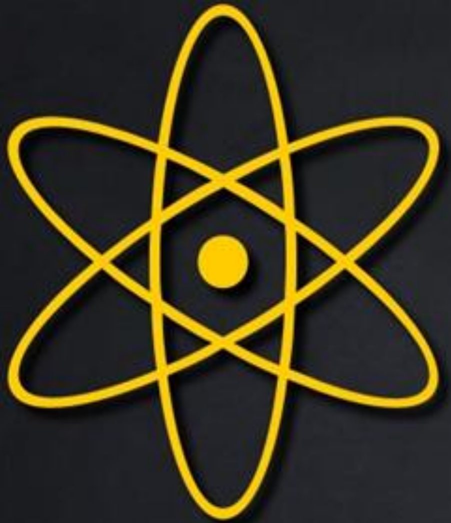


Динамика и реакции радиационно-индуцированных атомов кислорода в ксеноновых матрицах

Рязанцев С.В.
Кобзаренко А.В.
Фельдман В.И.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **139**, 124315 (2013)

Photolabile xenon hydrides: A case study of HXeSH and HXeH

Sergey V. Ryazantsev, Alexey V. Kobzarenko, and Vladimir I. Feldman[a)]
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

(Received 21 June 2013; accepted 9 September 2013; published online 30 September 2013)

The photo-induced transformations of HXeSH and HXeH under the action of IR and visible light have been studied using FTIR spectroscopy. The xenon hydrides were produced by the X-ray induced decomposition of H_2S and its isotopomers in a solid xenon matrix at 7.5 K followed by thermal annealing at the temperatures up to 45 K. Selective IR-induced photodissociation of HXeSH at 3500–2500 cm^{-1} was attributed to vibrational excitation of the $3\nu_{H-Xe}$ mode. The IR-photodecomposed HXeSH molecules can be almost quantitative recovered below 22 K with very small effective activation energy (~20 meV) indicating local character of this process. Analysis of the photoactivity of xenon hydrides in the visible region revealed previously unknown absorptions for HXeSH (in the region of 400–700 nm) and HXeH (above 700 nm). The decomposition of HXeH occurs due to both direct photolysis and reactions of "hot" H atoms produced from the photodissociation of HXeSH. The efficiency of thermal recovery for both xenon hydrides after photolysis with visible light was found to be dependent on the excitation wavelength, which was explained by the effect of photon energy on spatial distribution of the dissociation fragments. *© 2013 AIP Publishing LLC.*
[http://dx.doi.org/10.1063/1.4822102]

I. INTRODUCTION

Noble gas hydrides HNgY (Ng is a noble-gas atom and Y is an electronegative fragment) constitute a family of novel-type compounds with unusual chemical bonds. Since discovery of these species in 1995,[1] a remarkable progress was achieved in their preparation and characterization.[2-4] As revealed by mechanistic studies,[5,6] the HNgY molecules are formed from neutral fragments H and Y produced by the decomposition of an appropriate precursor HY in noble-gas solids at low temperatures using either UV-photolysis[1-4] or radiolysis.[5,7]

Beyond any doubts, the noble-gas hydrides are fascinating systems that demonstrate a breakthrough in the noble gas chemistry with numerous implications.[4,8,9] Furthermore, from the point of view of chemical physics, investigations of the mechanism of formation and decomposition of HNgY molecules provide important (and sometimes unique) information on dynamics of atoms and radicals in noble-gas matrices and kinetics of chemical reactions at low temperatures. Most xenon and krypton hydrides are relatively stable at cryogenic temperatures; meanwhile, they often reveal

drides were found to decompose under irradiation with visible light,[3,14-16] without any direct relevance to particular absorptions, however, the photoinduced processes were not studied in detail.

Among the noble gas hydrides, HXeSH and HXeH are of particular interest for a number of reasons. First, these molecules possess the weakest H–Xe bonds, in comparison to other xenon hydrides (as revealed by comparison of the corresponding experimental vibrational frequencies).[2] Nevertheless, both of them are remarkably thermally stable in matrices (they can be observed in solid xenon even above 77 K).[7,14] HXeSH is the first (and, up to now, the only one) known compound with the Xe–S bond,[14] which makes it especially exotic species. Interestingly, it was reported to be sensitive to red light (~700 nm),[14] but no details were given. On the other hand, HXeH is the simplest Xe-containing compound and, probably, the most common xenon hydride, which is easily produced from different hydrogenated compounds by both photolysis[17] and radiolysis.[5,7] It is characterized by strong dissociative UV-absorption (<300 nm).[12,13] Thus, HXeSH and HXeH appear to be good candidates for comparative studies of the peculiarities of the photoinduced chemistry of xenon

- Радиационно-химический синтез **HXeSH** и **HXeH**
- Обнаружение «мягкой» изотопно-селективной ИК-фотодиссоциации **HXeSH**
- Оценка *Ea* для локальной миграции атомов **H** в ксеноновой матрице
- Обнаружение ранее неизвестных областей поглощения для **H(D)XeH** и **H(D)XeSH**
- Демонстрация влияния λ возбуждающего света на динамику «горячих» атомов H

