

Димеры фенола в матрицах аргона и неона

А. М. Плохотниченко, **Е. Д. Радченко**, Ю. П. Благой, В. А. Карачевцев

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: plohotnichenko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 21 мая 2001 г.

Изучены ИК спектры поглощения молекул фенола в матрицах отвердевших инертных газов аргона (10–12 К) и неона (4,5–5 К) при молярном отношении фенол : матрица от 1:1000 до 1:30 в интервале частот 400–4000 см⁻¹. При уменьшении матричного соотношения в обеих матрицах в спектре поглощения обнаружены полосы димеров и более сложных комплексов молекул фенола. Две дополнительные полосы, первыми появляющиеся в спектре при увеличении концентрации фенола в области валентного колебания группы О–Н, отнесены к димерам с одной и двумя водородными связями. Определены коэффициенты поглощения для полос валентных колебаний О–Н- и С–О-групп, плоских деформационных О–Н-колебаний мономеров и валентных колебаний водородносвязанных О–Н-групп молекул фенола. Обсуждаются особенности формирования Н-связанных комплексов в низкотемпературных матрицах. Предлагается модель, позволяющая вычислять количество мономеров, димеров и более сложных комплексов в аргоновой и неоновой матрицах для молекул, близких по размеру к молекуле фенола.

Вивчено ІЧ спектри поглинання молекул фенолу в матрицях затверділих інертних газів аргону (10–12 К) та неону (4,5–5 К) при молярному співвідношенні фенол : матриця від 1:1000 до 1:30 в інтервалі частот 400–4000 см⁻¹. При зменшенні матричного співвідношення в обох матрицях в спектрі поглинання виявлено смуги димерів та більш складних комплексів молекул фенолу. Дві додаткові смуги, що з'являються першими в спектрі при збільшенні концентрації фенолу в області валентного коливання групи О–Н, віднесено до димерів з однією та двома водневими зв'язками. Визначено коефіцієнти поглинання для смуг валентних коливань О–Н- та С–О-груп, плоских деформаційних О–Н-коливань мономерів та валентних коливань водневозв'язаних О–Н-груп молекул фенолу. Обговорюються особливості формування Н-зв'язаних комплексів в низькотемпературних матрицях. Пропонується модель, що дозволяє обчислювати кількість мономерів, димерів та більш складних комплексів в аргоновій та неоновій матрицях для молекул, розміри яких є близькими до розміру молекул фенолу.

PACS: 82.30.Nr

Введение

Изучение слабосвязанных молекулярных комплексов на протяжении многих лет остается актуальной темой исследований [1–3]. При рассмотрении таких важнейших вопросов в биофизике, как «молекулярное узнавание» (способность многих биомолекул образовывать строго специфичные молекулярные комплексы) или формирование структуры биополимеров, межмолекулярные взаимодействия играют ключевую роль. Кроме того, большое количество химических реакций начинается с образования слабосвязанных комплексов. К этому кругу вопросов относятся и механизмы действия катализаторов, в том числе и ферментов.

При исследовании молекулярных комплексов, в которых две или более молекул связаны относительно слабыми межмолекулярными силами, часто используют метод низкотемпературной матричной изоляции в сочетании с инфракрасной (ИК) спектроскопией поглощения. Образцы получают путем совместного осаждения матричного газа и исследуемого вещества на холодную подложку. При этом в матрице кроме изолированных молекул могут образовываться и молекулярные комплексы различного размера и состава. О наличии в матричном образце молекулярных комплексов судят по появлению дополнительных спектральных полос при увеличении концентрации по сравнению со спектром изолированных молекул,

который получают при достаточно большом матричном отношении M — число атомов матрицы на одну молекулу исследуемого вещества. Поскольку в матричных ИК спектрах полосы мономеров как правило довольно узкие (их полуширина обычно лежит в диапазоне от $0,001 \text{ см}^{-1}$ до нескольких см^{-1} [4–6]), полосы поглощения молекулярных комплексов могут быть легко обнаружены, даже если они отстоят от полос мономеров всего на $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$. Определение количества таких комплексов в подобного рода исследованиях является сложной задачей. В то же время знание количественных параметров комплексов важно при изучении комплексов с водородными связями, так как изменение интенсивности полосы водородной связи по сравнению с полосами мономеров, наряду с величиной спектрального сдвига, позволяет оценить энергию связи молекул в комплексе.

Для некоторых молекул низкотемпературная матрица может стабилизировать менее устойчивые формы комплексов в значительно большем количестве, чем в термодинамически равновесных системах, что в некоторых случаях облегчает их обнаружение.

Молекулы фенола как объект изучения Н-связанных комплексов (т.е. комплексов, в которых молекулы связаны водородной связью) неоднократно привлекал внимание исследователей [7–13] ввиду довольно простого молекулярного строения (бензольное кольцо и одна группа О–Н). Димеры фенола изучались в газовой фазе [10] и охлажденных пучках [11,12] методами вращательной когерентной спектроскопии и комбинационного рассеяния. В этих исследованиях наблюдался один тип димеров с расположением молекул фенола в почти перпендикулярных плоскостях.

Целью настоящей работы являлось изучение ИК спектров поглощения молекул фенола в матрицах аргона и неона и определение возможных структур димеров молекул фенола, а также оценка их количества при различном матричном отношении.

Эксперимент

Образцы фенола в матрице аргона приготавливали в наливном гелиевом криостате путем совместного осаждения газовых потоков аргона и фенола на подложку CsI, охлажденную до температуры $15\text{--}16 \text{ К}$ [14]. Для получения более низких температур, необходимых для приготовления образцов фенола в матрице неона, в криостате был установлен дополнительный холодный вен-

тиль, позволяющий напускать жидкий гелий в теплообменник держателя образцов. Это усовершенствование дало возможность поддерживать стабильную температуру образцов в диапазонах $3\text{--}5 \text{ К}$ при открытом холодном вентиле и $7\text{--}30 \text{ К}$ при закрытом. В качестве подложек для неоновых образцов использовали медные зеркала. Отжиг образцов проводился в течение 30 мин при температуре 30 К для аргоновых матриц и $7\text{--}8 \text{ К}$ для неоновых. Для предотвращения испарения матричного газа с поверхности образца при отжиге образцы перед отжигом покрывали пленкой более тяжелого инертного газа — криптона для аргоновой матрицы и аргона для неоновой. Толщина защитной пленки составляла около 10 мкм . Скорость осаждения исследуемого вещества регулировалась температурой его испарения из ячейки Кнудсена (в диапазоне $30\text{--}45 \text{ }^\circ\text{C}$) и для различных образцов выбиралась в пределах $(0,5\text{--}1,5) \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Требуемая скорость осаждения матричного газа устанавливалась игольчатым вентилем в пределах $(0,5\text{--}5) \cdot 10^{-6} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Время приготовления образца варьировалось от 50 до 120 мин для получения произведения концентрации фенола на толщину образца в пределах $0,6\text{--}1,2 \text{ мкмоль}/\text{см}^2$. При этом толщина матрицы изменялась от 10 до 150 мкм . Для уменьшения возможного влияния теплоты, выделяющейся при конденсации матричного газа, на структуру образца матричный газ при вводе в вакуумную камеру охлаждался до температуры жидкого азота. Скорости осаждения матричного газа и фенола измерялись кварцевыми микровесами, которые имели ту же температуру, что и держатель образцов. Это позволило готовить образцы с заданным матричным отношением с точностью не хуже 10%. Абсолютные количества веществ в образце определялись по скорости осаждения и времени приготовления образца с той же точностью.

Фенол перед загрузкой в ячейку Кнудсена очищался перекристаллизацией из газовой фазы. Кроме того, непосредственно перед приготовлением образца из вещества, находящегося в ячейке Кнудсена, отгонялись легколетучие примеси с контролем отгонки по кварцевым микровесам.

