

УДК 543.422

## ИК-СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ АТОМОВ ГАЛЛИЯ С МОЛЕКУЛАМИ ИОДА В ТВЕРДОМ АРГОНЕ

С.Б. Осин, Е.Д. Самсонова, В.Ф. Шевельков

*(кафедра физической химии; e-mail: osb@phys.chem.msu.ru)*

**Изучены ИК-спектры продуктов реакции атомов галлия с молекулами иода в матрице из аргона. Предложен вариант отнесения полос к три-, ди- и моноиодиду галлия. Для диоида галлия соотношение интенсивностей полос валентных колебаний и согласие частот этих колебаний с полуэмпирическими оценками свидетельствуют о том, что валентный угол в  $\text{GaI}_2$  не превышает  $110^\circ$ .**

**Ключевые слова:** *колебательная спектроскопия, матричная изоляция, иодиды галлия.*

Ранее были исследованы ИК-спектры продуктов реакций атомов ряда металлов III группы с галогенами в инертных матрицах [1–4]. Авторы обнаружили, что при совместной конденсации атомного пучка металла и инертного газа (чаще всего аргона) на охлаждаемую до 10–14 К отражающую медную подложку образуются молекулы малоатомных галогенидов металлов. В спектрах большинства систем идентифицированы полосы моно-, ди- и тригалогенидов металлов III группы, определены валентные колебания этих молекул и их симметрия. Данные по диоидам металлов третьей группы в литературе отсутствуют. Для их получения и исследования логично применить метод синтеза молекул в матрице инертных газов, поскольку нет сведений о существовании этих молекул в равновесной газовой фазе. Экспериментальные исследования продуктов взаимодействия металлов с иодом в матрицах [6] затруднены тем, что их спектры должны лежать в далекой ИК-области, где чувствительность приемников ИК-излучения низка. В этой области следы атмосферной влаги сильно поглощают и снижают полезный сигнал даже в условиях осушки или вакуумирования спектрального прибора. Неэмпирические расчеты даже для молекул, включающих ядра атомов II–III периодов, часто нуждаются в “масштабировании”. Для молекул, включающих ядра более тяжелых элементов, применение неэмпирических методов для расчета потенциальных поверхностей не всегда приводит к достоверным выводам.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии мы исследовали продукты реакции, образующиеся при соосаждении атомного пучка галлия с молекулярным иодом в матрице из аргона. Криогенная аппара-

тура и высокотемпературный испаритель для создания пучка атомов галлия описаны ранее [4]. Инертный газ – аргон (“спектрально чистый”) либо предварительно смешивали с парами иода в соотношении примерно 1:1000, либо медленно пропускали над поверхностью кристаллического иода (марки “ос.ч.”), а полученную смесь направляли на отражающую охлаждаемую до 14 К подложку. Скорость подачи газа составляла 5–20 ммоль/ч. Матричное разбавление оценено в 1:1000–1:10000. Спектры регистрировали в области 400–100  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре “FIS-3” фирмы “Хитачи”. В области ниже 100  $\text{см}^{-1}$  в матричных спектрах лежат довольно широкие и интенсивные полосы, связанные с фонными колебаниями самой кристаллической решетки инертного газа, активированными примесями [7–9]. В той же спектральной области линии чисто вращательных переходов молекул воды и галогенводородов, всегда присутствующих в галогенсодержащих матрицах в качестве примеси, особенно интенсивны. Поэтому эта область мало пригодна для уверенной регистрации полос продуктов реакций в матрице.

