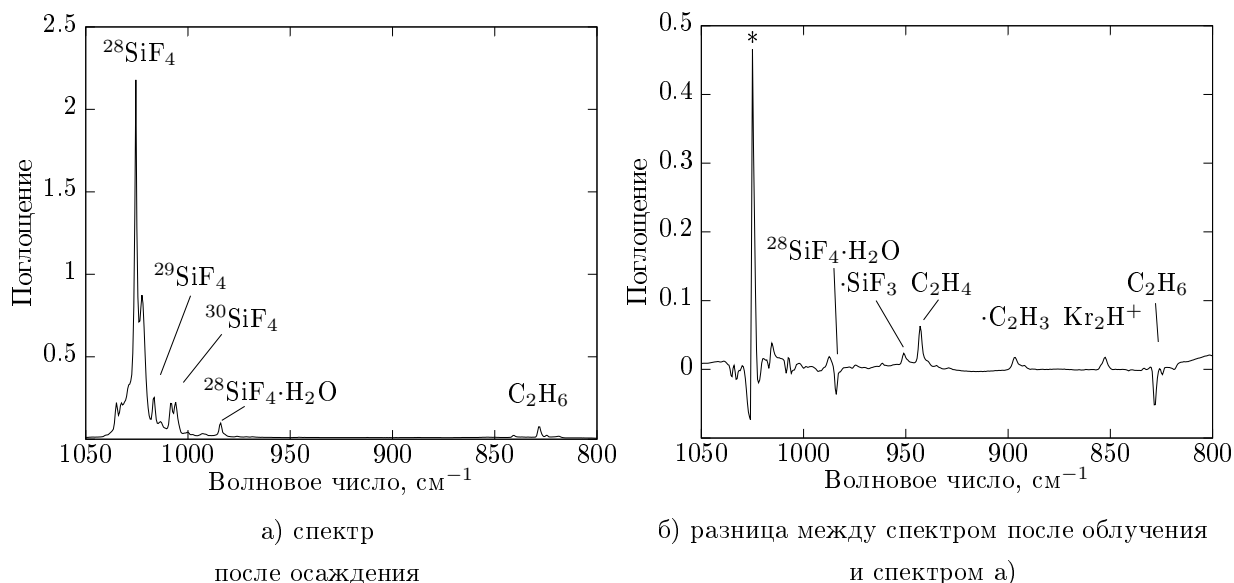


Рис. 8: ИК-спектры образца **2**

### 3. SF<sub>6</sub> / этан / криптон

В спектре образца после осаждения присутствовали те же полосы, отнесённые выше к этану, и отсутствовали полосы, отнесённые к SiF<sub>4</sub>. Очень интенсивный пик сложной формы с максимумом поглощения около 935 см<sup>-1</sup> с несколькими сателлитами и пик при 613 см<sup>-1</sup> можно с уверенностью отнести к SF<sub>6</sub>[29].

В спектре после облучения наблюдается уменьшение интенсивности пиков этана, но при этом отсутствуют некоторые полосы поглощения, отнесённые к продуктам его радиолитического разложения, из-за облучения образца до меньшей дозы в сравнении с другими экспериментами. Как и в эксперименте 2, при радиолитическом разложении наблюдается образование иона Kr<sub>2</sub>H<sup>+</sup>. В дополнение к этому спектр образца после облучения свидетельствует об образовании продуктов радиолитического разложения SF<sub>6</sub>: ·SF<sub>5</sub> (890, 808, 809.5 см<sup>-1</sup>), SF<sub>5</sub><sup>-</sup> (593 см<sup>-1</sup>), SF<sub>4</sub> (882, 856, 702 см<sup>-1</sup>). [46, 47]

Как и в предыдущих экспериментах, полосы поглощения, отвечающие HKrF и колебаниям C—F, вновь не были обнаружены. Предполагаемый механизм радиолитических процессов:

