

---

**ZAHRADA**


---

**SYNTÉZA V LÉTAJÍCÍCH NANO-  
REAKTORECH: HYDRIDY VZÁCNÝCH  
PLYNŮ**
**PETR SLAVÍČEK<sup>a,b</sup>, MILAN ONČÁK<sup>a,b</sup>,  
VIKTORIYA POTERYA<sup>b</sup> a MICHAL FÁRNÍK<sup>b</sup>**
*<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-techno-  
logická v Praze, Technická 5, Praha 6, <sup>b</sup> Ústav fyzikální  
chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v.v.i., Dolejškova 5,  
182 23 Praha 8*
*petr.slavicek@vscht.cz, michal.farnik@jh-inst.cas.cz*

Došlo 17.1.08, přijato 22.2.08.

---

 Klíčová slova: sloučeniny vzácných plynů, kryogenní ma-  
tice, molekulové paprsky
 

---

**Obsah**

1. Úvod
2. Syntéza v maticích: hydridy vzácných plynů
3. Syntéza v molekulových paprscích
4. Příklad: Organoxenonová chemie
5. Pár poznámek na závěr

**1. Úvod**

Vzácné plyny začaly doplňovat periodickou tabulku prvků v 90. letech 19. století, k malé počáteční radosti Mendělejevově, který na tyto plyny „neměl místo“<sup>1</sup>. Prvním izolovaným vzácným plynem byl v roce 1894 argon (z řeckého argos – lenivý). Od počátku bylo zřejmé, že „argon jest prvek neslučivý, proto zůstal 100 let skrytý“<sup>2</sup>. V rychlém sledu pak byly izolovány helium, neon, krypton a xenon. Ani tyto prvky reaktivitou nepřekypovaly a kapitola „vzácné plyny“ se tak svou úsporností zařadila k nejoblíbenějším u studujících anorganické chemie. Malou „slučivost“ vzácných plynů vysvětlila na konci 20. let minulého století vzniklá kvantová mechanika: elektrony

jsou umístovány do slupek kolem atomového jádra, přičemž každá slupka je schopna pojmout jen omezený počet elektronů a plně zaplněné slupky vykazují mimořádnou stabilitu. Vznik sloučenin je hnán snahou atomů po získání plně zaplněné slupky, buďto přijetím nebo odevzdáním elektronu či sdílením elektronového páru. Molekuly vzácných plynů právě tuto zaplněnou elektronovou konfiguraci vykazují a to vysvětluje jejich neochotu k tvorbě chemických vazeb. Za asistence kvantové mechaniky tak vzniklo v chemii dogma zvané oktetové pravidlo.

Ne že by nebyly známy molekulové species obsahující atomy vzácných plynů. Votoček ve třetím vydání své „Anorganické chemie“ uvádí hydráty vzácných plynů. To je příklad van der Waalsovských molekul, nejde tedy o pravou chemickou vazbu. I helium tvoří v poslední době populární kapičky He<sub>N</sub> nebo inkluzní sloučeniny C<sub>60</sub>@He (přičemž povaha vazby v těchto sloučeninách není zjevná). Votoček také podezíravě zmiňuje Manleyho „helidy“ rtuti<sup>3</sup> vznikající ve výbojích za přítomnosti helia\*. Zaplněný valenční oktet lze narušit např. ionizací: stabilitu He<sub>2</sub><sup>+</sup> předpověděl v roce 1933 Linus Pauling<sup>4</sup>, dnes je tento úkol oblíbenou kratochvílí na cvičeních z anorganické chemie při probírání kvalitativní teorie molekulových orbitalů.

Oktetové pravidlo zapovídá existenci neutrálních, chemicky vázaných sloučenin vzácných plynů v základním stavu. Chemikové jej pro vzácné plyny brali vážně, ačkoliv pro prvky pod druhou periodou anorganičtí chemikové znali příklady oktetovému pravidlu se protivící. Příběh postupného nabourávání mýtu o nereaktivnosti vzácných plynů stojí za to pro jeho poučnost aspoň stručně nastínit, detailnější informaci nalezneme čtenář v citované práci<sup>5</sup>. Již v roce 1924 publikoval německý chemik von Antropoff návrh<sup>6</sup>, že vzácné plyny by měly být zařazeny do VIIIb skupiny a tedy že díky osmi valenčním elektronům by mohly tvořit až 8 kovalentních vazeb. Von Antropoff dokonce zkoušel syntetizovat fluorid kryptonu z molekulárního fluoru a kryptonu v elektrickém výboji. Linus Pauling pak o něco později na základě stereochemických argumentů navrhl vzorce řady oxidů a fluoridů xenonu<sup>7</sup>. Vycházel přitom z toho, že elektrony valenční slupky v těžších vzácných plynech jsou více stíněny a vykazují tedy nižší stabilitu nežli v případě lehčích vzácných plynů. Paulingovi kalifornští kolegové se pak neúspěšně pokusili připravit fluoridy xenonu<sup>8,\*\*</sup>. Trvalo tak ještě skoro 30 let než padl mýtus o nereaktivnosti vzác-

---

\* Manley publikoval o helidech pouze stručnou zmínku, později se stopa po jeho „helidech“ ztrácí. V tomto případě šlo dosti možná o tzv. excimery, excitované dimery. Valenční oktet je zde narušen excitací elektronu do vyšší slupky a může tak vzniknout stabilní dimer v excitovaném stavu. Stejně tak se nepotvrdila existence molekuly WHe<sub>2</sub>, která se ukázala být jen heliem rozpuštěným v kovu.