ИК спектры записаны с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $1700\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ и 3 см^{-1} в диапазоне $3800\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ на двухлучевом решеточном спектрофотометре Specord IR-75, соединенном с персональным компьютером. При записи спектров температура образцов поддерживалась на уровне $10\text{--}12 \text{ К}$ для аргоновой матрицы и $4,5\text{--}5 \text{ К}$ для неоновой.

Результаты и обсуждение

ИК спектры поглощения фенола в аргоновой матрице

На рис. 1 показаны спектры поглощения фенола в матрице аргона при $T = 11$ К в области валентных колебаний протонов при различном матричном соотношении. Полоса $\nu = 3635$ см^{-1} относится к валентным колебаниям О–Н-групп изолированных молекул (мономеров) [7,15]. При увеличении концентрации молекул фенола в спектрах появляются полосы валентного колебания О–Н-групп – доноров протона в Н-связанных комплексах. При малых концентрациях эти комплексы представлены в основном сравнительно узкой полосой $\nu = 3490$ см^{-1} ($d1$ -димеры), а также очень слабой полосой $\nu = 3555$ см^{-1} ($d2$ -димеры). При повышении концентрации появляются еще две дополнительные широкие полосы: сначала полоса в области частот 3500 – 3350 см^{-1} с максимумом вблизи $\nu = 3430$ см^{-1} (тримеры), а затем полоса более сложных комплексов в диапазоне частот 3380 – 3180 см^{-1} с максимумом около $\nu = 3300$ см^{-1} . Отметим, что интенсивность полосы колебаний свободной О–Н-группы

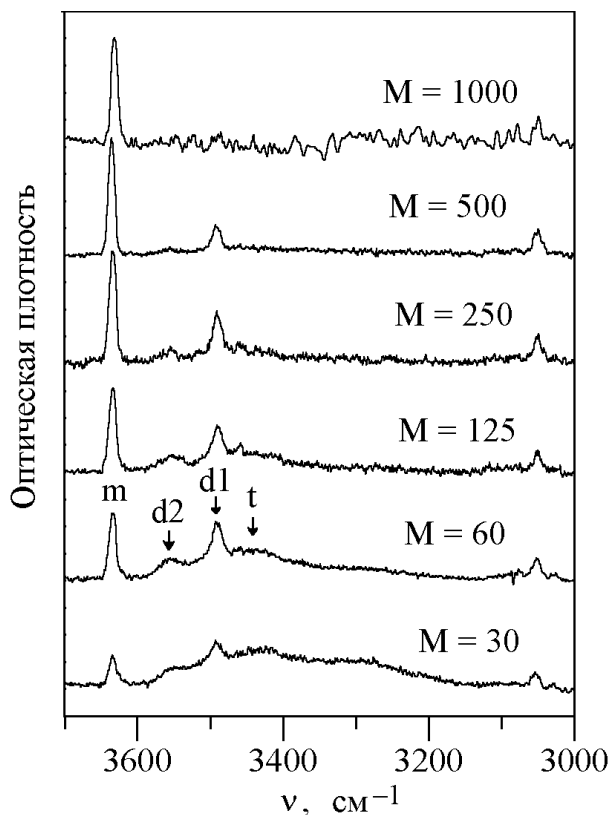


Рис. 1. ИК спектры поглощения фенола в области валентных колебаний протонов в аргоновой матрице при различном матричном соотношении при $T = 11$ К (до отжига): m – мономеры ($\nu = 3635$ см^{-1}), $d1$ и $d2$ – димеры ($\nu = 3490$ и 3555 см^{-1}), t – тримеры ($\nu = 3430$ см^{-1}) фенола.

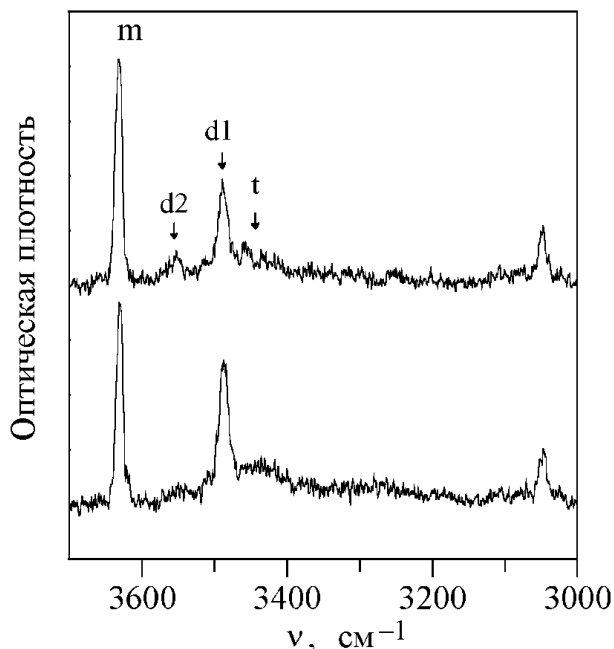


Рис. 2. ИК спектры поглощения фенола в области валентных колебаний протонов в аргоновой матрице при матричном отношении $M = 250$ и $T = 11$ К: до отжига (верхняя кривая) и после 30-минутного отжига при 30 К (нижняя кривая). Обозначения те же, что и на рис. 1.

($\nu = 3635$ см^{-1}) с повышением концентрации фенола уменьшается, а полосы валентных колебаний С–Н ($\nu = 3048$ см^{-1}) практически не меняется.

На рис. 2 представлены результаты отжига матрицы при температуре 30 К для матричного соотношения $M = 250$. При отжиге образца интенсивности полос $\nu = 3490$, 3430 и 3300 см^{-1} возрастают, а полосы $\nu = 3555$ см^{-1} уменьшается. Интенсивность полосы колебаний свободной О–Н-группы также слегка уменьшается.

Поскольку полосы $\nu = 3490$ и 3555 см^{-1} первыми появляются при увеличении концентрации фенола, их следует отнести к Н-связанным димерам фенола. Возможные типы таких димеров с одной и двумя водородными связями показаны на рис. 3. Кроме этих двух, в литературе [7–9] рассматривается еще один тип димеров с так называемой Т-образной структурой, в котором роль акцептора водородной связи играет π -электронная система бензольного кольца. Однако недавние *ab initio* расчеты энергии и колебательных спектров различных структур димеров фенола [7], результаты которых хорошо согласуются с экспериментальными данными [10–12], показали, что спектральный сдвиг полосы валентного О–Н-колебания в молекуле-доноре водородной связи Т-димера около 10 см^{-1} , что гораздо меньше сдви-

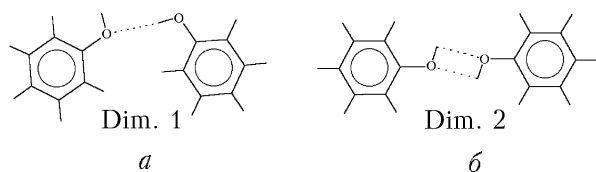


Рис. 3. Возможные типы Н-связанных димеров фенола: *a* – димер с одной водородной связью (возможно существование нескольких структур, отличающихся поворотом одной из молекул вокруг водородной связи); *б* – плоский димер с двумя водородными связями.

га, наблюдаемого в экспериментальных спектрах. На этом основании Т-образная структура димеров в дальнейшем нами не рассматривается. В работе [10] методом вращательной когерентной спектроскопии определялись вращательные постоянные димеров фенола, по которым была реконструирована структура Н-связанных комплексов в газовой фазе. Эта наиболее энергетически выгодная структура была отнесена к типу Dim. 1 (см. рис. 3) с расположением молекул в почти перпендикулярных плоскостях. В матрице эта геометрия может быть нарушена. Известно [2,3,16], что энергия водородной связи и сдвиг полосы валентных О–Н-колебаний сильно зависят от расстояния О–О и угла О–Н...О в цепочке атомов, образующих водородную связь. Наибольшая энергия связи и наибольший сдвиг полосы в сторону низких частот наблюдаются при расположении атомов на одной прямой. Поэтому из двух спектральных полос димеров к структуре Dim. 1 следует отнести полосу $\nu = 3490 \text{ см}^{-1}$, для которой сдвиг больше. Этой полосе могут соответствовать димеры с различными углами поворота вокруг водородной связи, неразличимые в ИК спектрах. Спектральный сдвиг полосы $\nu = 3490 \text{ см}^{-1}$ относительно полосы мономеров, составляющий 145 см^{-1} , близок к величине 126 см^{-1} , которая наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния для димеров фенола в экспериментах с охлаждением в сверхзвуковых пучках [11,12], что подтверждает отнесение этой полосы к димерам Dim. 1.