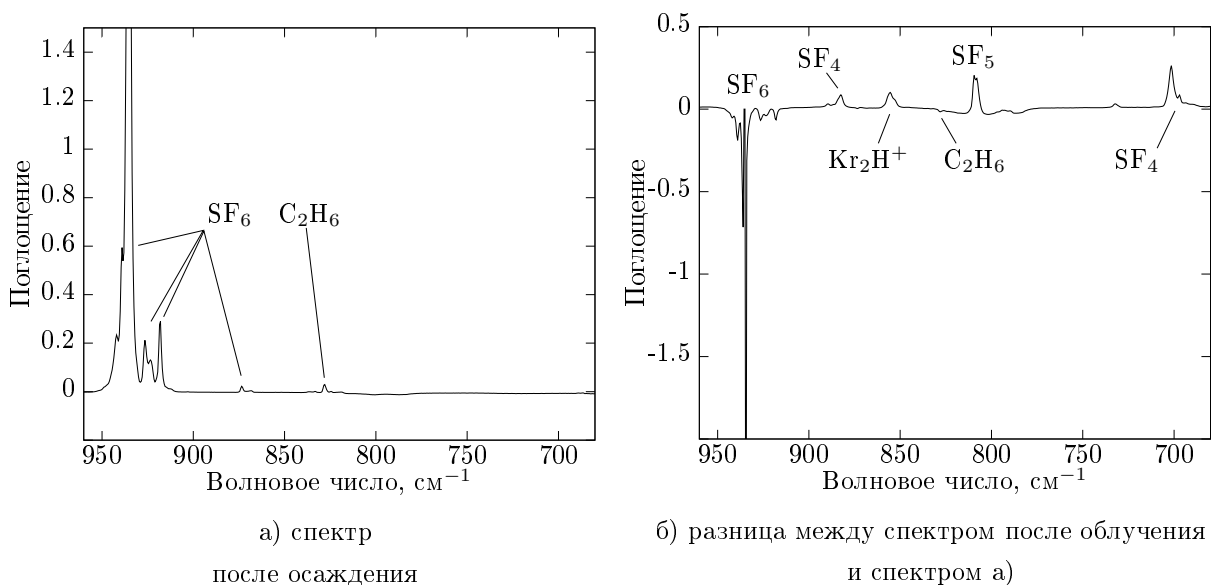
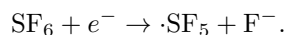
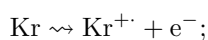


Рис. 9: ИК-спектры образца 3

#### 4. ХеF<sub>2</sub> / этан / ксенон

Как уже отмечалось в п. 2.2.1, проблемы с образцом, содержащим ХеF<sub>2</sub>, возникли ещё на стадии приготовления смеси. В ИК-спектре после осаждения (рис. 10, а) присутствовали все полосы поглощения, принадлежащие этану, однако ХеF<sub>2</sub> (512 см<sup>-1</sup>[29]) не был обнаружен. Однако, в спектре наблюдалась полоса поглощения с максимумом около 1022.5 см<sup>-1</sup>, принадлежащая SiF<sub>4</sub> (по данным [39] — 1022.80 см<sup>-1</sup> в ксеноновой матрице). Мы считаем, что SiF<sub>4</sub> присутствовал в смеси как продукт травления стекла дифторидом ксенона, так как данный эксперимент проводился до работы с SiF<sub>4</sub> и можно смело исключить его присутствие как примеси из коммуникаций осаждения. В спектре образца после облучения (рис. 10, б) наблюдались продукты радиолитического распада этана и ион Хе<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (730, 843, 953 см<sup>-1</sup>)[35]. Обнаружить радикал ·ХеF по данным ИК-спектроскопии возможности не представлялось, поскольку его поглощение лежит в области ниже 400 см<sup>-1</sup>, недоступной используемому в работе экспериментальному оборудованию[29]. Дополнительно проведённый опыт по ЭПР-спектроскопии того же образца после облучения не выявил присутствия этого радикала.

После отжига образца при 27 К образовался дигидрид ксенона НХеН (1181 и 1166 см<sup>-1</sup>, [16]) за счёт реакций атомов водорода, образовавшихся при радиолитическом расходе этана, однако новых полос поглощения, которые могли бы соответствовать колебаниям связи С—F или гидриду НХеF, не появилось.