МОТИВАЦИЯ

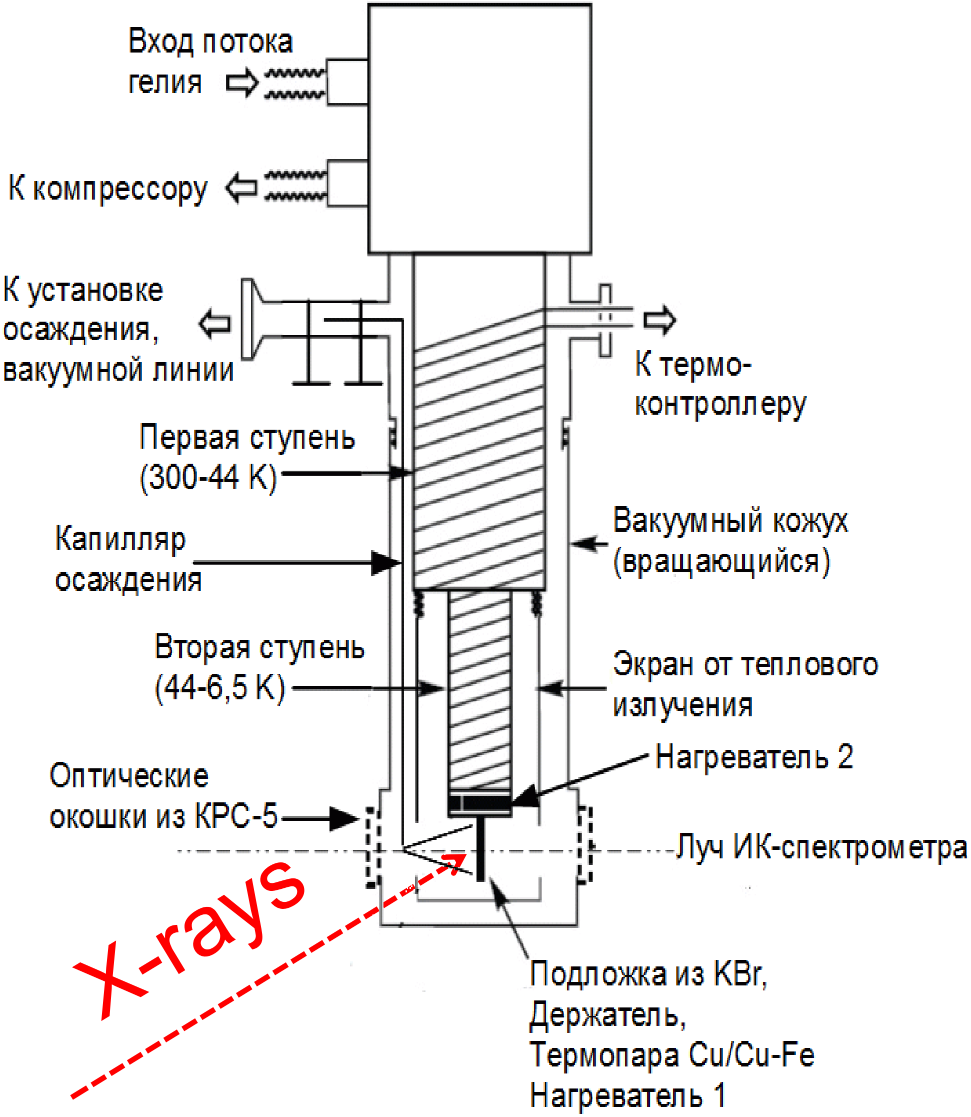
Исследования динамики и реакций атомов, радикалов и молекул в матрицах инертных газов

- Модель для описания динамики примесных частиц в твёрдом теле
- Развитие принципов управления криохимическими реакциями
- Модельные исследования «атмосферных» химических реакций

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

• Приготовление газовой смеси прекурсора атомов O и Xe	***H_2O/Xe 1:1500*** ***$H_2O/N_2O/Xe$ 1:1:1500*** ***$H_2O/CO_2/Xe$ 1:1:1500***
• Осаждение смеси на охлаждаемую подложку из KBr	***Осаждение при 25 K, затем захолаживание до 7 K***
• Облучение образца рентгеновским излучением	***Время облучения: 60 мин***
• Контролируемые отжиги облучённого образца	***Диапазон температур: 15÷45 K***
• Контроль образования ИК-активных продуктов	***$HXeO^{\bullet}$,*** ***O_3,*** ***$HO_2^{\bullet}$ и др.***

ОБОРУДОВАНИЕ



Вход потока гелия

К компрессору

К установке осаждения, вакуумной линии

К термо-контроллеру

Первая ступень (300-44 K)

Капилляр осаждения

Вакуумный кожух (вращающийся)

Вторая ступень (44-6,5 K)