Полосе $\nu = 3555 \text{ см}^{-1}$ могут соответствовать либо димеры типа Dim. 2, которые показаны на рис. 3 (такие димеры обсуждаются, например, в [13]), либо Dim. 1 с сильно искаженной водородной связью. Димеры Dim. 2 не были обнаружены в [10,11], однако они могут возникать в низкотемпературной матрице, поскольку матричная клетка может сохранять такие димеры в метастабильном состоянии. В этом случае отжиг матрицы может переводить Dim. 2 в димеры с

одной водородной связью, что приведет к уменьшению интенсивности этой полосы, как это и происходит в эксперименте. В димере типа Dim. 2 цепочки О–Н...О сильно изогнуты, что должно сопровождаться уменьшением спектрального сдвига. Кроме того, в таком димере обе молекулы фенола должны располагаться в одной плоскости, что уменьшает вероятность их образования по сравнению с димерами Dim. 1 и, как следствие, ведет к меньшей интенсивности полосы в спектре. Отметим, что в спектрах поглощения интенсивность полосы $\nu = 3555 \text{ см}^{-1}$ меньше интенсивности $\nu = 3490 \text{ см}^{-1}$. Однако подобные эффекты могут возникать в димерах типа Dim. 1, у которых водородная связь сильно искажена матрицей. Для прояснения вопроса об отнесении полосы $\nu = 3555 \text{ см}^{-1}$ либо к Dim. 2, либо к искаженным димерам Dim. 1 нами применен обычный в таких случаях прием – изменение матрицы. Для этой цели была использована неоновая матрица, поскольку атомы неона заметно меньше атомов аргона и поэтому упаковки димеров в неоновой и аргоновой матрицах должны сильно отличаться. Если в образце присутствуют димеры типа Dim. 1 с заметно искаженной геометрией, то упаковки в различных матрицах, скорее всего, будут стабилизировать структуры с различной степенью искажения. Это должно приводить в разных матрицах к различной величине сдвигов полос поглощения искаженных димеров относительно полосы мономеров. Более подробно к этому вопросу вернемся при обсуждении спектров фенола в неоновой матрице.

Полоса с максимумом вблизи $\nu = 3430 \text{ см}^{-1}$, которая появляется в спектре при уменьшении матричного соотношения сразу после полос $\nu = 3490$ и 3555 см^{-1} , относится, скорее всего, к тримерам фенола. Широкая полоса с максимумом около $\nu = 3300 \text{ см}^{-1}$, которая наблюдается в спектрах наиболее концентрированных образцов, по-видимому, связана с появлением более сложных комплексов с водородной связью, чем димеры и тримеры. Эти полосы намного шире полос димеров, что свидетельствует о наличии в образце сложных комплексов, в различной степени искаженных матрицей.

Полосы свободных и связанных О–Н-групп хорошо отделены в спектре друг от друга и можно легко определить их интегральные интенсивности, которые представлены в табл. 1 и приведены к одинаковому количеству фенола 10^{-5} моль на 1 см^2 площади образца. Поскольку количество О–Н-групп при образовании водородных связей

Интегральные интенсивности мономерных компонент полос валентного С–О (вал. С–О) и плоского деформационного О–Н (деф. О–Н) колебаний и полос валентных колебаний свободных (вал. О–Н (m)) и Н-связанных (О–Н...О ($d1$) – димеры типа Dim. 1, О–Н...О ($d2$) – Dim. 2 и О–Н...О – все комплексы) О–Н-групп фенола в Ar и Ne матрицах, приведенные к количеству вещества 10^{-5} моль на 1 см^2 площади образца, при различных значениях матричного отношения M . Для аргоновой матрицы приведены два значения – до/после отжига

M	Интегральные интенсивности, см^{-1}											
	вал. С–О		деф. О–Н		вал. О–Н (m)		О–Н...О ($d1$)		О–Н...О ($d2$)		О–Н...О	
	Ar	Ne	Ar	Ne	Ar	Ne	Ar	Ne	Ar	Ne	Ar	Ne
	1260		1176		3635	3650	3490	3507	3555	3563	3600–3150	
1000	26/26	22	30/29	24	48/47	40	12/15	21	0/0	11	12/15	20–40
500	25/23	13	29/26	21	43/45	33	11/20	20	2/0	9	12/23	68–80
250	23/19	6	28/22	10	45/39	15	20/32	16	3/1	5	43/63	150–200
125	15/12	0	19/14	0	35/29	0	19/31	0	5/2	0	65/98	250–300
60	11/5	–	14/6	–	26/17	–	19/21	–	7/3	–	120/200	–
30	3/ < 2	–	4/ < 1	–	12/ < 10	–	12/12	–	6/2	–	250/260	–

не изменяется, при всех концентрациях должно выполняться соотношение

$$I_m / K_m + I_h / K_h = N \quad (1)$$

или $I_m + I_h / C = N K_m = I_0$,

где I_m и I_h – интегральные интенсивности полос свободной и связанной О–Н-групп; K_m и K_h – соответствующие молярные интегральные коэффициенты поглощения; N – количество молей вещества на единицу площади сечения светового пучка; $C = K_h / K_m$ – коэффициент «усиления» интенсивности полосы при образовании водородной связи; I_0 – интенсивность полосы свободных О–Н-групп при отсутствии комплексов в образце, т.е. при предельно малых концентрациях.

Из соотношений (1) для любых двух концентраций могут быть найдены величины K_m и K_h . Их усредненные значения, удовлетворяющие (1) при всех концентрациях в пределах точности эксперимента, равны $C = 5$, $K_m = (52 \pm 5) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$ и $K_h = (260 \pm 30) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$. При увеличении размера комплекса максимум полосы водородной связи смещается в низкочастотную область, при этом можно ожидать, что величина K_h также будет увеличиваться. Поэтому приведенное выше значение K_h следует рассматривать как усредненное по различным комплексам (димерам, тримерам и т.д.). Однако поскольку это усредненное значение удовлетворяет соотношению (1) при всех концентрациях, зависимость K_h от размера комплекса является не сильной и диапазон изменений этой величины, скорее всего, укладывается

в рамки приведенной погрешности. Знание величины K_h позволяет по интенсивности полосы $\nu = 3490 \text{ см}^{-1}$ определить количество Н-связанных димеров фенола. Так как из двух молекул в димере Dim. 1 только одна является донором протона, то доля молекул N_d , входящих в состав димеров, равна

$$N_d = 2I_d / (K_h N), \quad (2)$$

где I_d – интегральная интенсивность полосы димеров $\nu = 3490 \text{ см}^{-1}$.

Результаты вычислений $N_d(M)$ представлены в табл. 2. Полоса $\nu = 3355 \text{ см}^{-1}$ в этих расчетах не учитывалась, так как в большинстве спектров ее интенсивность меньше погрешности определения интенсивности других полос.