\*\* Linus Pauling pak až ve svých knižních publikacích věnovaných chemické vazbě (The Nature of Chemical Bond a General Chemistry) do 60. let označoval vzácné plyny za zcela nereaktivní. Svou nevíru v reaktivitu vzácných plynů dal mimo jiné najevo umístěním této skupiny nalevo od alkalických kovů, tedy jako nultou skupinu. Totéž místo vyhradil vzácným plynům již zmíněný Mendělejev. Mendělejev se navíc nechal unést a extrapoloval tuto skupinu k všeprostupnému prvku s téměř nulovou molární hmotností – newtoniu – které mělo hrát roli bájného éteru. Bohužel pro Mendělejeva, éteru učinil v ten samý rok konec Albert Einstein svou relativitou.

ných plynů. Neil Bartlett pracoval v roce 1962 s  $\text{PtF}_6$  a s tímto supersilným oxidačním činidlem byl schopen zoxidovat i molekulární kyslík na  $(\text{O}_2)^+\text{PtF}_6^-$ . Xenonový atom má ionizační potenciál (12,15 eV) prakticky stejný jako kyslíková molekula (12,06 eV) a Bartlett tak analogicky připravil první neutrální (a navíc stabilní) sloučeninu vzácných plynů  $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$  (cit.<sup>9</sup>). Poznamenejme, že se následně ukázalo, že šlo ve skutečnosti o směs několika sloučenin xenonu. Jen o několik týdnů později (a nezávisle na Bartlettovi) připravil Rudolf Hoppe  $\text{XeF}_2$  v elektrickém výboji se směsí xenonu a fluoru<sup>10</sup>. Od té doby byla připravena celá řada sloučenin xenonu, radonu a také kryptonu<sup>11</sup>, který má ionizační energii o trochu vyšší než xenon (14,0 eV). Helium, neon a argon si svou konzervativní pověst zcela nereaktivních prvků podržely i v této nové vlně let šedesátých. Přinejmenším pro argon ovšem představa chemické sloučeniny nevypadá nijak bláznivě. Ionizační potenciál argonu je 15,8 eV, méně než u fluoru (17,4 eV) a sůl s  $\text{ArF}^+$  by v případě vhodného aniontu mohla být stabilní<sup>12</sup>.

## 2. Syntéza v maticích: hydridy vzácných plynů

Chemie vzácných plynů dostala v minulých deseti letech překvapivý impuls z oblasti poněkud odlehle syntetickému chemikovi, a to z oblasti laserové chemie prováděné v kryogenních maticích<sup>13</sup>. Kryogenní matrice nejsou nic jiného než krystaly vzácných plynů, ve kterých je umístěna studovaná molekula. Výhodou je, že za těchto podmínek můžeme identifikovat reaktivní, tedy nestálé, často obskurní sloučeniny. Za to ovšem platíme cenu v tom, že tyto sloučeniny nejsme schopni „dostat do prachovnic“.

Atomy vzácných plynů v maticích obvykle vytváří toliko rigidní a „studené“ prostředí. V roce 1995 ovšem publikovala finská skupina M. Räsänenova práci, ve které vzácné plyny hrály úlohu reaktantů<sup>14</sup>. Helsinská laboratoř stála u zrodu nového typu sloučenin vzácných plynů, jejichž struktura se dá vyjádřit jako  $\text{HRgY}$ , kde Rg označuje vzácný plyn a Y je elektronegativní atom nebo skupina. Prvními připravenými sloučeninami byly  $\text{HXeCl}$ ,  $\text{HXeBr}$ ,  $\text{HXeI}$  a  $\text{HKrCl}$ <sup>14</sup>. Tyto molekuly vznikly reakcí molekuly halogenvodíku s xenonem a kryptonem. Takováto reakce je energeticky mimořádně nevýhodná, navíc doprovázena velmi vysokou aktivační bariérou, a je proto v základním stavu zakázaná. Je ovšem známa řada způsobů, kterak „ze zakázaných procesů učinit procesy dovolené“<sup>15</sup>. Jedním z nich je převedení molekuly do jejího excitovaného stavu (obr. 1).

Z obr. 1 je patrné, že hydridy vzácných plynů  $\text{HRgY}$  [ $\text{Rg}$ ] mohou být syntetizovány přímou cestou z prekurzoru  $\text{HY}[\text{Rg}]$  (tzv. přímý mechanismus) anebo nejdříve vzniklou radikálové fragmenty  $\text{H}[\text{Rg}]$  a  $\text{Y}[\text{Rg}]$ , které teprve po tepelné aktivaci matrice dají vzniknout hydridu (tzv. mechanismus zpožděný). Vzniklé hydridy ovšem samy velmi intenzivně absorbují v UV oblasti, daleko více než prekurzory. Většina molekul vzniklých přímým mechanismem je

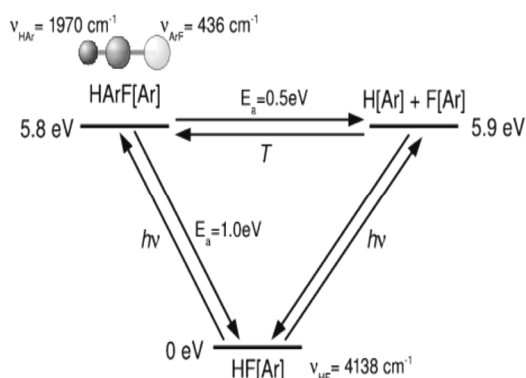
proto vzápětí rozložena. V maticích proto převládá mechanismus zpožděný. Naproti tomu, jak bude ukázáno dále, v našem experimentu v molekulových paprscích můžeme pozorovat právě molekuly  $\text{HXeY}$  vzniklé přímým mechanismem.