Экран от теплового излучения

Нагреватель 2

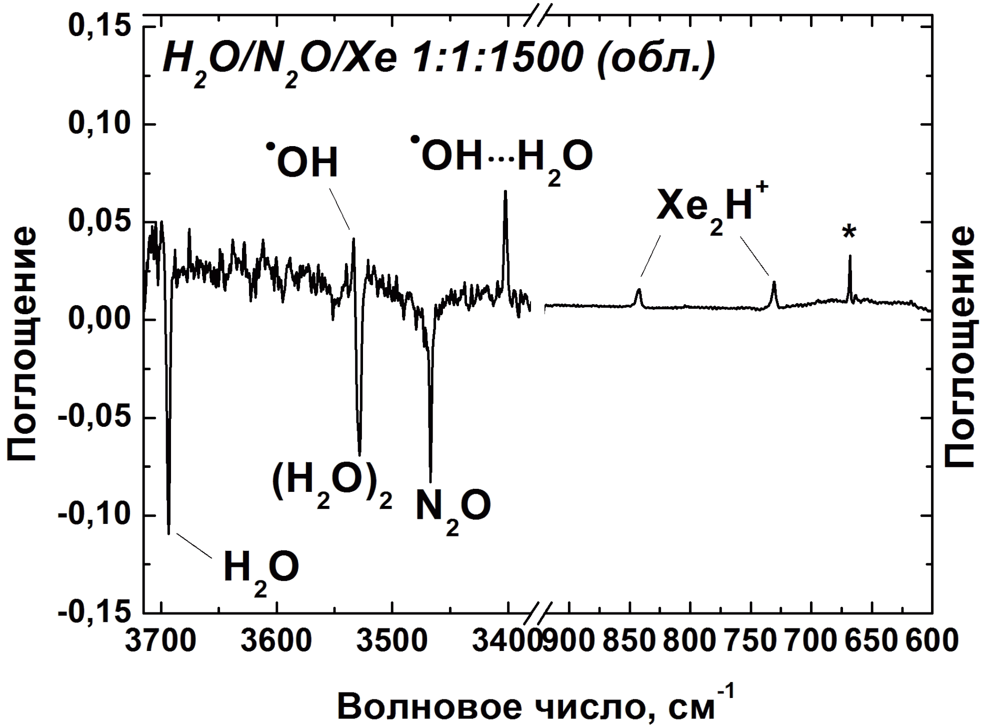
Оптические окошки из KPC-5

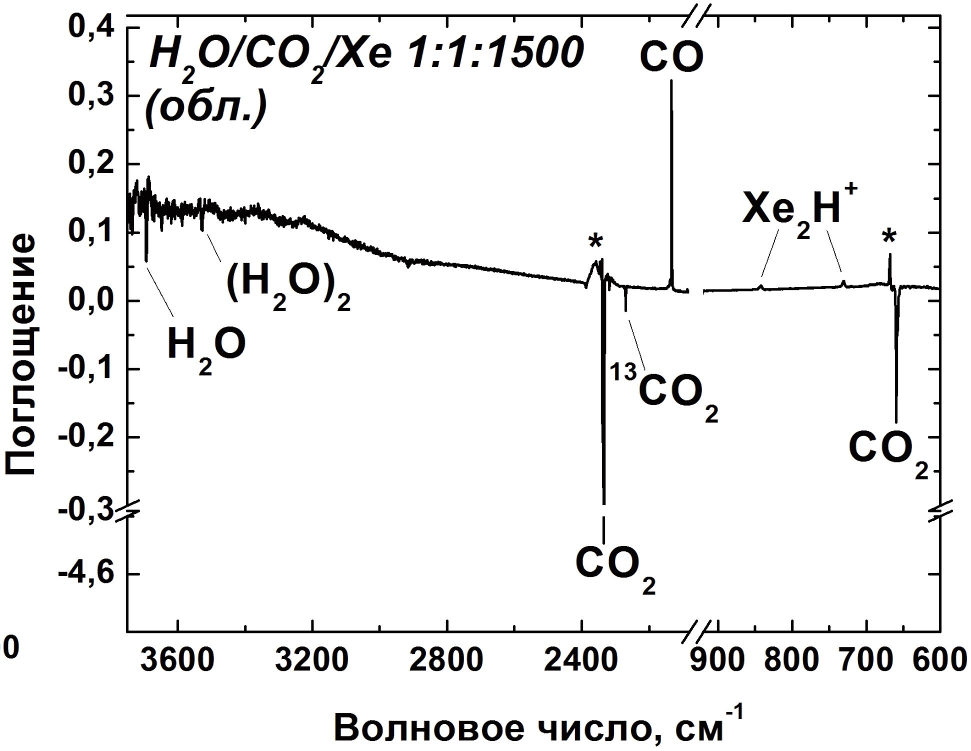
Луч ИК-спектрометра

X-rays

Подложка из KBr,
Держатель,
Термопара Cu/Cu-Fe
Нагреватель 1

РАДИОЛИЗ ОБРАЗЦОВ

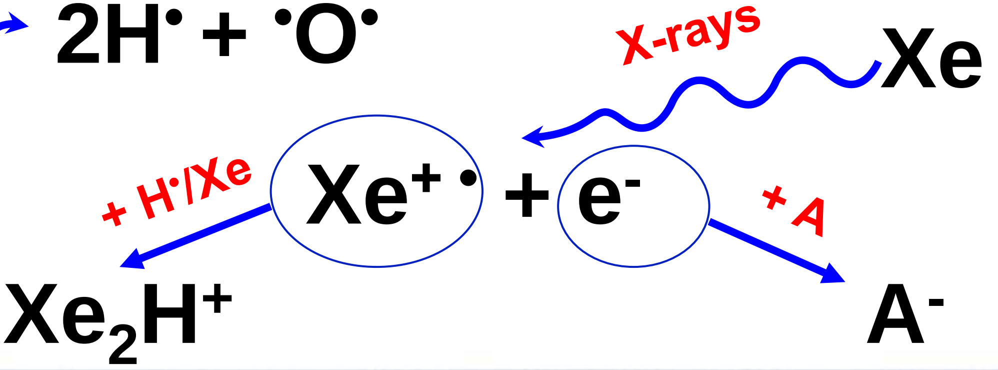




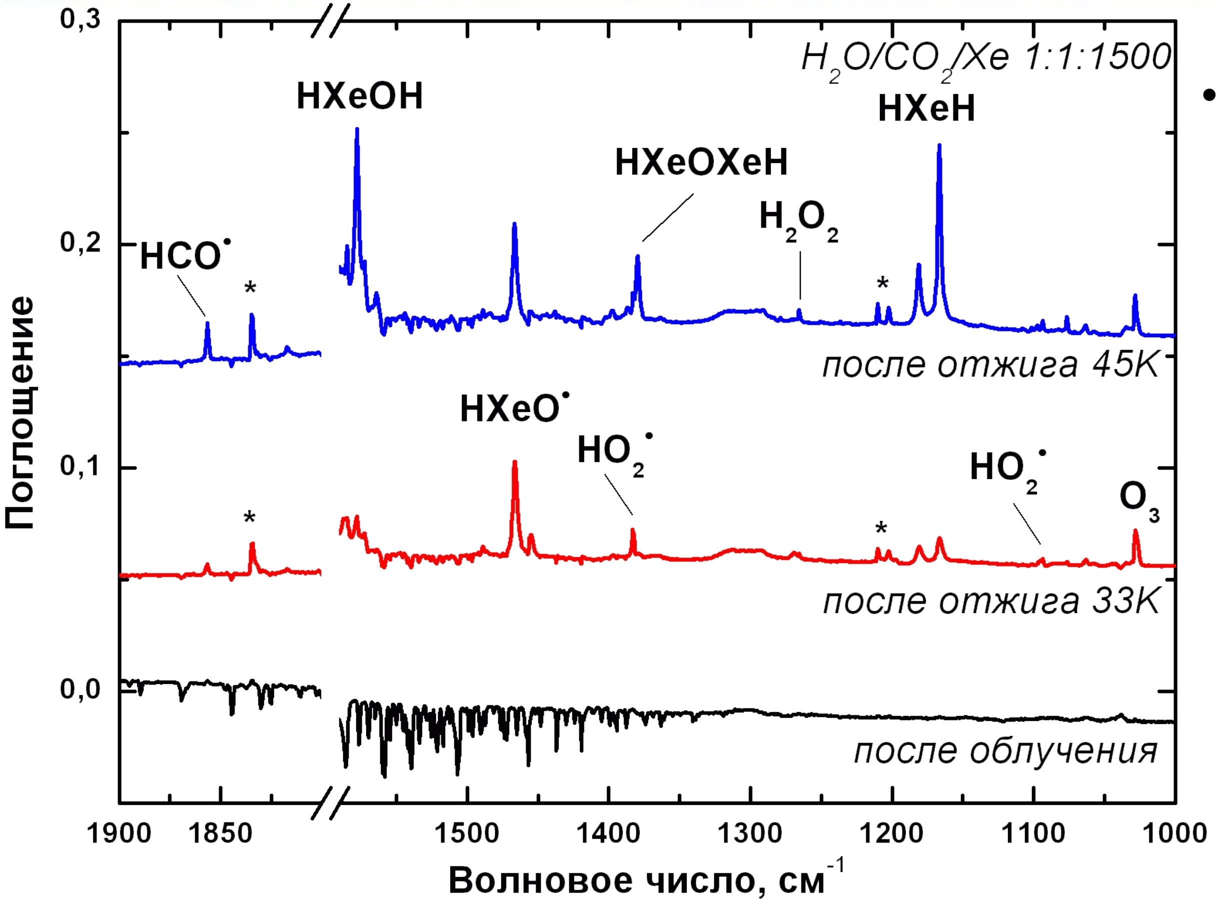
$$H_2O \xrightarrow{\text{X-rays}} H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \xrightarrow{\text{X-rays}} 2H^{\bullet} + {}^{\bullet}O^{\bullet}$$

$$CO_2 \xrightarrow{\text{X-rays}} CO + {}^{\bullet}O^{\bullet}$$

$$N_2O \xrightarrow{\text{X-rays}} N_2 + {}^{\bullet}O^{\bullet}$$


X-rays
Xe
$Xe^{+\bullet}$ + e^-
+ H•/Xe
+ A
Xe_2H^+
A^-

РЕАКЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА
(*и водорода*)



$$^\bullet O^\bullet + Xe/H^\bullet \xrightarrow{33K} HXeO^\bullet$$

$$^\bullet O^\bullet + {}^\bullet O^\bullet \xrightarrow{33K} O_2 \xrightarrow{+O^\bullet,\ 33K} O_3$$

$$^\bullet O^\bullet + {}^\bullet OH \xrightarrow{33K} HO_2^\bullet \xrightarrow{+H^\bullet,\ 45K} H_2O_2$$