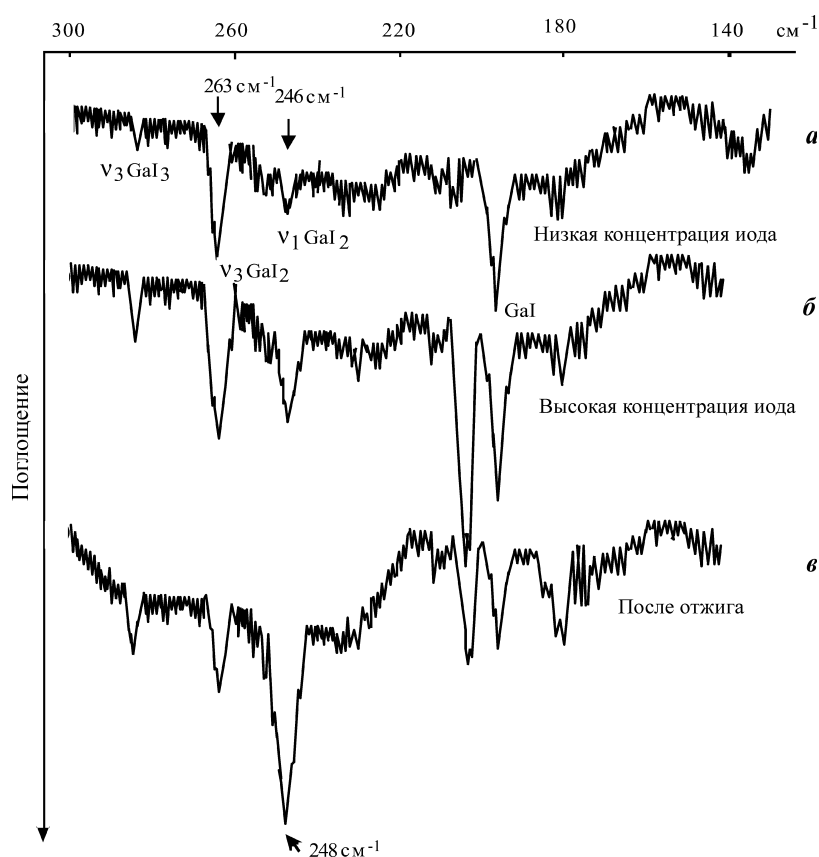
Типичные ИК-спектры продуктов матричной реакции  $\text{Ga}+\text{I}_2/\text{Ar}$ , полученные при различных режимах формирования матрицы, приведены на рисунке. В области валентных колебаний спектры  $\text{Ga}-\text{I}$  содержат несколько полос. В случае низких концентраций реагентов в матрице (рисунок, а), в области валентных колебаний, спектр  $\text{Ga}-\text{I}$  содержит лишь две относительно интенсивные полосы с максимумами 263 и 195  $\text{см}^{-1}$  и две более слабые – 282 и 246  $\text{см}^{-1}$ . При дальнейшем формировании матрицы, а также при увеличении концентрации иода в матричном газе (рисунок, б) интенсивности всех полос возрастают, хотя

и в разной степени. Кроме того, в спектре появляются новые полосы: 204 и 180  $\text{см}^{-1}$ . Небольшой отжиг приводит к аналогичным изменениям интенсивности полос. Более глубокий отжиг матрицы (рисунок, в) приводит к уменьшению интенсивности всех полос, кроме широкой интенсивной полосы в области 246  $\text{см}^{-1}$ . Область деформационных колебаний иодидов галлия, по нашим оценкам, лежит в спектральном диапазоне, не доступном для регистрации используемой аппаратурой.

В данном случае использование изотопозамещения по галлию для интерпретации спектров было бы малоинформативным, поскольку величина изотопного расщепления меньше, чем используемая спектральная ширина в исследуемой области. Однако можно предположить, что механизмы реакций окисления металлов III группы молекулами галогенов, протекающих при соконденсации реагентов в матрице, аналогичны [5]. В этом случае в качестве первичных продуктов реакции  $\text{Ga} + \text{I}_2$  следовало бы ожидать образования молекул  $\text{GaI}$ ,  $\text{GaI}_2$  и  $\text{GaI}_3$ , поскольку образование моно-, ди- и тригалогенидов наблюдалось и в случае реакций  $\text{Ga} + \text{Cl}_2$  и  $\text{Ga} + \text{Br}_2$ .

Согласно литературным данным [10], значение  $\Delta G_{1/2}$  молекулы  $\text{GaI}$  в основном состоянии в газовой фазе составляет 215,4  $\text{см}^{-1}$ . Нет оснований считать, что для полосы поглощения молекулы  $\text{GaI}$  матричный сдвиг будет существенно отличаться от матричного сдвига полос других моногалогенидов галлия. Полосы моногалогенидов сдвинуты в матрице из аргона в красную область по отношению к частотам в газовой фазе, а величина сдвига составляет 5–8% частоты, увеличиваясь по ряду  $\text{GaF} - \text{GaCl} - \text{GaBr}$ . Следовательно, матричная полоса поглощения двухатомной молекулы  $\text{GaI}$  должна, вероятнее всего, проявляться в спектре в области несколько ниже 200  $\text{см}^{-1}$ .