V minulých letech byla v maticích připravena řada sloučenin typu  $\text{HRgY}$ , v době přípravy tohoto článku jich autoři tohoto článku napočítali přes dvacet. Vznik hydridu je přitom možné iniciovat nejen fotochemicky, ale třeba také ozařováním proudem elektronů. Asi nejzajímavějším výsledkem této nové oblasti chemie vzácných plynů je příprava první a doposud jediné neutrální sloučeniny argonu: v roce 2000 byla ve skupině M. Räsänenova disociací fluorovodíku připravena molekula  $\text{HArF}$  (cit.<sup>16</sup>). Šlo nepochybně o milník v historii chemie, neboť helium a neon tak zůstaly jedinými dvěma stabilními prvky, pro které nebyla připravena ani jediná sloučenina. Připomeňme, že „svázání“ argonu do sloučeniny přišlo z nečekaného směru, sloučeniny  $\text{HRgY}$  se výrazně odlišují od dříve připravených sloučenin xenonu a kryptonu, které mají povahu solí.

Další zajímavou skupinou hydridů vzácných plynů jsou sloučeniny, ve kterých Y představuje organický radikál. Konkrétně byly syntetizovány molekuly odvozené od acetyleny, diacetyleny a kyanoacetyleny ( $\text{HXeCCH}$ ,  $\text{HXeCC}$ ,  $\text{HXeCCXeH}$ ,  $\text{HKrCCH}$ ,  $\text{HXeC}_4\text{H}$  a  $\text{HKrC}_4\text{H}$ ,  $\text{HXeC}_3\text{N}$ ,  $\text{HKrC}_3\text{N}$ )<sup>17</sup>. Několik dalších molekul, např. molekula  $\text{HXeC}_6\text{H}_5$  odvozená od benzenu, bylo navrženo, ale nebylo doposud připraveno<sup>13</sup>.

Syntetický chemik obvykle látku připraví, vyčistí a poté charakterizuje. Při syntéze v maticích vzácného plynu je situace komplikovanější: předtím, než molekulu charakterizujeme, vlastně ani nevíme, zdali jsme ji vůbec připravili. Jak tedy můžeme vědět, že v maticích vzácných plynů vznikly skutečně molekuly  $\text{HRgY}$ ? A jak poznáme, že jde skutečně o molekuly vázané chemickou vazbou a nikoliv pouze van der Waalsovské komplexy? Vhodným nástrojem jsou metody vibrační spektroskopie. Molekuly vázané van der Waalsovskými silami vibrují typicky s frekvencemi desítek až stovek  $\text{cm}^{-1}$  a charakterizují je vazebné délky zhruba okolo 4 Å, zatímco částice vázané chemickou vazbou vibrují s frekvencemi v řádu tisíců  $\text{cm}^{-1}$  a vazebné délky mají zhruba poloviční. Van der Waalsovské vibrace jsou navíc ve vibračních spektrech „špatně viditelné“. Většina molekul typu  $\text{HRgY}$  vykazuje intenzivní charakteristickou vibraci okolo 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Tato vibrace je připisována tuhému vibračnímu pohybu vazby H-Rg, také vazba Rg-Y má relativně vysokou frekvenci, stejně jako frekvence deformační vibrace. Na obr. 1 jsou znázorněny tyto vibrační módy pro molekulu  $\text{HArF}$  spolu s experimentálně zjištěnými frekvencemi<sup>18</sup>. Hodnoty vibračních frekvencí ukazují, že jde skutečně o silně vázanou strukturu a nikoliv o van der Waalsovský komplex.

Při charakterizaci málo stabilních sloučenin hraje zásadní roli teoretická chemie: Kvantová chemie totiž dokáže předpovědět vlastnosti molekul bez ohledu na to, zdali „existují“ (tj. zdali je už někdo připravil). Molekula  $\text{HArF}$  je toho dobrým příkladem, její vlastnosti byly před-



Obr. 1. Schematický náčrt vzniku molekuly HArF v argonové matici; v obrázku jsou schematicky vyznačeny jednotlivé energetické hladiny, experimentálně naměřené vlnočty vibrací vazeb v molekulách a aktivační energie  $E_A$  kanálů disociace molekuly HArF

povězeny předtím, nežli tato molekula byla připravena<sup>16</sup>. Spočítat vibrační frekvence pro tříatomovou molekulu HRgY v rámci modelu harmonického oscilátoru je s použitím některého z mnoha kvantově-chemických programů relativně přímočará úloha a dostatečně spolehlivých výsledků lze dnes dosáhnout i pro výrazně větší molekulové systémy. Při přesném porovnávání experimentu s teorií je ovšem někdy třeba jít za úroveň harmonického popisu, kupříkladu s použitím metody vibračního self-konzistentního pole (VSCF). Vypočítané vibrační frekvence jsou pro molekulu HArF ve velmi dobrém souhlasu s naměřenými hodnotami.