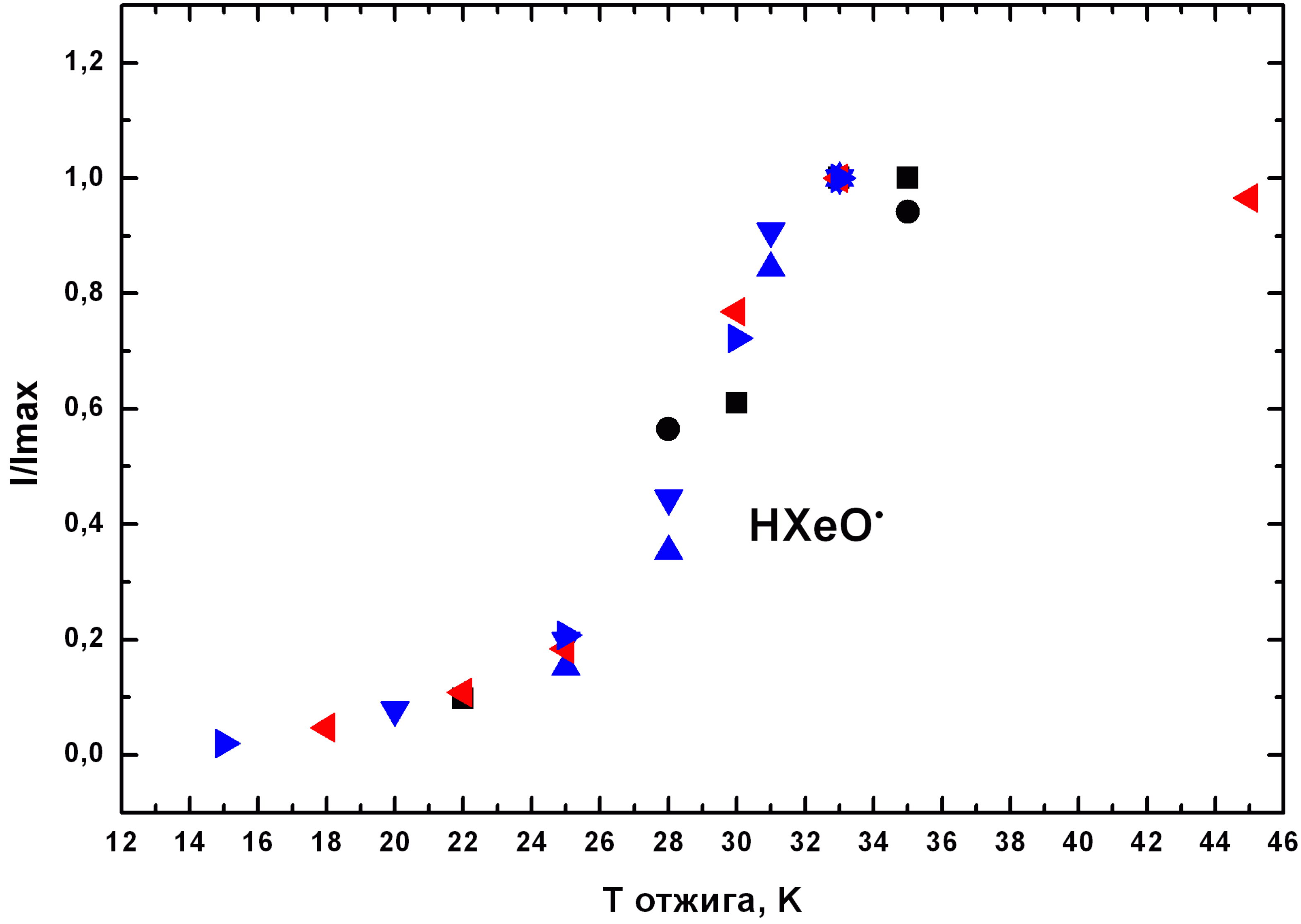
$$H^\bullet + Xe\ {}^\bullet H \xrightarrow{45K} HXeH$$

$$HXeO^\bullet / Xe + {}^\bullet H \xrightarrow{45K} HXeOXeH$$

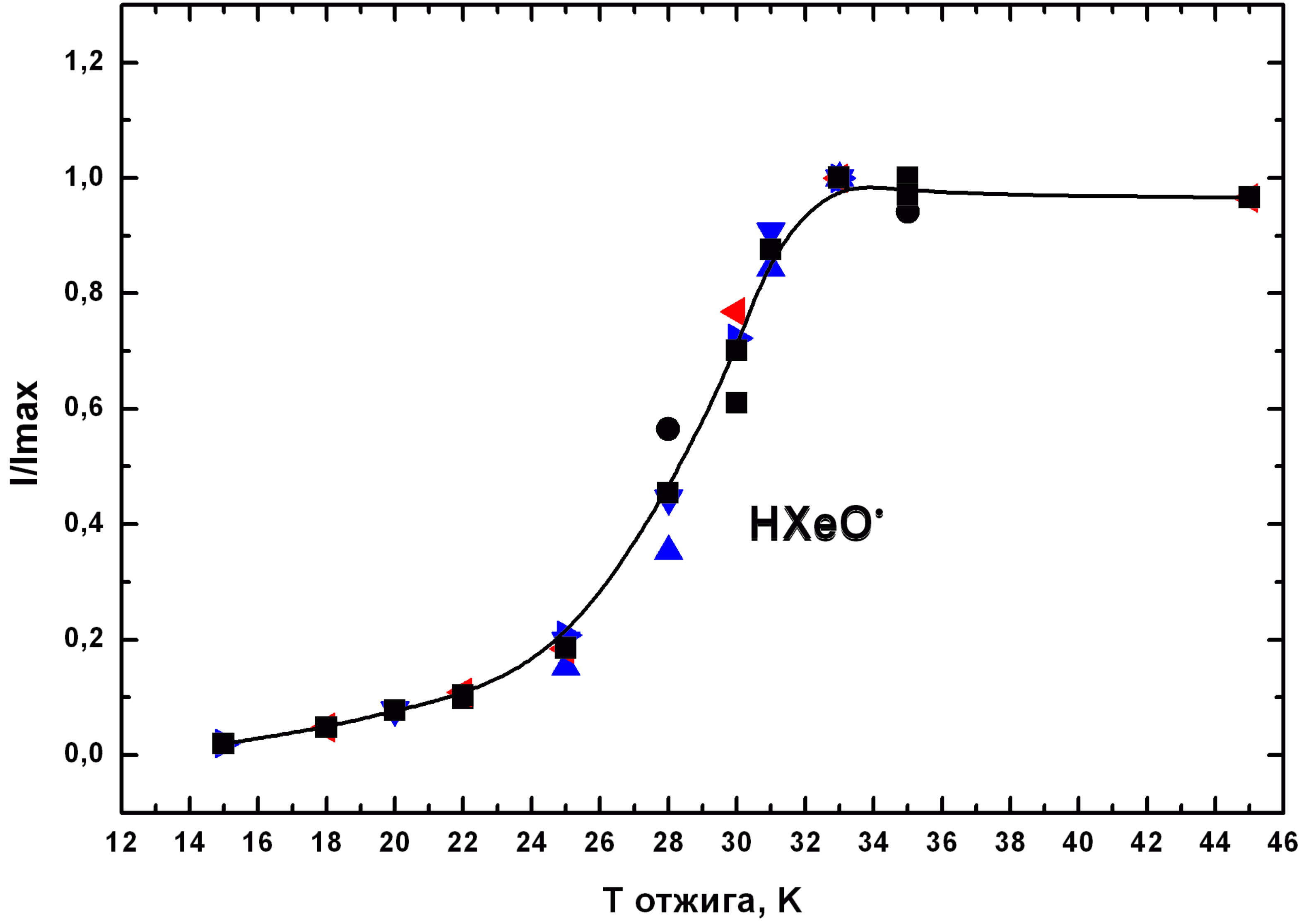
$$H^\bullet + Xe + {}^\bullet OH \xrightarrow{45K} HXeOH$$