Мы связываем отрицательный результат данного эксперимента с тем, что нам не удалось получить матричный образец, содержащий ХеF<sub>2</sub>, из-за реакционной способности последнего по отношению к стеклянной посуде и коммуникациям. Очевидно, что дальнейшие попытки использовать ХеF<sub>2</sub> как донор радиационно-индуцированных атомов фтора и радикала ·ХеF требуют корректировки экспериментально-методического подхода.

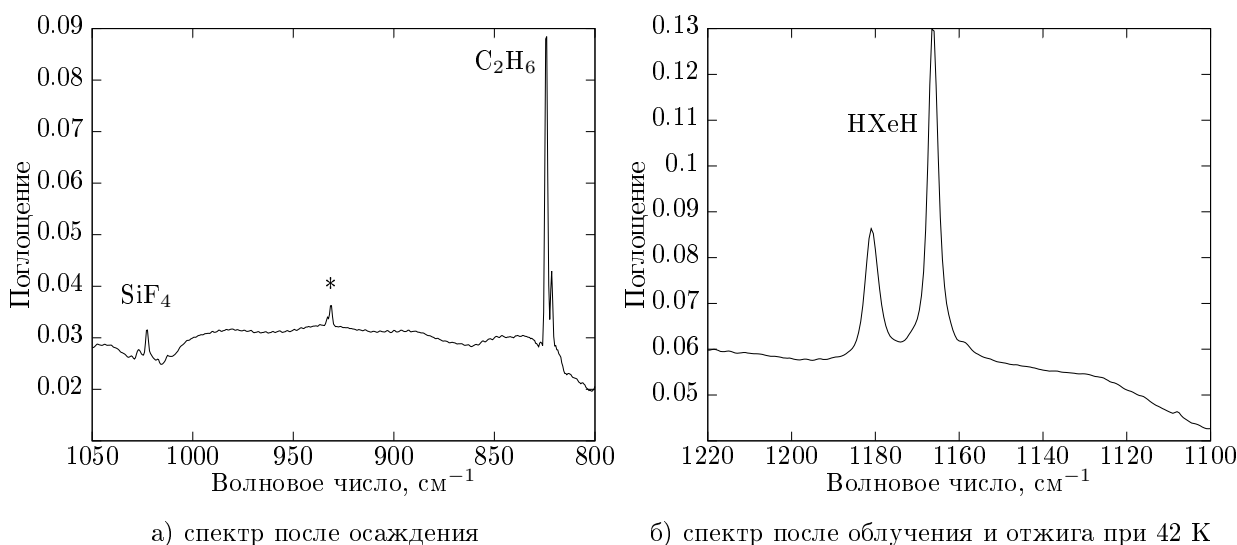


Рис. 10: ИК-спектры образца 4. Звёздочкой обозначена неидентифицированная примесь в Хе

## 4 Основные результаты и выводы

- Осуществлён синтез газообразного  $\text{SiF}_4$ , идентификация продукта произведена в матрицах инертных газов по данным ИК-спектроскопии. Впервые обнаружены полосы поглощения, отвечающие комбинационным тонам  $\text{SiF}_4$  в матрицах аргона и криптона.
- Проведён подробный анализ спектроскопических характеристик этана и продуктов его радиоллиза в матрицах инертных газов.
- Гидрофториды благородных газов не удалось получить радиационно-химическим путём, требуется поиск других кандидатов на роль доноров атома фтора.
- Экспериментальная работа с  $\text{XeF}_2$  требует особого методического подхода ввиду «проблемы стекла».