Víme tedy již, že sloučeniny HRgY jsou vázané chemickými vazbami a stabilní přinejmenším po dobu trvání experimentu (řádově minuty). Detailnější znalost o povaze této chemické vazby a energetice těchto sloučenin máme opět především díky kvantové chemii. Předně, jakým typem vazby jsou atomy v molekule HRgY vázány? To nám může osvětlit populační analýza, která fyzikální pojem vlnové funkce překládá do jazyka chemiků (např. do pojmu jako atomové náboje). Mullikenova populační analýza ukazuje, že na atomu vzácného plynu je lokalizován poměrně velký kladný náboj, okolo 0,8  $e$ , na fragmentu Y je pak o něco menší záporný náboj. Z pohledu rezonanční teorie je tak nejvýznamnější rezonanční struktura (HRg)<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>.

Teorie také ukazuje, že hydridy vzácných plynů jsou „stabilní“, to jest reakce



je mírně endotermická a její bariéra například pro HArF činí 0,5 eV, hydridy xenonu vykazují bariéry o několik desetin eV větší. Vůči rozkladu na halogenvodík a vzácný plyn

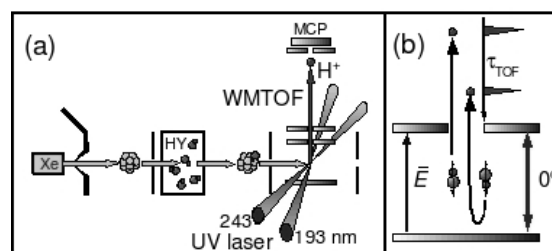


jsou ale tyto molekuly stabilní pouze v kinetickém smyslu. Pro HArF je energie této reakce  $-5,8$  eV, přičemž ale její

bariéra činí 1,0 eV. Tato bariéra je vyšší nežli energie reakce (1). Dá se proto předpokládat, že doba života hydridů vzácných plynů je primárně dána reakcí (1), kdy za vyšších teplot entropický faktor překoná endotermicitu procesu. Se znalostí hyperplochy potenciální energie pro molekulu HRgY, tj. závislosti energie molekuly na její geometrii, můžeme také vypočítat dobu života hydridů vzácných plynů. Tak pro molekulu HArF v základním stavu je tato doba odhadnutá na řádově stovky sekund při teplotě 100 K. Poznamenejme také, že v procesu rozpadu těchto molekul hraje poměrně zásadní roli kvantově-mechanické tunelování.

### 3. Syntéza v molekulových paprscích

V naší laboratoři molekulových klastřů na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského jsme schopni připravit molekuly hydridů vzácných plynů nikoliv v matici, nýbrž v plynném stavu. To je velmi důležité, neboť to ukazuje, že hydridy vzácných plynů jsou schopny samostatné existence i bez stabilizace maticí vzácných plynů. První takto připravený hydrid, HXeI, byl syntetizován v roce 2001 v laboratoři U. Bucka v experimentu s molekulovými paprsky ve vakuu<sup>18</sup>. A další molekuly vzácných plynů brzy následovaly<sup>19</sup>. Dané experimentální zařízení bylo v roce 2005 převezeno do Prahy. Tento vcelku komplikovaný experimentální systém nebyl primárně postaven pro účely syntézy molekul vzácných plynů, ale ke studiu vlivu prostředí na chemickou a fotochemickou reaktivitu. Naše zařízení je unikátní tím, že jsme schopni studovat chemické reakce v neutrálních molekulových klastrech o definované velikosti. V poslední době jsme studovali klastry HX-Rg<sub>n</sub> (cit.<sup>20–22</sup>), HX·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (cit.<sup>23</sup>) a klastry molekul pyrrolu Py<sub>n</sub> a Py<sub>m</sub>·Ar<sub>n</sub> (cit.<sup>24,25</sup>).



Obr. 2. (a) Schéma experimentálního zařízení. Klastry xenonu vytvářené supersonickou expanzí skrze trysku do vakua procházejí komůrkou naplněnou plynem HY; vznikající molekuly HY·Xe<sub>n</sub> jsou rozštěpeny UV zářením 193 nm v „time-of-flight“ spektrometru WMTOF (Wiley-McLaren time-of-flight) a disociované atomy vodíku jsou po ionizaci UV zářením 243 nm detekovány mnohakanálovým násobičem elektronů MCP (multichannel plate). Část (b) schematicky ukazuje vznik TOF spektra: pro molekuly orientované atomem vodíku směrem do detektoru jsou H-fragments detekovány přímo; fragmenty z molekul orientovaných opačně musí nejprve změnit směr svého pohybu pomocí elektrického extrakčního pole, proto dorazí do detektoru později

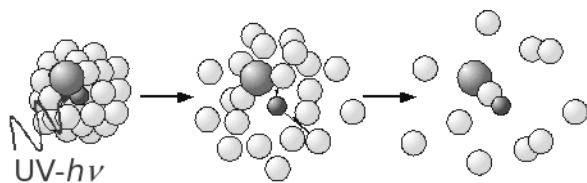
Schéma experimentu je znázorněno na obr. 2. Expanzí plynného xenonu do vakua se vytvoří paprsek shluků atomů (klastřů) vzácných plynů  $Rg_n$ . Střední velikost  $n$  těchto agregátů je typicky 100–1000. Vzniklé klastry vzácných plynů (v našem případě xenonové) necháme procházet komůrkou naplněnou plynem reaktantu HY o velmi nízkém tlaku. Na xenonový klastr se za těchto podmínek “nalepí” v průměru jedna molekula HY.