$$H^\bullet + CO \xrightarrow{45K} HCO^\bullet$$

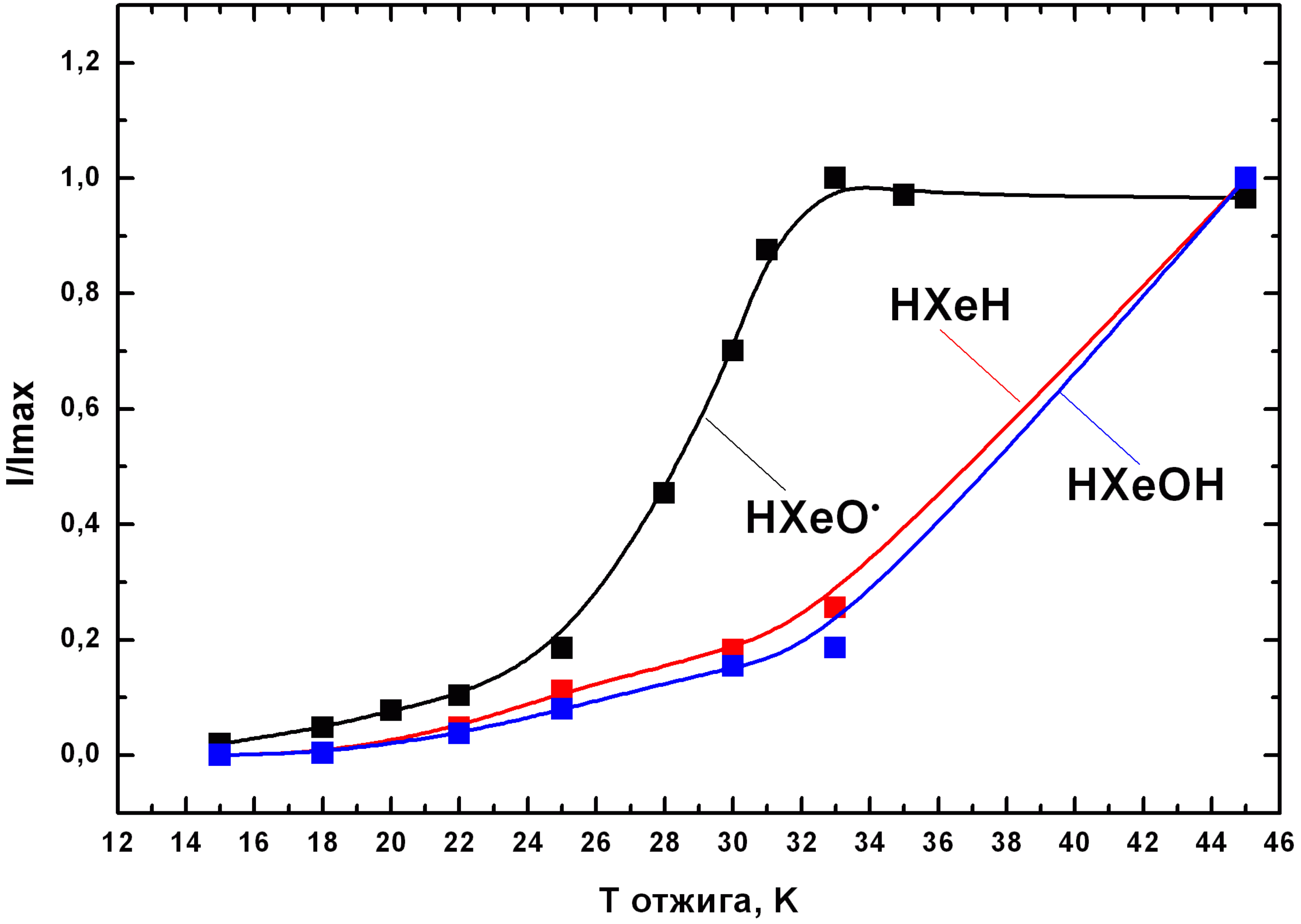
ДИНАМИКА АТОМОВ КИСЛОРОДА



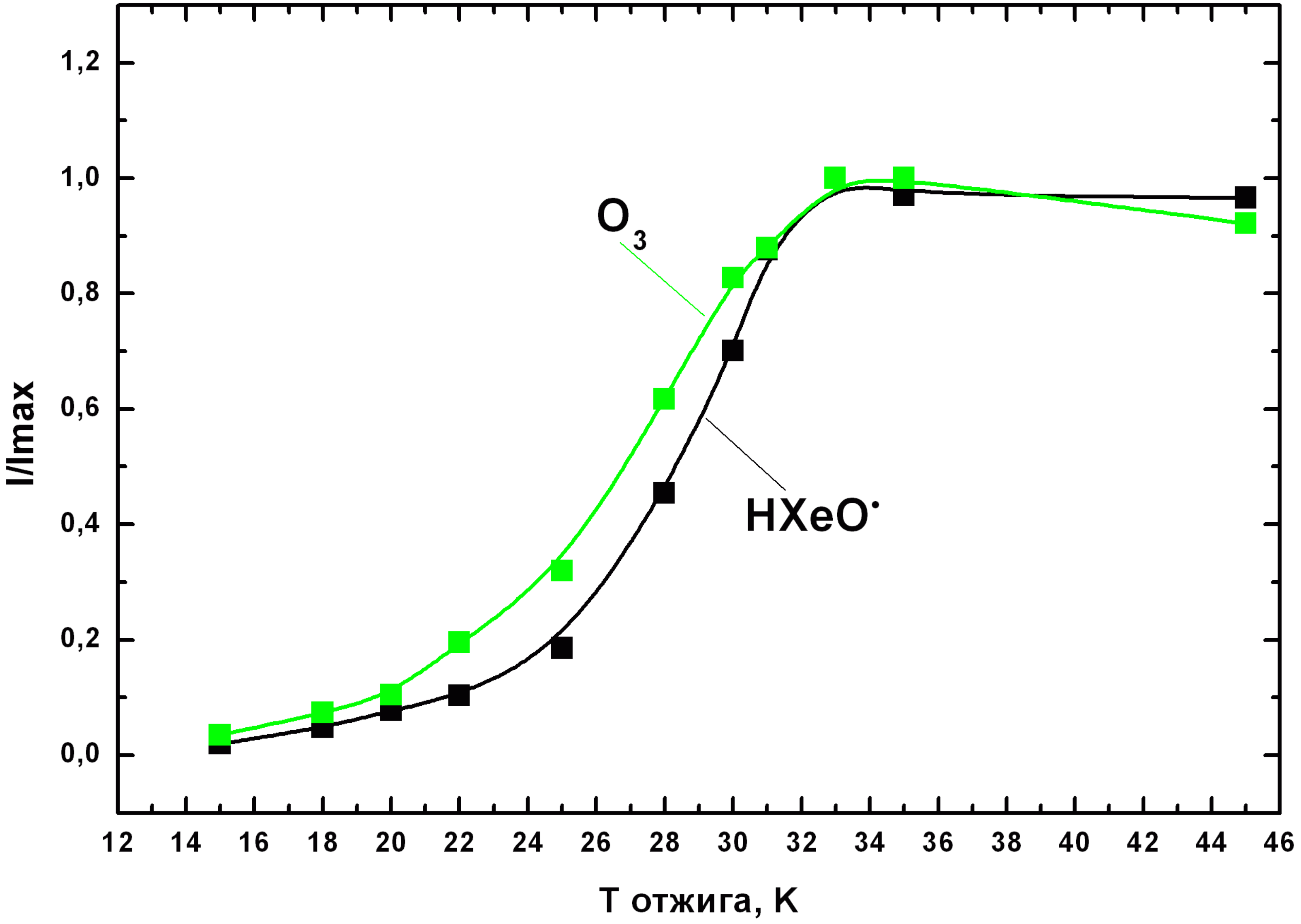
ДИНАМИКА АТОМОВ КИСЛОРОДА



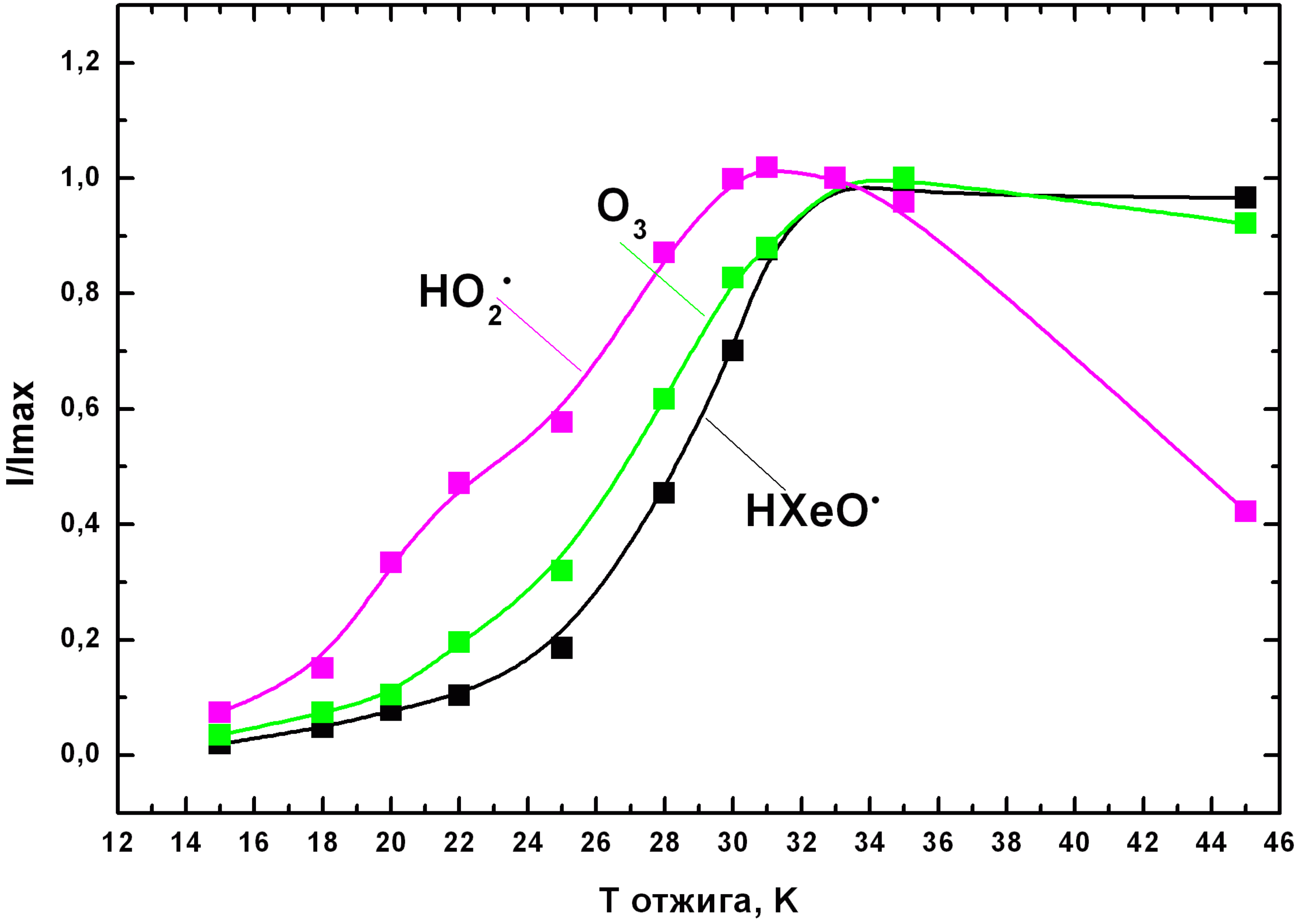
ДИНАМИКА АТОМОВ КИСЛОРОДА



ДИНАМИКА АТОМОВ КИСЛОРОДА