## Список литературы

- [1] The chemistry of the monatomic gases / A. H. Cockett, K. C. Smith, N. Bartlett et al. Pergamon Press, 1973. Vol. 4 of *Pergamon texts in inorganic chemistry*.
- [2] Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю.В. Инертные газы / под ред. В. Г. Фастовского. М.: Атомиздат, 1972. 352 с.
- [3] Holloway J. Noble-gas fluorides // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1986. Vol. 33, no. 1–4. P. 149–158.
- [4] Соединения благородных газов: Пер. с англ. / под ред. М.Ф.Пушленкова. М.: Атомиздат, 1965.
- [5] *Physics and Chemistry at Low Temperatures* / Ed. by L. Khriachtchev. Pan Stanford, 2011.
- [6] Grochala W. Atypical compounds of gases, which have been called 'noble' // *Chem. Soc. Rev.* 2007. Vol. 36. P. 1632–1655.
- [7] Birks J V. Excimers // *Reports on Progress in Physics*. 1975. Т. 38, № 8. с. 903.
- [8] Экспериментальные методы химии высоких энергий: Учебное пособие / под ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
- [9] Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция. М.: Мир, 1978. 176 с.
- [10] Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии / под ред. В.П. Зломанова. М.: Мир, 2009. Т. 1. 539 с.
- [11] Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
- [12] Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
- [13] Барнс А., Орвилл-Томас У. (ред.). Колебательная спектроскопия: современные воззрения. М.: Мир, 1981. 480 с.
- [14] Рязанцев С. В. Радиационно-химический синтез и фотодиссоциация некоторых гидридов ксенона в низкотемпературной матрице: диплом. работа. М.: МГУ, 2013.
- [15] Pettersson M., Lundell J., Räsänen M. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. I. HXeCl, HXeBr, HXeI, and HKrCl in Kr and Xe // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol. 102, no. 16. P. 6423–6431.
- [16] Pettersson M., Lundell J., Räsänen M. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. II. HXeH, HXeD, and DXeD in Xe // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol. 103, no. 1. P. 205–210.
- [17] Direct visualization of the H–Xe bond in xenon hydrides: Xenon isotopic shift in the IR spectra / V. I. Feldman, A. V. Kobzareno, I. A. Baranova et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 131, no. 15.
- [18] Formation and characterization of neutral krypton and xenon hydrides in low-temperature matrices / J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Pettersson et al. // *Low Temperature Physics*. 2000. Vol. 26, no. 9. P. 680–690.
- [19] Pettersson M., Lundell J., Räsänen M. New Rare-Gas-Containing Neutral Molecules // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1999. Vol. 1999, no. 5. P. 729–737.

- [20] Khriachtchev L., Räsänen M., Gerber R. B. Noble-Gas Hydrides: New Chemistry at Low Temperatures // *Accounts of Chemical Research*. 2009. Vol. 42, no. 1. P. 183–191.
- [21] A stable argon compound / L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg et al. // *Nature*. 2000. Vol. 406. P. 874–876.
- [22] Jiménez-Halla C., Fernández I., Frenking G. Is it Possible To Synthesize a Neutral Noble Gas Compound Containing a Ng–Ng Bond? A Theoretical Study of H–Ng–Ng–F (Ng=Ar, Kr, Xe) // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48, no. 2. P. 366–369.
- [23] Local formation of HArF in solid argon: Low-temperature limit and thermal activation / H. Lignell, L. Khriachtchev, A. Lignell et al. // *Low Temperature Physics*. 2010. Vol. 36, no. 5. P. 400–406.
- [24] HKrF in solid krypton / M. Pettersson, L. Khriachtchev, A. Lignell et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. Vol. 116, no. 6. P. 2508–2515.
- [25] Lundell J., Chaban G. M., Gerber R. B. Combined ab initio and anharmonic vibrational spectroscopy calculations for rare gas containing fluorohydrides, HRgF // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 331, no. 2–4. P. 308–316.
- [26] Chaban G. M., Lundell J., Gerber R. B. Theoretical study of decomposition pathways for HArF and HKrF // *Chemical Physics Letters*. 2002. Vol. 364, no. 5–6. P. 628–633.
- [27] Химическая энциклопедия: В 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца и др. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.
- [28] Gmelin L. Das Element und die anorganischen Verbindungen des Siliciums: Gmelin Handbook. Si. Silicium. Silicon. Springer-Verlag GmbH, 1959.
- [29] NIST Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database № 69. URL: <http://webbook.nist.gov>.
- [30] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Si - Silicon. Supplement Vol. B 7. Binary Species of Silicon and Fluorine: System-number 15 / R. Schlögl, E. Hengge, F. Schröder et al. Springer, 1992.
- [31] Hoffman C. J., Gutowsky H. S. Silicon Tetrafluoride // *Inorganic Syntheses*. New York: McGraw-Hill, 1953. Vol. 4. P. 145–146.
- [32] Ryazantsev S. V., Kobzareno A. V., Feldman V. I. Photolabile xenon hydrides: A case study of HXeSH and HXeH // *The Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139, no. 12.
- [33] The Chemistry of Xenon / J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner et al. // *Chemical Reviews*. 1965. Vol. 65, no. 2. P. 199–236.
- [34] Апшelman Мальм. Соединения ксенона // *Синтезы неорганических соединений* / под ред. У. Джолли. М.: Мир, 1967. Т. II. С. 425–434.
- [35] Kunttu H. M., Seetula J. A. Photogeneration of ionic species in Ar, Kr and Xe matrices doped with HCl, HBr and HI // *Chemical Physics*. 1994. Vol. 189, no. 2. P. 273–292.
- [36] Milligan D. E., Jacox M. E., Guillory W. A. Matrix-Isolation Study of the Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Trifluorosilane. The Infrared Spectrum of the Free Radical SiF<sub>3</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. 1968. Vol. 49, no. 12. P. 5330–5335.
- [37] Jacox M. E., Irikura K. K., Thompson W. E. Matrix isolation study of the interaction of excited neon atoms with SiF<sub>4</sub>: Infrared spectra of SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> and SiF<sub>3</sub><sup>-</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol. 103, no. 13. P. 5308–5314.