Xenonový klastr plní vlastně funkci jakési letící nanomatrice či létajícího nanoreaktoru ve vakuu. Samotnou reakci spustíme ozářením laserovým pulzem v UV oblasti. Po absorpci fotonu se molekula HY rozpadá na H a Y a reakcí těchto fragmentů s xenonem následně vzniká molekula HXeY (obr. 3). Přebytké xenonové atomy odlétají a celý klastr se tak chladí. Na závěr nám tak zůstane osamocená molekula HXeY zchlazená do nejnižšího energetického stavu<sup>26</sup>.

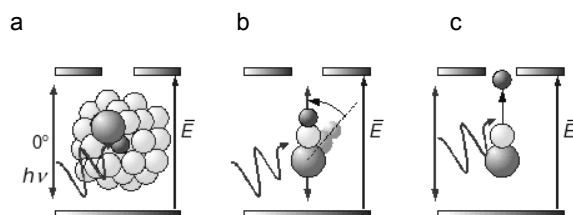
V tuto chvíli je molekula připravena a je třeba najít způsob, jak ji pozorovat. V našem experimentu molekulu HXeY nejprve zorientujeme, a to tak, že míří vodíkem směrem do detektoru. V následujícím kroku zorientovanou molekulu HXeY dalším fotonem rozbijeme, přičemž vznikající atom vodíku doletí do detektoru.

Jak ale molekulu HXeY zorientovat? Provádíme to opět pomocí laserového pulzu: použitý pulz je totiž polarizován v určitém směru a intenzita jeho elektrického pole je značná. Toto elektrické pole je ale oscilující, takže molekulu pouze vyrovnává podél určité osy, ale neurčí směr, kterým molekula směřuje. K orientaci molekuly musíme proto přidat další slabší elektrické pole. Takto lze zorientovat pouze molekulu, která má velmi rozdílnou polarizovatelnost v různých směrech. Trik naší metody spočívá v tom, že z celé řady přítomných molekulových species vyhovuje této podmínce pouze molekula HXeY.

V posledním kroku je vazba H-Xe v orientované molekule HXeY rozdisociována UV laserem a vzniklý vodíkový fragment je ionizován (opět pomocí našeho laseru). Proton  $H^+$  je poté detegován hmotnostním spektrometrem (TOF – time-of-flight). Pečlivou analýzou vzniklých spekter jsme schopni nejen určit, že v systému je přítomna orientovaná molekula HXeY, ale také dostaneme cenné informace o energetice této molekuly a mechanismu její fotodisociace. Tyto údaje můžeme přímo srovnávat s teoretickými výpočty.



Obr. 3. Tvorba HRgY v klastru vzácného plynu ve třech stádiích: disociace molekuly HY pomocí UV záření, postupný rozpad klastru Rg, tvorba molekuly HRgY



Obr. 4. Orientace molekuly HRgY v experimentu: a) tvorba molekuly na klastru; b) vyrovnání molekuly podél silného střídavého elektrického pole laseru a orientace molekuly atomem vodíku do detektoru ve slabém extrakčním poli spektrometru (stínováním je znázorněn kyvadlový pohyb); c) fotodisociace molekuly a extrakce vodíkového atomu do detektoru

Zdůrazněme, že všechny výše popsané procesy proběhnou v rámci jednoho laserového pulzu (cca 20 ns). Tentýž laserový pulz tedy slouží: (1) k fotolýze molekuly HY na  $Xe_n$  klastru, (2) k orientaci vzniklé molekuly HXeY, (3) k disociaci molekuly HXeY a (4) k ionizaci H-fragmentů (obr. 4).

#### 4. Příklad: Organoxenonová chemie

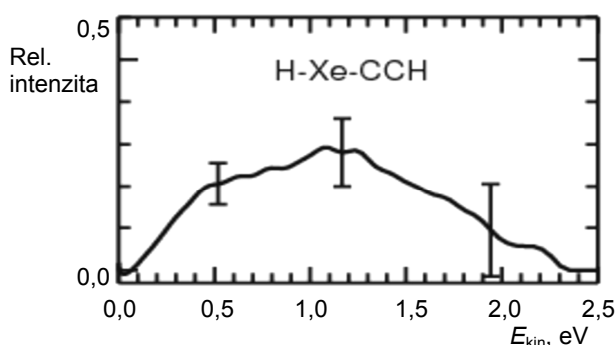
Hydridy xenonu HRgY s organickým radikálem vystupujícím coby Y byly předpovězeny teoreticky Lundellem<sup>27</sup>. První byla takto připravena molekula HXeCCH fotodisociací molekuly acetyleny v xenonových maticích<sup>28</sup>. Zároveň byla tato molekula připravena také bombardováním xenon-acetylenových klastřů proudem elektronů<sup>29</sup>. Mezi produkty výše uvedených procesů byly identifikovány také HXeCCXeCCH a radikál HXeCC. Molekulu HXeCCH se podařilo připravit také v argonových a kryptonových maticích<sup>30</sup>. To ukazuje, že tato molekula může existovat i bez stabilizace do jisté míry výjimečným prostředím xenonových krystalů. V naší laboratoři se pak nedávno podařilo tuto sloučeninu připravit také v plynné fázi postupem popsáním v předchozím oddíle<sup>31</sup>.