Интенсивность полосы $\nu = 3635 \text{ см}^{-1}$ определяется не только свободными О–Н-группами, но и О–Н-группами-акцепторами водородной связи в комплексах фенола. Как показано в [11,12], частоты этих колебаний отличаются всего на 2 см^{-1} , и в наших спектрах они сливаются в одну полосу. Таким образом, интенсивность полосы $\nu = 3635 \text{ см}^{-1}$ не может непосредственно служить мерой количества мономеров. Более надежные данные о количестве мономеров можно получить из концентрационной зависимости интенсивности полос валентного колебания С–О ($\nu = 1260 \text{ см}^{-1}$) и плоского деформационного колебания О–Н ($\nu = 1176 \text{ см}^{-1}$) [15], поскольку образование водородной связи возмущает эти колебания как в молекуле-доноре, так и в молекуле-акцепторе протонов. Участок спектра, содержащий эти по-

Доли (%) мономеров N_m , димеров N_d и прочих (более сложных) комплексов фенола в Ar и Ne матрицах и мономеров гидрохинона (Hq) в Ar матрице при разных матричных отношениях M . Для фенола в Ar матрице приводятся два значения – до/после отжига, и доли мономеров и димеров, вычисленные для случайного распределения молекул в образце

M	Мономеры N_m		Димеры N_d		Прочие комплексы		Мономеры Hq [18]	Мономеры (расчет)		Димеры (расчет)	
	Ar	Ne	Ar	Ne	Ar	Ne	Ar	Ar	Ne	Ar	Ne
1000	95/90	75	5/10	20	0/0	5	90	94	91	6	8
500	90/81	56	10/16	18	0/3	26	–	89	83	10	14
250	80/69	26	16/24	14	4/7	60	66	80	70	16	20
125	53/40	0	15/23	0	32/37	100	40	63	49	22	22
60	40/18	–	15/17	–	45/65	–	18	39	–	22	–
30	12/ < 5	–	10/5–10	–	80/ > 85	–	–	17	–	11	–

лосы для двух концентраций $M = 1000$ и 125 , показан на рис. 4. При $M = 1000$ спектр содержит практически только узкие полосы мономеров. При уменьшении M появляются гораздо более широкие полосы комплексов, перекрывающиеся с полосами мономеров, и, как видно на рисунке, при $M = 125$ спектр представляет собой суперпозицию узких и широких полос. Для более точного

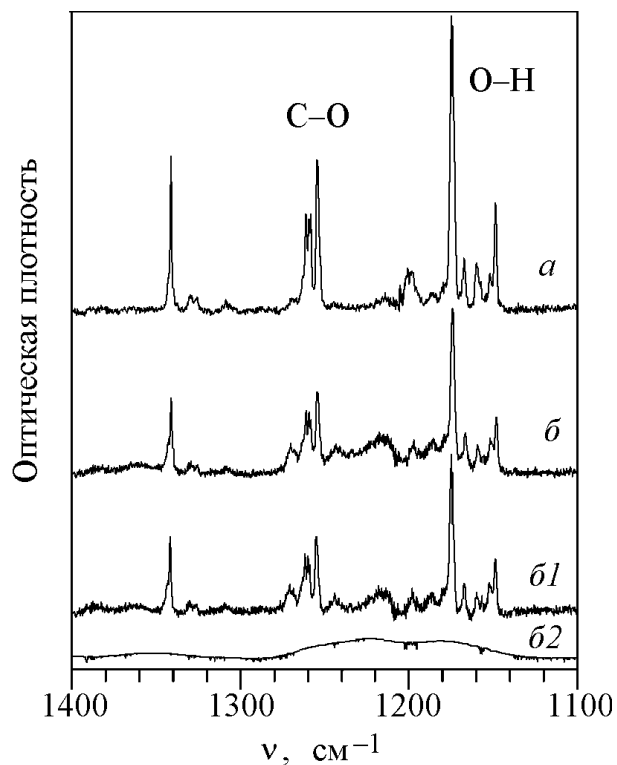


Рис. 4. ИК спектры поглощения фенола в области валентных колебаний С–О и плоских деформационных колебаний О–Н в аргоновой матрице при матричном отношении $M = 1000$ (а) и 125 (б). Кривые б1 и б2 – результат разделения кривой б на компоненты с узкими и широкими полосами соответственно.

определения интегральных интенсивностей узких (соответствующих мономерам) спектральных полос была использована специальная программа, позволяющая разделять спектр на две компоненты – с узкими (б1 на рис. 4) и широкими полосами (б2). Интегральные интенсивности полос мономеров $\nu = 1260$ и 1176 см^{-1} при различных концентрациях фенола приведены в табл. 1. Расчеты количества димеров по интенсивности полос валентных О–Н-колебаний при низких концентрациях показывают, что при $M = 1000$ в неотожженном образце присутствует примерно 5% димеров фенола. Учитывая это и используя величины интегральных интенсивностей полос $\nu = 1260$ и 1176 см^{-1} , определены коэффициенты поглощения этих колебаний: $K_{1260} = (28 \pm 3) \cdot 10^5$ $\text{см}^2/\text{моль}$ и $K_{1176} = (32 \pm 3) \cdot 10^5$ $\text{см}^2/\text{моль}$.

В табл. 2 приведены доли мономеров N_m , найденные как средние значения величин $I_{1260}(M)/NK_{1260}$ и $I_{1176}(M)/NK_{1176}$ для этих двух полос.

ИК спектры поглощения фенола в неоновой матрице

Спектры фенола в неоновой матрице в области валентных колебаний протонов при различных концентрациях показаны на рис. 5, а спектры в области валентных колебаний С–О и деформационных колебаний О–Н – на рис. 6. Отжиг образцов при температуре 7–8 К не приводил к существенным изменениям в спектрах.

Как и для аргоновой матрицы, в спектре поглощения фенола в неоновой матрице в области валентных колебаний протонов наблюдаются пять полос валентных колебаний О–Н-группы, немного смещенных в более высокочастотную область: полосы мономеров $\nu = 3650$ см^{-1} , димеров

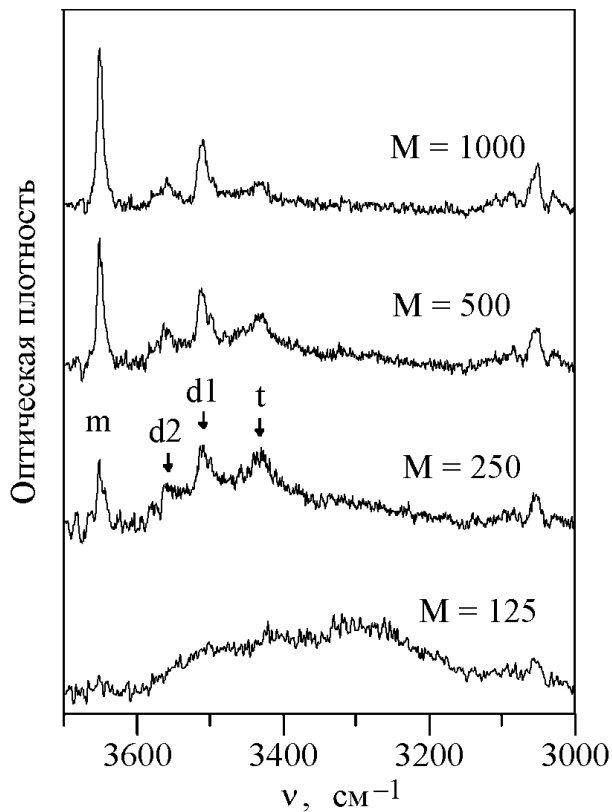


Рис. 5. ИК спектры поглощения фенола в области валентных колебаний протонов в неоновой матрице при различном матричном отношении при $T = 5$ К: *m* – мономеры ($\nu = 3650$ cm^{-1}), *d1* и *d2* – димеры ($\nu = 3507$ и 3563 cm^{-1}), *t* – тримеры ($\nu = 3430$ cm^{-1}) фенола.