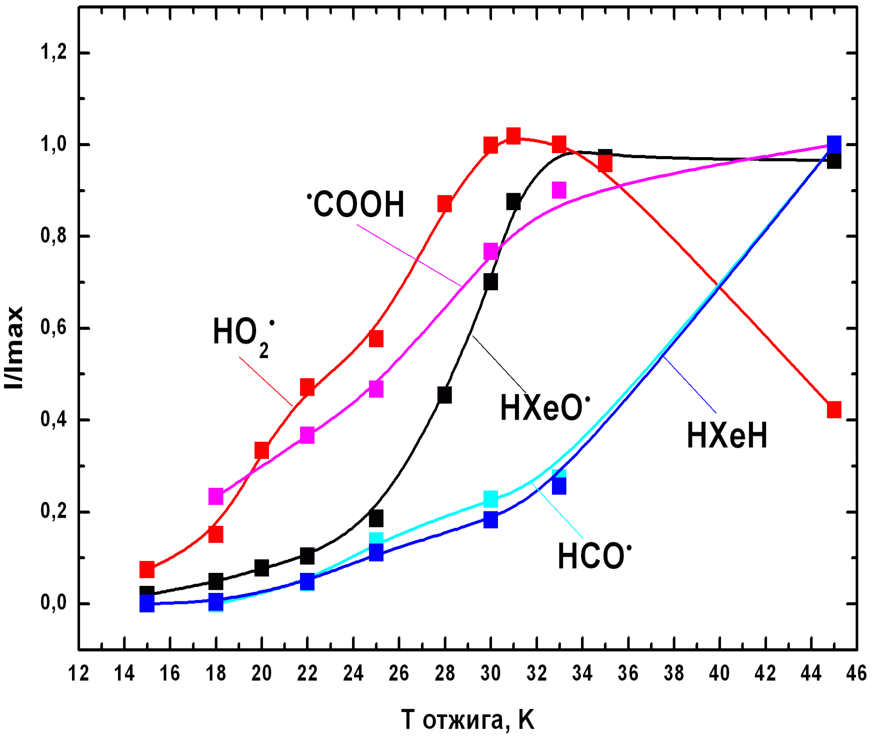


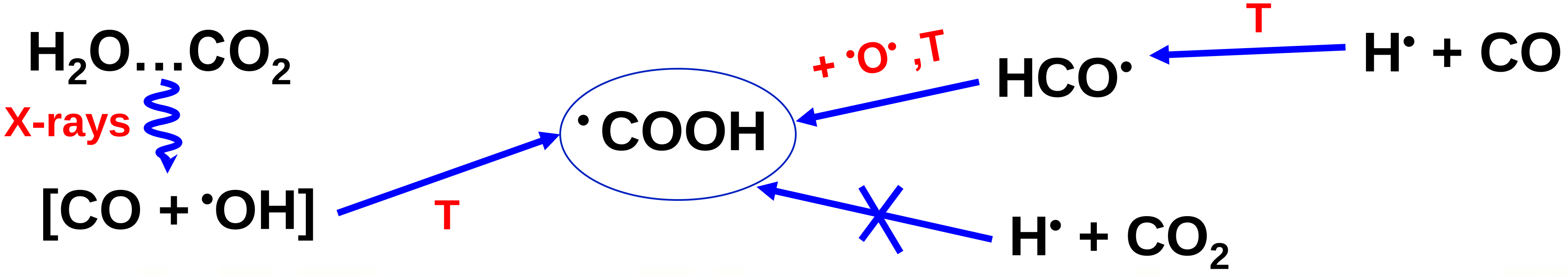
ДИНАМИКА АТОМОВ КИСЛОРОДА



ОБРАЗОВАНИЕ ·COOH ?

Коле-бание	Литературные данные (NIST)				Эта работа
	Ne	Ar	N_2	CO	Xe
O-H вал.	3628,0	3602,9	3570,8	3456	
C=O вал.	1848,0	1843,6	1837,8	1833	**1834,2**