##### Vznik molekuly HXeCCH

Foton o vlnové délce 193 nm, který je pohlcen molekulou acetyleny na klastru, má dostatečnou energii nejen k disociaci vazby C-H, ale také umožní vznik molekuly HXeCCH, ačkoliv proces její tvorby je endotermický ( $\Delta E = 4,87$  eV). HXeCCH je stabilní species. Vůči disociaci na acetylen a xenon ji chrání bariéra 1,95 eV, rozpad na H, Xe a radikál CCH je doprovázen nárůstem energie o 1,40 eV. Geometrie molekuly HXeCCH je velmi blízká geometrii acetyleny – jde o lineární molekulu, s délkami vazeb Xe-C a Xe-H 2,38 a 1,82 Å. Z vypočtených nábojů vyplývá, že nejvýznamnější rezonanční strukturou bude  $(HXe)^+(CCH)^-$ .

##### Orientace molekuly

Kromě molekuly HXeCCH mohou v reakční soustavě vzniknout i jiné částice, např. H, HCC, HCC...Xe,

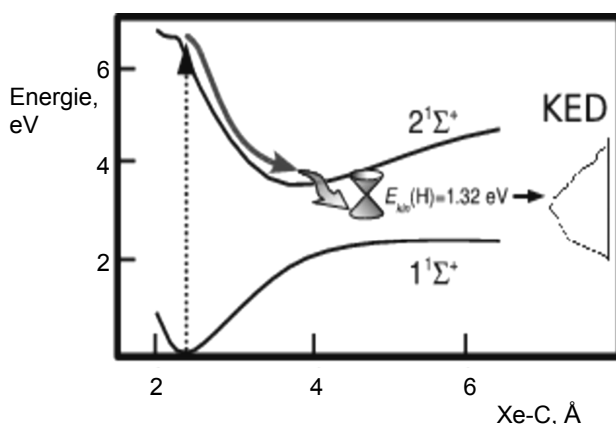


Obr. 5. Spektrum kinetické energie (KDE, kinetic energy distribution) molekuly HXeCCH

HCCH...Xe, HXeH, HXeCCXeH. Aby ale molekula mohla být orientována, musí mít nenulový dipólový moment a dostatečně velký rozdíl hodnot anizotropie podél jednotlivých os. Naše výpočty ukazují, že ze všech přítomných molekul má tyto vlastnosti v dostatečné míře pouze HXeCCH. Po vzniku chemické vazby Xe-C mohou totiž elektrony volně proudit podél molekulové osy, zatímco v rámci van der Waalsovské vazby takový tok umožněn není. To mimo jiné potvrzuje, že se xenon podílí na vzniku skutečné chemické vazby.

#### Fotodisociace a detekce HXeCCH

Molekula HXeCCH velmi ochotně absorbuje fotony v oblasti 193 nm. Po absorpci fotonu se rozpadá a jak jsme popsali v oddíle 3, v našem experimentu měříme rozdělení kinetické energie vzniklých vodíkových atomů (obr. 5).



Obr. 6. Schematické shrnutí výpočtů potenciálové hyperplochy pro molekulu HXeCCH, předpokládaný směr fotodisociace je naznačen šipkami. Po excitaci UV zářením do vyššího elektronového stavu se nejprve prodlužuje vazba Xe-C (osa x) a teprve poté dochází k nežádivému přechodu do nižšího elektronového stavu a disociaci vodíku. Tento reakční mechanismus se odráží v experimentálně naměřeném KDE spektru vodíkových atomů (pravá část obrázku)

Nejvíce vodíků se uvolňuje s energií kolem 1,2 eV. Pokud by se ovšem veškerá absorbovaná energie přenesla do kinetické energie vodíku, měli bychom pozorovat především vodíky s energií přes 4 eV. Kvantově-chemické výpočty ukazují, že primárním procesem po absorpci je prodlužování vazby Xe-C, teprve poté dochází k disociaci vodíku (obr. 6). Pro energii takto uvolněnou při fotodisociaci HXeCCH do kinetické energie atomu vodíku získáme hodnotu 1,3 eV, velmi blízkou experimentálně naměřené hodnotě.

Fotodisociační experiment jsme prováděli také s klastru argonu namísto klastrů xenonových. V tomto případě jsme ovšem nezaznamenali přítomnost molekuly HARCCCH. Dle našich výpočtů totiž takováto molekula není vůbec stabilní a navíc by nebylo možné HARCCCH zorientovat našim laserovým paprskem.