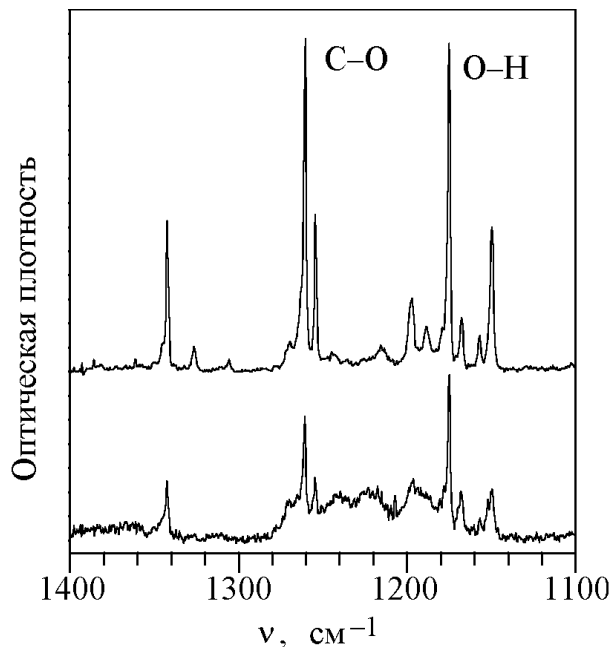


Рис. 6. ИК спектры поглощения фенола в области валентных колебаний C–O и плоских деформационных колебаний O–H в неоновой матрице при матричном отношении $M = 1000$ (верхняя кривая) и 250 (нижняя кривая).

$\nu = 3563$ и 3507 cm^{-1} (спектральный сдвиг относительно полосы мономеров 87 и 143 cm^{-1} соответственно), тримеров $\nu = 3430$ cm^{-1} и полоса более сложных комплексов $\nu = 3300$ cm^{-1} . Отнесение к различным комплексам выполнено на основании их последовательного появления в спектре поглощения при увеличении концентрации фенола.

Исходя из спектрального сдвига 143 cm^{-1} и по аналогии с аргонной матрицей полосу $\nu = 3507$ cm^{-1} следует отнести к водородносвязанным димерам Dim. 1. Полоса $\nu = 3563$ cm^{-1} соответствует полосе $\nu = 3555$ cm^{-1} в аргонной матрице и относится либо к димерам Dim. 2, либо к димерам с одной, но сильно искаженной водородной связью. Как уже отмечалось, величина спектрального сдвига полосы водородной связи очень чувствительна к взаимному расположению молекул в димере [2,3,7,16]. Поэтому даже небольшие вариации структуры димеров, вызванные неоднородностью матричного окружения, приводят к заметному уширению полос валентного O–H-колебания димеров по сравнению с мономерами. В жидкостях, где неоднородность окружения, а следовательно, и вариации структуры комплексов велики, ширина полосы поглощения, обусловленной водородной связью, обычно сравнима с величиной ее спектрального сдвига [2]. В наших спектрах ширина полосы поглощения димеров с водородной связью в обеих матрицах и для обоих типов димеров примерно одинакова и не превышает 20 cm^{-1} (на полувысоте). Это свидетельствует о малой величине разброса таких геометрических параметров комплексов, как расстояние O–O и угол O–H...O в цепочке атомов, образующих водородную связь в димерах каждого из двух типов. Различие спектральных сдвигов полос валентных O–H-колебаний димеров в аргонной (80 cm^{-1}) и неоновой (87 cm^{-1}) матрицах в несколько раз меньше ширины этих полос. Это значит, что отличие структур димеров каждого типа в разных матрицах меньше, чем вариации этих структур в пределах одной матрицы, и можно утверждать, что полосам $\nu = 3563$ cm^{-1} в неоновой и $\nu = 3555$ cm^{-1} в аргонной матрицах соответствует практически одна и та же структура.

Размеры димера фенола и атомов матрицы одного порядка. Поэтому нельзя исключить ситуацию, когда в матрице образуется небольшое число (например, два) типов полостей, в которые могут быть упакованы димеры фенола с одной водородной связью с существенно различной геометрией. Такие комплексы димер фенола + матрица могут отличаться спектрально и давать каждый свою полосу в ИК спектре. Такое явление,

Физическое обоснование модели

называемое матричным расщеплением, наблюдается очень часто [4,5]. В матрицах инертных газов величина этого расщепления для изолированных молекул обычно не превышает 10 см^{-1} [5], однако для валентного О–Н-колебания в водородносвязанных комплексах нельзя исключить и гораздо больших величин расщепления. В различных матрицах либо число компонент, на которые расщепляется спектральная полоса, либо величина расщепления сильно различаются, что и позволяет отличать матричное расщепление от других эффектов. Ван-дер-ваальсовы диаметры атомов аргона и неона [17] (0,376 и 0,316 нм соответственно) значительно отличаются, поэтому предположение о том, что в обеих матрицах существуют только два типа спектрально различных матричных клеток, в которых фиксируются димеры фенола с одинаковыми степенями искажения водородной связи, является маловероятным и, скорее всего, полосу $\nu = 3563 \text{ см}^{-1}$ ($\nu = 3555 \text{ см}^{-1}$ в аргоновой матрице) следует отнести к димерам Dim. 2.

В табл. 1 приведены интегральные интенсивности полос поглощения молекулами фенола в матрице неона: мономерами ($\nu = 1260$ и 1176 см^{-1}) и валентными колебаниями свободной О–Н-группы ($\nu = 3650 \text{ см}^{-1}$), димерами с валентными колебаниями О–Н-группы $\nu = 3563$ и 3507 см^{-1} , прочими комплексами с $\nu = 3600\text{--}3150 \text{ см}^{-1}$. Количество мономеров, димеров и более сложных комплексов фенола, вычисленное на основании этих данных, представлено в табл. 2. При определении долей мономеров и комплексов предполагалось, что интегральные коэффициенты поглощения в неоновой и аргоновой матрицах одинаковы. Так как в Dim. 2 обе О–Н-группы образуют водородные связи, то общее количество димеров должно вычисляться по формуле

$$N_d = (I_{d2} + 2I_{d1}) / (K_h N), \quad (3)$$

где I_{d1} и I_{d2} — интегральные интенсивности полос $\nu = 3507$ и 3563 см^{-1} соответственно.

Как и следовало ожидать, молекулярных комплексов в неоновой матрице оказалось гораздо больше, чем в аргоновой, при одних и тех же матричных отношениях. Молярный объем твердого неона примерно в 1,7 раза меньше, чем аргона, поэтому для получения той же объемной концентрации исследуемых молекул в неоновом образце матричное отношение должно быть во столько же раз большим. Однако, как видно из табл. 2, количество мономеров в неоновой матрице становится таким же, как в аргоновой, только при матричном отношении примерно в три раза большем.

При совместном осаждении молекулярных потоков исследуемого вещества и матричного газа на холодной подложке образуется матричный образец в виде поликристаллической пленки. Размеры кристаллитов в толстых пленках аргона лежат в диапазоне 0,1–1 мкм для образцов, выращенных при температуре 15–17 К [17]. При таких размерах зерен можно пренебречь объемом границ между ними и считать, что образец представляет собой монокристалл матричного вещества со случайным распределением примесных молекул по его объему.

Отношение молярных объемов фенола и аргона в твердой фазе равно 3,9, поэтому мы будем считать, что молекула фенола замещает четыре узла решетки аргона. Расстояние между плоскостями плотнейшей упаковки в кристалле аргона составляет 0,307 нм [17], что несколько меньше размера молекулы фенола в направлении, перпендикулярном плоскости бензольного кольца. Будем полагать, что примесная молекула замещает в кристалле аргона четыре атома матрицы, как это показано на рис. 7,а, и не вносит существенных искажений в структуру кристалла. Отношение молярных объемов фенола и неона равно 6,6 и будем считать, что примесная молекула замещает шесть атомов неона, как это показано на рис. 7,б. Расстояние между плоскостями плотнейшей упаковки в кристалле неона примерно на 20% меньше, чем в кристалле аргона, поэтому молекула фенола, вероятнее всего, не сможет встроиться в решетку неона без ее искажений, однако в модели эти искажения не учитываются.