H-O-C деформ.	1210,4	1211,2	1241,1	1261	1210,0
C-O вал.	1050,4	1064,6	1062,8	1077	1063,4
O-C-O деформ.				615	618,2
Торс.	508.1	515			





$H_2O…CO_2$

X-rays

[CO + ·OH]

T

·COOH

+ ·O· ,T

HCO·

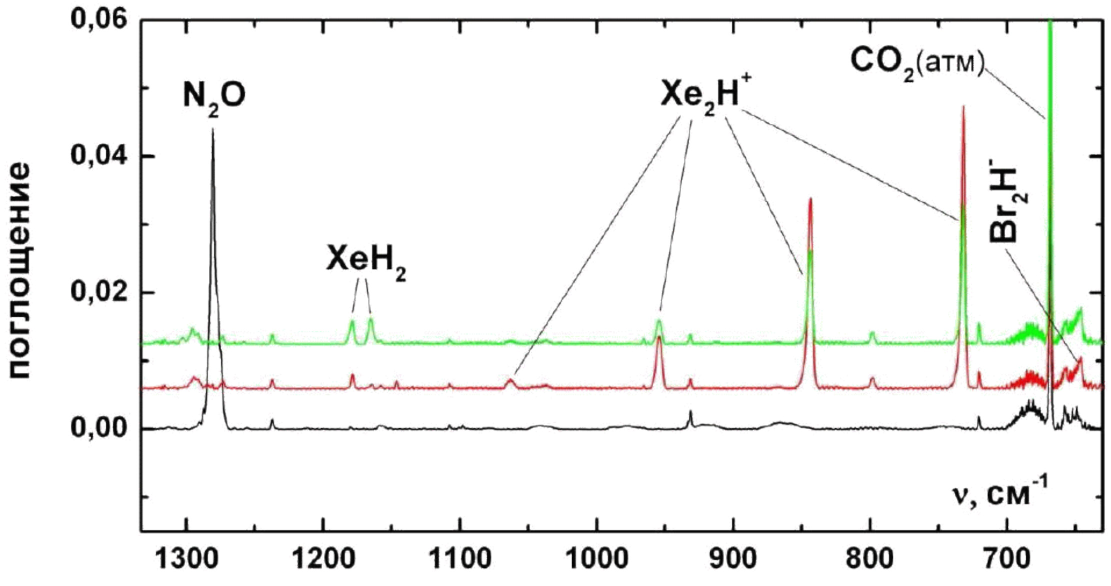
T

H· + CO

$H^{\cdot} + CO_2$

КАКОЙ ПРЕКУРСОР ЛУЧШЕ?