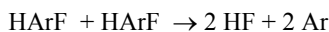
## 5. Pár poznámek na závěr

Zhruba od poloviny 90. let můžeme mluvit o renesanci chemie vzácných plynů. Předně na bázi hydridů byly popsány nové typy vazeb, konkrétně Xe-H, Xe-S, Xe-Br, Xe-I, Kr-H, Kr-C a Kr-Cl. Ještě důležitějším výsledkem byl popis vazeb Ar-F a Ar-H v první neutrální sloučenině argonu, HARF. Hydridy HRGy jsou ovšem pouze jedním z výhonků tohoto obnoveného zájmu, z ostatních určitě stojí za zmínku alespoň stabilní sloučeniny xenonu se zlatem jako kupříkladu  $(\text{AuXe}_4^{2+})(\text{SbF}_{11}^-)_2$  (cit.<sup>32</sup>). Tato syntéza představuje další milník, neboť došlo k chemické vazbě mezi vzácným plynem a ušlechtilých kovem („noble gas – noble metal“); atomy obou prvků byly přítomny po celou historii chemie považovány za archetyp nereaktivity. Tuto sloučeninu je navíc možné připravit v makroskopickém množství. Pěkný přehled stavu horlivě bující chemie vzácných plynů k roku 2007 lze nalézt např. v citované práci<sup>11</sup>.

Zásadní otázkou je, zdali sloučeniny typu HRGy představují schůdnou syntetickou cestu i pro sloučeniny lehčích vzácných plynů. Přes značné úsilí se dosud nepodařilo připravit jinou sloučeninu argonu než již zmíněnou HARF. Objevilo se také několik komplexů argonu, jako např. ArBeO, jehož vazebná energie je pouze 0,3 eV, jde tedy spíše o mimořádně silný van der Waalsovský komplex; podobně lze nahlížet na komplexy typu ArW(CO)<sub>5</sub>. V případě ArAgX či ArCuX (X = F, Cl, Br) již možná jde o „pocitivou“ chemickou vazbu. Nalezení dalších sloučenin argonu stále představuje výzvu představitelů teoretiků i experimentátorů. To platí ještě silněji v souvislosti se sloučeninami neonu či helia, tedy posledních dvou „nepokořených“ stabilních prvků periodické soustavy. Oba prvky mají mimořádně vysoký ionizační potenciál (24,6 eV pro He a 21,6 eV pro Ne) a mimořádně nízkou polarizovatelnost. Zjevnými kandidáty ke svázání helia a neonu jsou hydridy HHeF a HNeF. Výpočty ukazují, že struktura HHeF je kineticky stabilní, tj. disociace na H+He+F je endotermický proces a disociace na HF+He je provázána energetickou bariérou. Tyto bariéry jsou ale

velmi nízké (0,22 eV pro reakci (1) a 0,45 eV pro reakci (2)) a dva ze tří atomů HHeF jsou velmi neposedné díky kvantové delokalizaci, tj. může docházet k vytunelování atomů ven z molekuly<sup>33</sup>. Vypočtená doba života této sloučeniny je proto menší než 1 ps. I to by mohlo stačit k identifikaci této molekuly v experimentu provedeným s femtosekundovým laserovým pulzem. Jinou možností je „uvěznit“ molekulu HHeF v matici o vysokém tlaku, bariéry vůči disociaci se tak výrazně zvýší. Molekula HNeF překvapivě vůbec nepředstavuje, alespoň na základě současných výpočtů, stabilní strukturu<sup>34</sup>. Rovnováha mezi různými silami je ovšem pro tyto sloučeniny natolik křehká, že verdikt nelze považovat za konečný.

Hydridy vzácných plynů trpí z pohledu syntetika jednou základní nevýhodou: jsou pouze metastabilní, nelze je připravit v makroskopickém množství. Důvod není jenom technický, ale u mnoha hydridů i principiální. Při interakci dvou molekul kupř. HArF dojde k rozkladu



za uvolnění energie 11,6 eV (cit.<sup>13</sup>). Na druhou stranu, Lundell a spol. předpověděli<sup>35</sup> stabilitu klastrů  $(\text{HXeH})_n$  a Sheng a spol. předpověděli<sup>36</sup> stabilitu klastrů organoxenonových sloučenin  $(\text{HXeCCH})_n$ , zároveň navrhli strukturu krystalické fáze pro tyto sloučeniny. U těchto sloučenin je tedy naděje na jejich izolaci z nízkoteplotních matic. Krystaly hydridů vzácných plynů by poté mohly představovat zajímavou vysokoenergetickou sloučeninu.

Zatímco příprava krystalických hydridů představuje mimořádně náročný technický úkol, lze již nyní studovat van der Waalsovské interakce těchto hydridů s jinými molekulami. Hydridy vzácných plynů jsou vázány vazbou s výrazně iontovou povahou a dá se proto očekávat relativně silná van der Waalsovská interakce těchto molekul s ostatními částicemi. Experimentálně byly charakterizovány van der Waalsovské komplexy  $\text{HXeOH}\dots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$ ,  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$ ,  $\text{HKrF}\dots\text{N}_2$ ,  $\text{HXeCCH}\dots\text{CO}_2$  (cit.<sup>37</sup>). Většina těchto komplexů se vyznačuje posunem vibrační frekvence H-Rg vazby k větším hodnotám (modrý posun), ovšem existují i výjimky. Komplexace hydridů vzácných plynů může být zajímavá také pro přípravu sloučeniny HHeF (cit.<sup>38</sup>), výpočty naznačují, že několik atomů xenonu je schopno stabilizovat tuto metastabilní sloučeninu a zabránit tak její disociaci na atomy.