В наблюдаемом спектре в области около 200  $\text{см}^{-1}$  зарегистрированы две полосы с максимумами 204 и 195  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 195  $\text{см}^{-1}$  достаточно интенсивна в спектре, полученном сразу после формирования матрицы с малым содержанием иода в матричном газе. Поэтому она должна быть связана с колебанием молекулы с низким содержанием иода. В первичных спектрах других систем  $\text{Me}^{\text{III}} + \text{Hal}/\text{Ar}$  значительную интенсивность имели также полосы, связанные с мо-



ИК-спектры продуктов соконденсации атомов галлия с молекулами иода в твердом аргоне после отжига матрицы

ногалогенидами металлов. При отжиге матрицы ее интенсивность несколько уменьшается, что соответствует характерному поведению полос моногалогенидов. По положению, условиям появления в спектре и поведению полосы  $195\text{ см}^{-1}$  при отжиге матрицы ее следует отнести к моноиодиду галлия GaI. Как и в аналогичных системах, GaI скорее всего образуется в процессе осаждения вблизи поверхности формирующейся матрицы по реакции  $\text{Ga} + \text{I}_2 = \text{GaI} + \text{I}$ .

Полоса  $204\text{ см}^{-1}$  проявляется в спектре матриц с большим содержанием иода. Ее интенсивность сначала растет при слабом отжиге матрицы и уменьшается при более глубоком отжиге. По-видимому, она связана с вторичными реакциями, происходящими в объеме матрицы. Полоса в этой области появлялась и в спектрах продуктов реакций Ho и Yb с иодом, где была предположительно отнесена к колебаниям иодсодержащих комплексов. Ее отнесение к моноиодиду галлия представляется маловероятным.

Можно предположить, что полоса в высокочастотной части диапазона ( $282\text{ см}^{-1}$ ) относится к колебанию  $\nu_3$  трииодида галлия  $\text{GaI}_3$ . Значение частоты колебания  $\nu_3$  этой молекулы в газовой фазе составляет  $276\text{ см}^{-1}$  [10], в матрице из Xe, по данным [12], –  $280\text{ см}^{-1}$ , а в работе [13] к  $\text{GaI}_3$  в матрице из Ag отнесли дублет в области  $290\text{ см}^{-1}$ . Для этой молекулы, как и для других тригалогенидов металлов III группы, принято плоское строение симметрии  $D_{3h}$ . Полосы тригалогенидов металлов III группы всегда присутствовали в спектрах ранее изученных систем, зарегистрированных непосредственно после формирования матриц. Все же следует обратить внимание на недостаточно хорошее совпадение частоты  $\nu_3$  в матрице из аргона, полученной в [13], и наших данных, которое выходит за рамки погрешности эксперимента.

Поскольку механизм окисления в реакциях  $\text{Me}^{\text{III}} + \text{Hal}/\text{Ag}$  в инертных матрицах аналогичен, то в начальном спектре системы  $\text{Ga} + \text{I}_2/\text{Ag}$  должны наблюдаться полосы, связанные с молекулами  $\text{GaI}_2$ . Следовало ожидать их появления в области ниже полосы трииодида и выше полосы моноиодида галлия. В этой области в спектрах системы с низкой концентрацией иода было обнаружено две полосы – достаточно интенсивная  $263$  и более слабая  $246\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы нами отнесены к колебаниям  $\nu_3(B_2)$  и  $\nu_1(A_1)$  соответственно молекулы  $\text{GaI}_2$ . В спектрах при низких содержаниях иода соотношение интенсивностей этих полос соответствует оцененному в валентно-силовом приближении (см., например [14]) для молекулы  $\text{GaI}_2$ , имеющей строение симметрии  $C_{2v}$

валентным углом  $\sim 110^\circ$ . Для других дигалогенидов металлов III группы симметрии  $C_{2v}$  было установлено [5], что значение валентного угла не слишком отличается от  $120^\circ$ . Оцененное значение несколько меньше, но, во-первых, приближение валентно-силового поля может давать для  $\text{GaI}_2$  большую погрешность, во-вторых, с увеличением массы молекулы валентный угол может изменяться в сторону уменьшения, как это происходит в случае дигалогенидов металлов II группы.