На основании этих соображений была построена модель в предположении, что:

1) образец представляет собой монокристалл матричного вещества гранецентрированной кубиче-

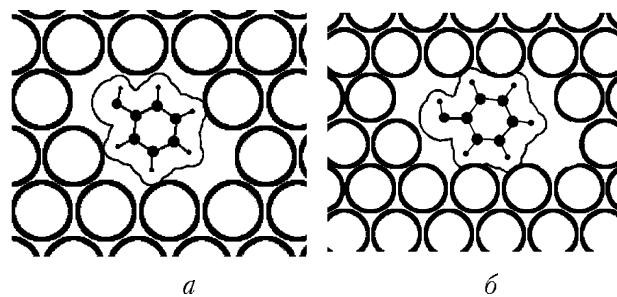


Рис. 7. Предполагаемые расположения молекулы фенола в матрице аргона (а) и неона (б).

ческой (ГЦК) структуры, в котором примесные молекулы замещают часть атомов матрицы и не вносят искажений в общую структуру решетки;

2) примесная молекула расположена в одной из плоскостей плотнейшей упаковки матрицы;

3) примесная молекула считается частью комплекса, если хотя бы один из ближайших к ней узлов решетки занят другой молекулой.

Вычислительный метод

Для оценки количества мономеров и комплексов иногда, применяя методы теории вероятностей [5], вычисляют число молекул, имеющих в матрице одного или более соседей. Однако такие расчеты для несферических молекул и с учетом дискретной структуры матрицы являются очень сложной задачей. Поэтому нами был выбран метод прямого численного моделирования процесса образования матричного образца.

Кубический участок ГЦК кристалла матричного вещества моделировался трехмерным числовым массивом. Одна из осей куба ориентировалась перпендикулярно одной из плоскостей плотнейшей упаковки, другая ось куба — вдоль одного из направлений наименьших межатомных расстояний в этой плоскости. Каждому элементу массива ставился в соответствие один узел решетки, координаты которого определялись индексами элемента. Примесная молекула замещала четыре узла аргоновой или шесть узлов неоновой матрицы в конфигурации, описанной выше. Заполнение массива производилось процедурой, которая последовательно «просматривала» все элементы и случайным образом в каждом свободном узле решетки с вероятностью $1/(M + V)$ (V — число узлов решетки, занимаемых примесной молекулой) могла разместить первый узел, занятый примесной молекулой. Затем другая процедура достраивала «молекулу», располагая случайным образом второй узел в одном из двенадцати возможных направлений, затем третий узел в одной из трех плоскостей плотнейшей упаковки и т.д., учитывая зависимость индексов массива от положения узлов для ГЦК решетки. Для устранения влияния границ «образца» были введены периодические граничные условия, т.е. для молекулы, находящейся у грани куба, соседней считалась молекула, находящаяся у противоположной грани. Размер стороны куба изменялся от 120 до 48 узлов для малых и больших концентраций примеси соответственно.

После заполнения всего массива подсчитывалось количество мономеров и комплексов, состоящих из двух, трех и т.д. молекул. Так как про-

цесс «приготовления образца» в данной модели определяется случайными процессами, а размеры образца невелики, то результаты расчетов могут иметь значительные флуктуации. Поэтому в зависимости от числа молекул в «образце» расчет для каждой концентрации повторялся многократно, до тех пор, пока относительное среднеквадратичное отклонение числа мономеров и димеров не становилось меньше 2%.

Сравнение результатов расчета и эксперимента

Результаты вычислений представлены в табл. 2. Для фенола в аргоновой матрице приводятся по два экспериментальных значения количества мономеров и комплексов — до и после отжига матрицы. В работе [18] исследовалось влияние отжига при температурах 25–30 К на количество водородносвязанных комплексов фенола и дифенолов. Было показано, что отжиг по-разному влияет на количество Н-связанных комплексов для различных фенолов. Интенсивность спектральных полос некоторых производных фенола (гидрохинона и резорцина) практически не меняется при отжиге, для других (пирокатехина) наблюдается небольшое (на 20–30%) увеличение интенсивности полосы водородной связи. Наибольшее влияние отжига наблюдается для фенола, у которого интенсивность полосы валентного колебания Н-связанного протона возрастает в 1,5–2 раза. Различная роль отжига для разных производных фенола связана с различным положением О–Н-групп в их молекулах. Как было показано в [18], молекулы фенолов при температуре ниже 30 К не могут перемещаться по образцу, но могут хаотически менять свою ориентацию за счет тепловых колебаний и диффузионного движения атомов матрицы. Этот процесс был назван «ориентационной диффузией». Для первой группы вероятность образования водородносвязанного комплекса очень высока уже при росте образца из-за наличия двух О–Н-групп, достаточно разнесенных по бензольному кольцу. Поэтому для этих молекул роль «ориентационной диффузии» мала. Для фенола с одной О–Н-группой вероятность образования водородносвязанного димера при росте пленки невелика, и «ориентационная диффузия» при отжиге значительно увеличивает количество комплексов с такими связями.

При отжиге за счет «ориентационной диффузии» количество комплексов не изменяется, а только увеличивается число водородных связей. Этот вывод подтверждается в настоящей работе

тем, что количество мономеров гидрохинона, определенное в [18] (табл. 2), хорошо совпадает с количеством мономеров фенола в отожженных образцах. Поэтому при сравнении результатов расчета и эксперимента для аргоновой матрицы следует пользоваться экспериментальными значениями для отожженных образцов.

Отжиг неоновой матрицы, как уже отмечалось, не приводит к изменениям в ИК спектрах. Это связано, вероятно, с тем, что подвижность молекул фенола в поверхностном слое растущего образца в неоновой матрице выше, чем в аргоновой, и неоновая матрица отжигается в полной мере уже в процессе роста. Поэтому в табл. 1 и 2 для неоновой матрицы приводится только по одному значению интегральной интенсивности и долей мономеров и комплексов для каждой концентрации.

Сравнение рассчитанных долей мономеров и димеров с определенными на основании экспериментальных результатов указывает на то, что в реальной матрице содержится большее количество комплексов фенола. Особенно это отмечается для неоновой матрицы.

Процессом, который может привести к изменению распределения молекул фенола, является их перемещение по образцу, т.е. трансляционная диффузия. При достаточно низких температурах диффузией примесных молекул в приготовленных образцах можно пренебречь. Однако в процессе роста образца в поверхностном слое может возникать «теплая» зона, в которой в течение некоторого времени могут существовать условия, необходимые для диффузии примесных молекул. Этот процесс будет приводить к появлению дополнительного количества комплексов (по сравнению со случайным распределением молекул), если исследуемое вещество нерастворимо в твердой фазе матрицы. Степень влияния этой ограниченной во времени диффузии зависит от таких факторов, как температура подложки, размер исследуемых молекул, скорость осаждения образца, вещество матрицы. Известно [5], что в случае малых (двух-трехатомных) молекул при температурах больших $0,3T_m$ (T_m — температуры плавления вещества матрицы), диффузия в поверхностном слое растущего образца настолько значительна, что получение изолированных молекул становится почти невозможным. Однако и для сравнительно больших молекул диффузия в поверхностном слое растущего образца может оказывать заметное влияние на формирование молекулярных комплексов.

Из общих соображений ясно, что средняя длина, на которую могут смещаться примесные молекулы, имеющие размер порядка молекулы фенола, после попадания в охлажденную матрицу не может быть большой величиной. Будем полагать, что эта величина не более 5–10 минимальных межатомных расстояний в кристалле матричного газа, в противном случае при концентрациях 1:100–1:1000 в матрице практически не было бы изолированных молекул. При наших условиях приготовления образца (температура подложки 15 К для аргоновой и 5 К для неоновой матриц, максимальная скорость осаждения охлажденного до 77 К матричного газа $5 \cdot 10^{-6}$ моль/(см²·мин)) даже при максимальной толщине образца (0,15 мм) перепад температур между поверхностью образца и подложкой, возникающий за счет выделения теплоты конденсации, не превышает 0,01 К. Поэтому диффузия возможна только в ограниченной области вблизи места попадания на поверхность очередной «горячей» молекулы и в течение короткого времени. Диффузионное движение в условиях существования вокруг примесного объекта (молекулы или комплекса) «горячей» области существенно зависит от размера этого объекта, поскольку величина барьера в значительной степени будет определяться количеством атомов матрицы, перемещаемых при смещении примеси на величину минимального межатомного расстояния в кристалле [19], т.е. с ростом размера комплекса должна возрастать величина барьера и уменьшаться скорость его диффузии. Поскольку в модели скорость диффузии мономеров фенола уже изначально предполагается небольшой, будем считать, что для всех комплексов она пренебрежимо мала. На основании этих положений модель может быть дополнена следующими пунктами:

1) трансляционная диффузия может приводить к случайному смещению примесных молекул на расстояние не более 10 межузельных расстояний в матричном кристалле;

2) трансляционная диффузия возможна только для мономеров; молекулярные комплексы, после их образования, остаются неподвижными.