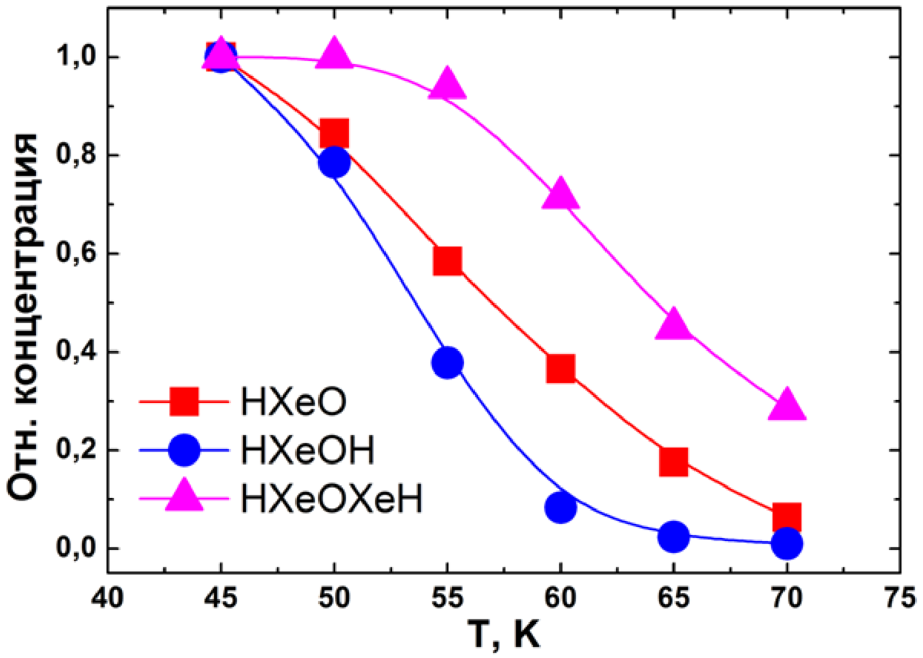
Система X/Y/Xe	Толщина слоя, мкм	Время облучения, мин	Расход X/Y,%	I_{HXeO}	$I^{норм}_{HXeO}$
H_2O/Xe 1:1500	158	60	88	0,113	0,061
H_2O/N_2O/Xe 1:1:2000	142	60	100/100	**0,316**	0,223
H_2O/CO_2/Xe 1:1:1500	66*	60	57/64	0,185	**0,347**
HCl/N_2O/Xe 1:1:2000	101	20	100	0,028	0,028
HBr/N_2O/Xe 1:1:1500	61	15	100	0,006	0,008

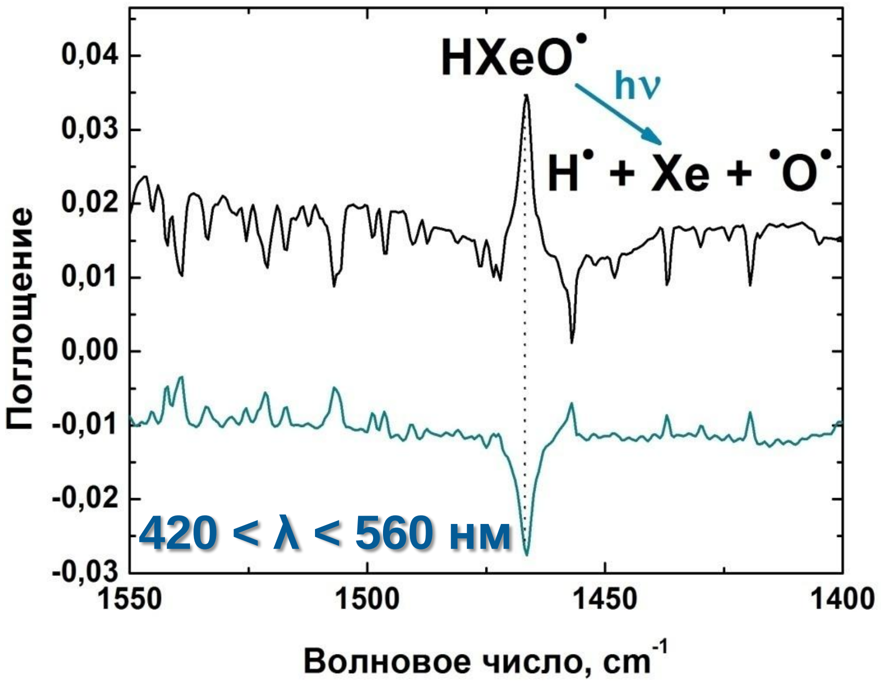


HBr/N_2O/Xe 1:1:1500

🟩 *после отжига при 34K*
🟥 *после облучения*
⬛ *после осаждения*

НЕМНОГО О ГИДРИДАХ КСЕНОНА





- Кислородсодержащие гидриды ксенона менее стабильны, чем HXeSH и HXeH
- Наименее устойчивая молекула - HXeOH

- $HXeO^{\bullet}$ - фоточувствителен
- Частичная термическая регенерация (25%) при 33K
- HXeOH – стабилен

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- ✓ Радиолиз H_2O, N_2O, CO_2, изолированных в матрице ксенона, приводит к генерации стабилизированных атомов кислорода, которые приобретают подвижность и могут вступать в химические реакции при T=25÷33 K
- ✓Динамика и реакции радиационно- и фото-индуцированных атомов кислорода в ксеноновых матрицах качественно не отличаются
- ✓Косвенно обнаружены локальные реакции образования радикалов $HO_2^{\bullet}$ и (предположительно) $^{\bullet}COOH$ в ксеноновой матрице
- ✓Оптимизирована методика радиационно-химического синтеза кислородсодержащих гидридов ксенона

ПЛАНЫ НА БУДУЩЕЕ

Локальные:

1) От качества к количеству: оценить энергетический барьер для процесса миграции атомов О в ксеноновой матрице
2) Исследование локальной и «глобальной» подвижности атомов О в ксеноновой матрице с использованием фотолиза $HXeO^{\bullet}$ излучением различных энергий
3) Более детальное изучение пострадиационных превращений в системе $H_2O/CO_2/Xe$

Глобальные: Исследование динамики и реакций других атомов и радикалов в матрицах инертных газов

Предварительная тема кандидатской диссертации:

Использование гидридов благородных газов для исследования пространственного распределения и динамики атомов и радикалов в низкотемпературных матрицах

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!