- [38] Königer F., Müller A., Orville-Thomas W. The use of isotopic substitution and matrix isolation techniques in determining molecular constants for group IVA tetrahalides // *Journal of Molecular Structure*. 1977. Vol. 37, no. 2. P. 199–227.
- [39] Jones L. H., Swanson B. I., Ekberg S. A. Orientational ordering and site structure of SiF<sub>4</sub> trapped in rare gas solids // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 81, no. 12. P. 5268–5271.
- [40] Ault B. S. Argon matrix investigation of the 1:1 molecular complexes of silicon tetrafluoride with water, methanol, and dimethyl ether // *Journal of the American Chemical Society*. 1983. Vol. 105, no. 18. P. 5742–5746.
- [41] Infrared spectrum and potential constants of silicon tetrafluoride / R. S. McDowell, M. J. Reinfeld, C. W. Patterson et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 1982. Vol. 77, no. 9. P. 4337–4343.
- [42] Comeford J., Gould J. H. Infrared spectra of solid hydrocarbons at very low temperatures // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1961. Vol. 5, no. 1–6. P. 474–481.
- [43] Chemical reactions in the xenon-acetylene systems irradiated with fast electrons at 16 K: formation of xenon-containing molecules and radicals / V. Feldman, F. Sukhov, A. Orlov et al. // *Russian Chemical Bulletin*. 2005. Vol. 54, no. 6. P. 1458–1466.
- [44] Infrared absorption and electron paramagnetic resonance studies of vinyl radical in noble-gas matrices / H. Tanskanen, L. Khriachtchev, M. Räsänen et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123, no. 6.
- [45] A Gate to Organokrypton Chemistry: HKrCCH / L. Khriachtchev, H. Tanskanen, A. Cohen et al. // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 125, no. 23. P. 6876–6877.
- [46] Smardzewski R. R., Fox W. B. Vacuum ultraviolet photolysis of sulfur hexafluoride and its derivatives in argon matrices. The infrared spectrum of the SF<sub>5</sub> radical // *The Journal of Chemical Physics*. 1977. Vol. 67, no. 5. P. 2309–2316.
- [47] The SF<sub>5</sub>O<sub>x</sub> Radicals, x=0–3 / M. Kronberg, S. von Ahsen, H. Willner et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. Vol. 44, no. 2. P. 253–257.