При численном моделировании диффузии мономеров предполагалось, что элементарным актом (шагом) является случайное смещение молекулы на расстояние от нуля до ее максимального размера и приобретение ею новой случайной ориентации. После случайного заполнения «образца» и первого подсчета количества мономеров и комплексов специальная процедура последовательно

просматривала все элементы массива и при обнаружении первого попавшегося узла, отмеченного как «принадлежащий мономеру», удаляла весь этот мономер и отмечала узел, найденный первым. Затем случайным образом выбирался один из двенадцати узлов, ближайших к отмеченному, и, начиная с него, строилась новая молекула. Если при этом молекула уходила за грань куба, то она входила в образец с противоположной стороны. При такой процедуре центр молекулы может смещаться на величину от нуля до «длины» молекулы. Среднее смещение центра молекулы за один шаг будет равняться примерно одному межатомному расстоянию в кристалле аргона и 1,5 межатомных расстояний в неоновой матрице. После того как все изолированные молекулы сделали по одному шагу диффузии, снова подсчитывалось количество мономеров, димеров и т.д. Максимальное число шагов диффузии в расчетах было равно шести для аргоновой матрицы и восьми для неоновой.

На рис. 8,а показаны зависимости долей изолированных примесных молекул в аргоновой матрице, вычисленные для различного числа шагов диффузии, а также экспериментально найденные количества мономеров фенола. Аналогичные результаты представлены на рис. 8,б для димеров. Как видно, результаты эксперимента и расчета хорошо согласуются, если принять, что молекула фенола делает 1–2 шага диффузии. В табл. 3 приведены результаты расчета количества мономеров и комплексов небольшого размера в аргоновой матрице при различных концентрациях для первых трех шагов диффузии. Результаты аналогичных расчетов и экспериментов для фенола в матрице неона показаны на рис. 9. Несмотря на большую погрешность экспериментальных данных, тем не менее наблюдается расхождение между экспериментальными и расчетными данными, особенно это отмечается для димеров. Если исходить из анализа данных для мономеров (рис. 9,а), то можно считать, что молекула фенола в неоновой матрице делает 4–6 шагов диффузии. Однако при этом расчет предсказывает гораздо большее количество димеров, чем наблюдается в эксперименте. При расчетах мы полагали, что все комплексы, в том числе и димеры, остаются неподвижными. Это предположение при расчете приводит к завышению количества димеров, так как почти при всех концентрациях образование димеров из двух мономеров идет быстрее, чем убыль димеров при образовании тримеров из димера и мономера. Поэтому расхождение между расчетом и экспериментом можно рассматривать

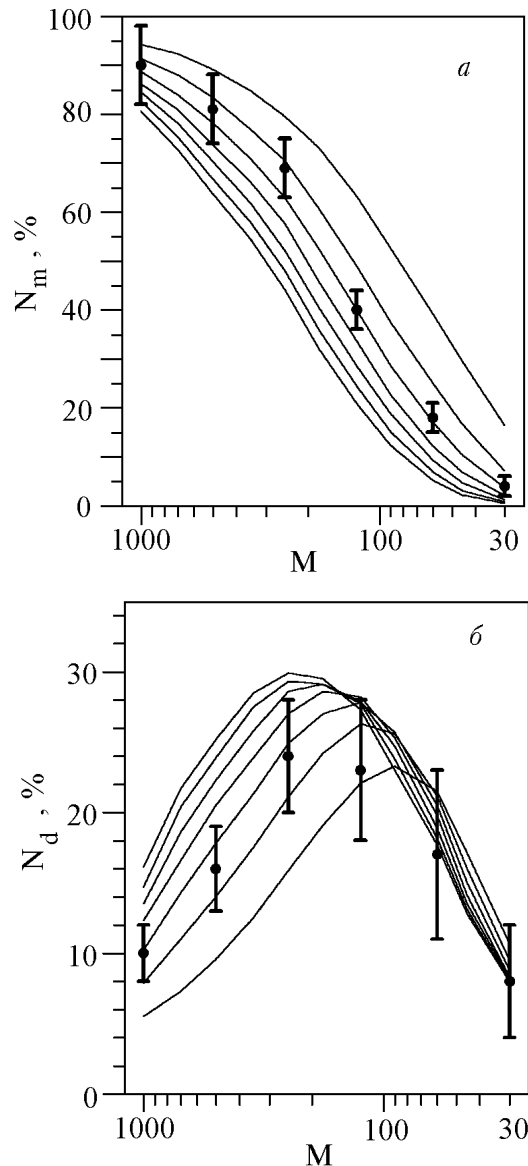


Рис. 8. Зависимости доли мономеров N_m (а) и димеров фенола N_d (б) в аргоновой матрице от матричного отношения при различном числе шагов диффузии S (сплошные кривые): $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ (а — сверху вниз; б — снизу вверх). Точки с вертикальными линиями — экспериментальные значения после отжига из табл. 2.

как свидетельство отклонения именно от этого предположения. Как отмечалось выше, молекула фенола должна создавать вокруг себя сильные искажения решетки неона. Эти искажения и дефекты могут быть одной из причин, повышающих подвижность молекул и комплексов в неоновой матрице.

Выводы

В замороженных аргоновой и неоновой матрицах при увеличении концентрации молекул фенола образуются водородносвязанные димеры двух

Таблица 3

Рассчитанные доли молекул, входящих в состав комплексов из N молекул, в зависимости от числа шагов диффузии S в аргоновой матрице при разных матричных отношениях M

M	Доли молекул, %			
	$S = 0$	$S = 1$	$S = 2$	$S = 3$
$N = 1$				
1000	94,2	91,3	88,7	86,2
500	89,1	83,4	78,2	73,8
250	79,5	70,5	62,9	57,6
125	63,2	49,0	40,0	33,6
60	39,2	25,1	17,1	12,2
30	16,5	7,2	3,7	2,1
$N = 2$				
1000	5,5	7,9	10,2	12,3
500	9,6	14,0	17,8	20,5
250	15,9	21,1	24,9	27,0
125	22,1	26,3	27,8	28,2
60	21,5	21,2	20,5	19,8
30	10,7	9,5	8,8	8,3
$N = 3$				
1000	0,3	0,8	1,0	1,4
500	1,1	2,2	3,3	4,6
250	3,5	5,9	8,4	10,3
125	8,6	13,2	16,0	18,0
60	12,6	15,6	16,1	17,4
30	7,7	7,7	7,9	8,1
$N = 4$				
1000	0,0	0,0	0,1	0,1
500	0,2	0,4	0,7	0,9
250	0,8	1,9	2,5	3,3
125	3,5	6,2	8,4	9,9
60	7,6	10,0	11,4	12,1
30	5,9	6,3	6,2	6,3
$N > 4$				
1000	0,0	0,0	0,0	0,0
500	0,0	0,0	0,0	0,2
250	0,3	0,6	1,3	1,8
125	2,6	5,3	7,8	10,3
60	19,1	28,1	34,9	38,5
30	59,2	69,3	73,4	75,2