*Spolupráce mezi experimentálním a teoretickým pracovištěm je umožněna díky podpoře v rámci projektu „Nanotechnologie pro společnost“ KAN 400400651. M.F. dále děkuje Grantové agentuře České republiky za podporu v rámci projektu č. 203/06/1290 a P.S. též agentuře za postdoktorandský grant 203/07/P449.*

## LITERATURA

- Gordin M. D.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 2758 (2007).
- Matzner J.: *Počátky lučby nerostné*. Česká grafická unie, Praha 1930.
- Manley J. J.: *Nature* 115, 337 (1925).
- Pauling L.: *J. Chem. Phys.* 1, 56 (1933).
- Laszlo P., Schrobilgen G. J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 27, 479 (1988).
- von Antropoff A.: *Z. Angew. Chem.* 37, 217 (1924).
- Pauling L.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1895 (1933).
- Yost D. M., Kaye A. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3890 (1933).
- Bartlett N.: *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.
- Hoppe R., Dähne W., Rödder K. M., Mattauch H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 74, 903 (1962).
- Grochala W.: *Chem. Soc. Rev.* 36, 1632 (2007).
- Frenking G., Koch W., Deakyne C. A., Liebman J. F., Bartlett N.: *J. Am. Chem. Soc.* 111, 31 (1989).
- Gerber R. B.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55, 55 (2004).
- Pettersson M., Lundell J., Räsänen M.: *J. Chem. Phys.* 102, 6423 (1995).
- Zahradník R.: *Chem. Listy* 76, 1009 (1982).
- Khriachtchev L., Pettersson M., Runeberg N., Lundell J., Räsänen M.: *Nature* 406, 874 (2000).
- Khriachtchev L., Lignell A., Tanskanen H., Lundell J., Kiljunen H., Räsänen M.: *J. Phys. Chem., A* 110, 11876 (2006).
- Baumfalk R., Nahler N. H., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 114, 4755 (2001).
- Buck U., Fárník M.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 25, 583 (2006).
- Slaviček P., Jungwirth P., Lewerenz M., Nahler N. H., Fárník M., Buck U.: *J. Phys. Chem., A* 107, 7743 (2003).
- Slaviček P., Jungwirth P., Lewerenz M., Nahler N. H., Fárník M., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 120, 4498 (2004).
- Fárník M., Nahler N. H., Buck U., Slaviček P., Jungwirth P.: *Chem. Phys.* 315, 161 (2005).
- Poterya V., Fárník M., Slaviček P., Buck U., Kresin V. V.: *J. Chem. Phys.* 126, 071101 (2006).
- Profant V., Poterya V., Fárník M., Slaviček P., Buck U.: *J. Phys. Chem., A* 111, 12477 (2007).
- Poterya V., Profant V., Fárník M., Slaviček P., Buck U.: *J. Chem. Phys.* 127, 064307 (2007).
- Friedrich B.: *Chem. Listy* 100, 256 (2006).
- Lundell J., Cohen A., Gerber R. B.: *J. Phys. Chem., A* 106, 11950 (2002).
- Khriachtchev L., Tanskanen H., Lundell J., Pettersson M., Kiljunen H., Räsänen M.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4696 (2003).
- Feldman V. I., Sukhov F. F., Orlov A. Yu., Tyulpina, I. V.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 4698 (2003).
- Tanskanen H., Khriachtchev L., Lundell J., Räsänen M.: *J. Chem. Phys.* 125, 074501 (2006).
- Poterya V., Votava O., Fárník M., Ončák M., Slaviček P., Buck U., Friedrich B.: *J. Chem. Phys.* 128, 104313 (2008).
- Seidel S., Seppelt K.: *Science* 290, 117 (2000).
- Takayanagi T., Wada A.: *Chem. Phys. Lett.* 352, 91 (2002).
- Lundell J., Chaban G. M., Gerber R. B.: *Chem. Phys. Lett.* 331, 308 (2000).

35. Lundell J., Berski S., Latajka Z.: *Chem. Phys. Lett.* 371, 295 (2003).
36. Sheng L., Gerber R. B.: *J. Chem. Phys.* 126, 021108 (2007).
37. Tanskanen H., Johansson S., Lignell A., Khriachtchev L., Räsänen M.: *J. Chem. Phys.* 127, 154313 (2007).
38. Lignell A., Khriachtchev L., Räsänen M., Pettersson M.: *Chem. Phys. Lett.* 390, 256 (2004).

**P. Slaviček<sup>a,b</sup>, M. Ončák<sup>a,b</sup>, V. Poterya<sup>b</sup>, and M. Fárník<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*, <sup>b</sup>*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Synthesis in Flying Nanoreactors: Noble Gas Hydrides**

Current development in chemistry of noble-gas compounds, in particular hydrides, is briefly reviewed. Research in this field led to the first argon compound HArF and to formation of several new types of bonds (Xe-H, Xe-S, Xe-Br, Xe-I, Kr-H, Kr-C, Kr-Cl). The hydrides were originally synthesized in the noble-gas matrices. Recently, they have been also prepared in the gas phase in our laboratory, which points to their inherent stability. Fundamental aspects of structure and stability of noble-gas hydrides are discussed with special attention to the preparation and properties of HXeCCH as a case-study molecule. The principles of the state-of-the-art molecular beams used to synthesize this molecule are outlined. Quantum chemical calculations are demonstrated to be a valuable tool in interpretation of experimental findings.