Полосы валентных колебаний диодида галлия лежат в области между колебаниями моно- и трииодида. Для подтверждения сделанного отнесения мы использовали полуэмпирический метод Бажанова [15], позволяющий дать оценку частот валентных колебаний молекул, если известны молекулярные постоянные других молекул, включающих атомы других элементов той же группы Периодической системы. Этот метод с погрешностью  $\sim 5\%$  показал совпадение экспериментальных и расчетных частот для дигалогенидов металлов второй группы. Оценка проводилась в приближении разделения высоких и низких частот. Принималось, что частота  $\nu_1$  прямо пропорциональна величине  $\sqrt{S(A_1)R^3}$  по ряду дигалогенидов металлов третьей группы, а частота  $\nu_3$  приблизительно равна величине  $\sqrt{S(B_1)R^3}$ , где  $S_i$  – соответствующие коэффициенты приведенной по симметрии матрицы кинематических коэффициентов,  $R$  – межъядерное расстояние Me–Hal. Для дигалогенидов значение  $R$  принимали равным полусумме межъядерных расстояний в три- и моногалогенидах металлов по данным [10]. Угол варьировали в пределах  $125\text{--}100^\circ$ . Коэффициенты пропорциональности вычисляли на основании линейной аппроксимации имеющихся экспериментальных данных [1–5]. Наилучшее согласие оцененных этим методом частот ( $\nu_1(\text{расч}) = 244\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3(\text{расч}) = 262\text{ см}^{-1}$ ) с экспериментальными было достигнуто при значении межъядерного расстояния, равном  $2,52\text{ \AA}$ , и валентном угле, равном  $105^\circ$ . Хорошее совпадение экспериментальных значений с расчетными не только подтверждает сделанное отнесение, оно согласуется также с выводом, полученным на основании анализа соотношения интенсивности полос валентных колебаний, о том, что валентный угол в молекуле  $\text{GaI}_2$  действительно меньше, чем в молекулах других галогенидов. Результаты выполненных расчетов показывают, что он может составлять  $110^\circ$  и менее.

При обогащении матричного газа иодом, а также при отжиге соотношение интенсивностей полос  $263$  и

246  $\text{cm}^{-1}$  меняется. Полоса 246  $\text{cm}^{-1}$  растет и становится более интенсивной. Однако из рисунка видно, что полоса 246  $\text{cm}^{-1}$  становится более широкой и ее максимум смещается в сторону более высоких частот до 248  $\text{cm}^{-1}$ . По-видимому, она перекрывается с полосой другой молекулы, которая образуется в матрице при больших концентрациях иода. Эта полоса проявляется в области валентных колебания Ga–I, которые могут присутствовать в более обогащенной иодом молекуле. Известно [16, 17], что молекулы иода вследствие высокой поляризуемости склонны к

агрегации и дают достаточно стабильные полимеры  $(\text{I}_2)_n$ . При больших концентрациях иода, а также при отжиге матрицы, когда могут происходить вторичные реакции с участием частиц большого размера, образование соединений галлия, включающих полимеры иода, вполне вероятно.

Предложенный вариант интерпретации спектра не противоречит общим закономерностям изменения частот колебаний в рядах галогенидов металлом III группы, хотя, по-видимому, может быть не единственным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // ЖНХ. 1988. **33**. С. 312.
2. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // ЖНХ. 1988, **33**. С. 2779.
3. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. **32**. С. 122.
4. Самсонова Е.Д., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 2009.
5. Самсонова Е.Д. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1994.
6. Зайцев С.А., Осин С.Б., Шевельков В.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. **29**. С. 565
7. Brewer L., Somayalulu G.R., Breckett E. // Chem. Rev. 1963. **63**. P. 111.
8. Beattie J.R., Perry R.O. // J. Chem. Soc. 1970. **A14**. P. 2429.
9. Абакумов А.С., Мальшиева М.Л. // ЖНХ. 1979. **24**. С. 642.
10. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник // Под ред. К.С. Краснова. Л., 1979.
11. Локтюшина Н.С. // Дис. ... канд. физ.-матем. наук. М., 1984.
12. Перов П.А., Недяк С.В., Мальцев А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1974. **15**. С. 201.
13. Pong R.G.S., Stachnik R.A., Shirk A.E., Shirk J.S. // J. Chem. Phys. 1975. **63**. С. 1525.
14. Wilson E.B., Decius J.C., Cross P.C. / Molecular Vibration. N.Y., 1955. P. 192.
15. Бажанов В.А. // ЖСХ. 1988. **29**. С. 38
16. Howard E.F., Andrews L. // J. Raman. Spectr. 1974. **2**. N 5. P. 447.
17. Howard E.F., Andrews L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. **97**. P. 2956.

Поступила в редакцию 11.05.09

## IR-SPECTRA OF GALLIUM ATOMS – IODINE MOLECULES REACTION PRODUCTS IN SOLID ARGON

S.B. Osin, E.D. Samsonova, V.F. Shevel'kov

(Division of Physical Chemistry)

**Gallium atoms – iodine molecules co-condensation reaction in solid argon have been studied by IR-spectra. Most of the bands observed have been assigned to the stretching vibrations in tri-, di- and monoiodide. Both the intensity relation and semiempirical estimates indicate that valence angle should be no more than 110° in gallium diiodide.**

**Key words:** vibrational spectroscopy, matrix isolation, gallium iodides.

**Сведения об авторах:** Осин Сергей Борисович – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (osb@phys.chem.msu.ru); Самсонова Елена Дмитриевна – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ, (495) 939–23–67; Шевельков Владимир Федорович – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (shev@phys.chem.msu.ru).