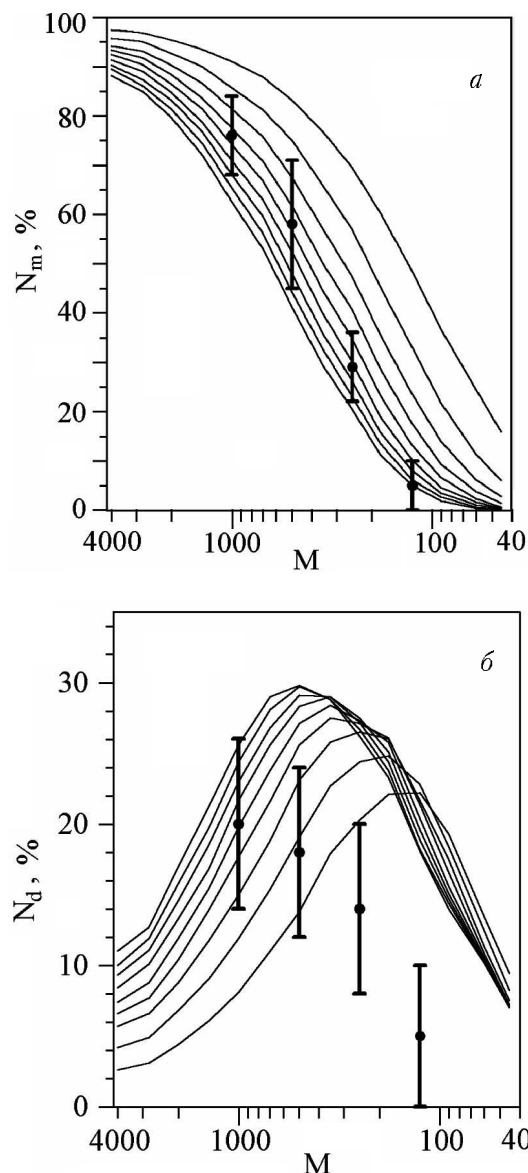


Рис. 9. Зависимости доли мономеров N_m (а) и димеров фенола N_d (б) в неоновой матрице от матричного отношения при различном числе шагов диффузии S (сплошные кривые): $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ (а – сверху вниз; б – снизу вверх). Точки с вертикальными линиями – экспериментальные значения из табл. 2.

типов. Димеры, имеющие в спектре поглощения спектральный сдвиг 145 см^{-1} в аргоновой и 143 см^{-1} в неоновой матрицах по отношению к мономерным полосам поглощения валентного колебания О–Н-группы, образованы двумя молекулами фенола с одной водородной связью. Их структура практически одинакова в обеих матрицах и, вероятно, близка к неискаженной структуре в газовой фазе, в которой соответствующий спектральный сдвиг составляет 126 см^{-1} .

Другая структура димеров, спектральный сдвиг которых составляет 80 см^{-1} в аргоновой и 87 см^{-1} в неоновой матрицах относительно моно-

мерных полос, скорее всего, обусловлена двумя водородными связями. Структуре димеров фенола с одной водородной связью соответствуют в спектре более интенсивные полосы поглощения по сравнению с полосами димеров с двумя водородными связями. Это указывает на то, что структура димеров первого типа более предпочтительна в отвердевших матрицах инертных газов. Отметим, что в аргоновой матрице димеры с двумя водородными связями менее стабильны, чем в неоновой. Влияние отжига на интенсивность полос поглощения димерами и мономерами фенола в аргоновой матрице связано с ориентационной диффузией молекул фенола, которая проявляется при повышении температуры до 30 К.

Исходя из интегральных интенсивностей полос поглощения и информации об абсолютном содержании исследуемого вещества в матрице определены коэффициенты поглощения в различных спектральных полосах и оценено количество мономеров и димеров фенола в различных матрицах и при определенном матричном соотношении.

Предложена вычислительная модель, на основании которой могут быть определены количества мономеров, димеров и более сложных комплексов молекул, подобных молекуле фенола, в матрице. Сравнение рассчитанных долей мономеров и димеров с определенными на основании экспериментальных результатов, указывает на то, что в реальной матрице содержится большее количество комплексов фенола. Это может быть обусловлено трансляционной диффузией молекул фенола при выращивании образца. При этом ограниченная диффузия в поверхностном слое растущего образца может быть учтена за счет движения только мономеров. Такая диффузия приводит к почти двукратному увеличению количества димеров по сравнению со случайным распределением молекул фенола по образцу в диапазоне матричных соотношений $M = 500-200$.

В неоновой матрице подвижность молекул фенола при росте образца выше и поэтому для расчета (в рамках предложенной модели) требуется учет движения не только мономеров, но и простейших комплексов. Такая подвижность комплексов приводит к тому, что в неоновой матрице гораздо меньше изолированных димеров фенола, чем в аргоновой, при одинаковом количестве мономеров.

1. Дж. Пиментел, О. МакКлеллан, *Водородная связь*, Мир, Москва (1964).
2. Водородная связь, Н. Д. Соколов (ред.), Наука, Москва (1985).
3. *Structure and Dynamics of Weakly Bound Complexes*, A. Weber (ed.), Reidel, Dordrecht (1987).
4. A. J. Downs and S. C. Peake, *Molecular Spectroscopy, Specialist Periodical Reports of the Chemical Society*, vol. 1, London (1973), p. 523.
5. S. Cradock and A. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge (U. K.) (1975).
6. L. H. Jones, S. A. Ekberg, and B. Swanson, *J. Chem. Phys.* **85**, 3203 (1986).
7. T. K. Ghosh and E. Miyoshi, *Theor. Chim. Acta* **105**, 31 (2000).
8. K. Sagarik and P. Asawakun, *Chem. Phys.* **219**, 173 (1997).
9. S. Sun and E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **100**, 13366 (1996).
10. L. L. Connell, S. M. Ohline, P. W. Joireman, T. C. Corcoran, and P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **96**, 2585 (1992).
11. G. V. Hartland, B. F. Henson, V. A. Venturo, and P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* **96**, 1164 (1992).
12. T. Ebata, T. Watanabe, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **99**, 5761 (1995).
13. M. C. Moreau Descoings, G. Goethals, and J. P. Seguin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **97**, 127 (1988).
14. E. D. Radchenko, G. G. Sheina, N. A. Smorygo, and Yu. P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **116**, 386 (1984).
15. H. Lampert, W. Mikenda, and A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **A101**, 2254 (1997).
16. В. М. Билобров, *Водородная связь. Внутримолекулярные взаимодействия*, Наукова думка, Киев (1991).
17. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотко (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
18. A. M. Plokhotnichenko, A. Yu. Ivanov, E. D. Radchenko, G. G. Sheina, and Yu. P. Blagoi, *Low Temp. Phys.* **19**, 732 (1993).
19. И. Я. Фуголь, А. М. Ратнер, А. Г. Белов, *Экситонно-стимулированные процессы в матрицах инертных элементов*, в сб.: *Химия низких температур и криохимическая технология*, вып. 2, изд-во МГУ, Москва (1990).

Dimers of phenol in argon and neon matrices

A. M. Plokhotnichenko, E. D. Radchenko,
Yu. P. Blagoi, and V. A. Karachevtcev

The IR absorption spectra of the phenol molecules in the matrices of solidified inert gases argon (10–12 K) and neon (4,5–5 K) are studied in the frequency range 400–4000 cm^{-1} with molar phenol-matrix ratios ranged from 1:1000 to 1:30. The bands of dimers and of more complicated complexes of the phenol molecules are revealed in the absorption spectrum with decreasing the matrix ratio in both matrices. The two additional bands this first to ap-

pear in the spectrum in the region of the stretching vibration of the O-H group with increase in the phenol concentration, are attributed to dimers with one and two hydrogen bonds. The absorption coefficients are determined for the bands of stretching vibrations of O-H and C-O groups, of planar bending O-H vibrations of monomers and of stretching vibrations of hydrogen-bonded O-H

groups of the phenol molecules. The peculiarities of the formation of the H-bonded complexes in the low temperature matrices are discussed, and a model is proposed, which permits the numbers of monomers, dimers and more complicated complexes in the argon and neon matrices to be calculated for molecules similar in size to that of the phenol molecule.