01

# Исследование адсорбции азидоводородной кислоты и ее взаимодействия с адсорбированным диметилпиридином на аэросиле методом инфракрасной спектроскопии

© О.С. Песцов, Т.Р. Аминев, К.А. Барахоева, Е.А. Сатикова, А.А. Цыганенко¶

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

¶e-mail: a.tsyganenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.12.2024 г.
В окончательной редакции 24.04.2025 г.
Принята к публикации 28.04.2025 г.

Методом инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии в интервале температур от $-196\,^\circ$C до $+20\,^\circ$C исследованы спектры азидоводородной кислоты $HN_3$, адсорбированной на поверхности аэросила $SiO_2$. Изучено влияние совместно адсорбированных молекул 2,6-диметилпиридина $C_7H_9N$ и диоксида серы $SO_2$, а также резонансного лазерного ИК излучения с частотой валентного колебания молекулы на реакцию протонирования адсорбированного 2,6-диметилпиридина.

**Ключевые слова:** адсорбция, аэросил, азидоводородная кислота $HN_3$, ИК спектроскопия, резонансное ИК возбуждение, азотистоводородная кислота, азидоводород.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60912.7517-25

## Введение

Идея использования резонансного лазерного возбуждения для избирательного инициирования различных процессов в молекулярных системах давно привлекала внимание специалистов [1]. В отличие от газовой фазы, где энергия активации гомогенных химических реакций, как правило, превышает энергию квантов инфракрасного (ИК) излучения, а ангармоничность препятствует резонансному возбуждению молекул до высоких энергий при многофотонном возбуждении, гетерогенные системы представляются более перспективными для осуществления подобных процессов [2]. Действительно, твердое тело, выступая в роли катализатора, понижает энергию активации химических реакций по отношению к гомогенным системам, а часто наблюдаемое уменьшение ангармоничности вместе с уширением полос поглощения увеличивает вероятность многофотонного возбуждения. Анализ факторов, препятствующих реализации селективного инициирования целенаправленных изменений в слое адсорбированных молекул [3], позволил сформулировать ряд требований к исследуемым системам, среди которых одним из важнейших является необратимость происходящих изменений. Этому требованию удовлетворяют реакции адсорбированных нестабильных молекул, таких как озон, попытка селективного разложения или озонолиза с участием определенных изотопных модификаций которого была недавно предпринята авторами настоящей работы [4]. Несмотря на успешное обнаружение перераспределения интенсивностей полос поглощения адсорбированных молекул разного изотопного состава, вызываемого резонансным возбуждением определенных изотопных модификаций, следует признать, что выбор озона является далеко не оптимальным для достижения поставленной задачи. Действительно, полоса поглощения составного колебания $\nu_1 + \nu_3$, на частоте которого осуществлялось возбуждение, имеет низкую интенсивность, и количество поглощаемой энергии излучения оказывается весьма малым. Вместе с тем частоты составляющих колебаний $\nu_1$ и $\nu_3$ близки к частотам фононов решетки оксида, что обусловливает высокую вероятность передачи энергии решетке, а высокая интенсивность полос этих колебаний не только еще более увеличивает эту вероятность, но и способствует процессу обмена энергией между адсорбированными молекулами разного изотопного состава.

Привлекательным представляется выбор молекулы с достаточно высокой частотой основного колебательного перехода, при этом не вполне устойчивой. Одной из таких молекул является азидоводородная кислота $HN_3$, которая успешно используется для нитридирования поверхности полупроводников и металлов, таких как монокристаллический кремний [5,6], GaAs [7], Ge (100) [8], Al(111) [9], Ga [10].

Азидоводородная кислота обладает определенными преимуществами по сравнению с озоном для экспериментов с поверхностными процессами, вызываемыми резонансным лазерным возбуждением. Она обладает сильными полосами фундаментальных колебаний в сравнительно высокочастотной области около 3300 и 2150 $\mathrm{cm}^{-1}$, что достаточно далеко от колебаний решетки большинства адсорбентов. Таким образом, доля поглощенного света оказывается больше, а диссипация энергии колебания путем ее размена на колебания решетки происходит менее эффективно по сравнению с молекулой $O_3$. Обмен энергией колебательного воз-

буждения в слое адсорбированных молекул происходит за счет резонансного диполь-дипольного взаимодействия на частотах колебаний наиболее интенсивных в спектрах поглощения [11]. Если при сходных значениях покрытия поверхности эффективность такого обмена для озона и $HN_3$ сопоставима, то для последней ее можно значительно понизить, уменьшая заполнение поверхности без существенного ослабления доли поглощаемого излучения.

Инфракрасные спектры $HN_3$ исследовались неоднократно, начиная с первых работ по спектрам в газовой фазе [12], а позднее — в азотной матрице [13,14]. Зависимость спектров от концентрации кислоты в матрице позволила отличить полосы мономера и водородно связанного димера $HN_3$ [13]. Было изучено влияние дейтерирования и изотопного замещения по азоту на спектр матриц и определены сдвиги частот при замещении разных атомов азота в молекуле кислоты [14]. Исследование спектра ее аммониевой соли $NH_4N_3$ показало, что азид аммония существует в виде фрагментов $NH_4^+$ и $N_3^-$, связанных между собой водородной связью [15]. Частоты валентных колебаний иона $N_3^-$ оказались равными 2077 и 1346 $cm^{-1}$.

Было изучено воздействие ультрафиолетового (УФ) облучения на молекулы $HN_3$ в инертных матрицах [16] и $CO_2$ [17]. Показано, что многофотонное возбуждение ИК лазером приводит к диссоциации с образованием радикалов [18]. Облучение на частотах обертонов колебания N-H в газовой фазе также может вызывать диссоциацию молекул с образованием радикалов NH и $N_2$ [19].

Данные по спектрам адсорбированной $HN_3$ крайне ограничены. Thoms, Russell [20] с помощью метода HREELS изучали систему $HN_3$/C(100)(алмаз). На поверхности гидратированного алмаза при $-173\,^\circ$C кислота адсорбировалась молекулярно (характерные полосы 2150, 1180 $cm^{-1}$) и десорбировалась без реакции при температуре ниже $0\,^\circ$C. При $-173\,^\circ$C на дегидратированной поверхности кислота адсорбировалась с протеканием процесса диссоциации по каналу $N_3^- + H^+$ (характерная полоса 2100 $cm^{-1}$). С помощью ИК фурье-спектроскопии поверхности монокристалла NaCl Heidberg [21] показал, что азидоводородная кислота разлагалась под действием УФ облучения с образованием азида аммония ($NH_4^+N_3^-$). В работе [22] Carlo et al. изучили адсорбцию $HN_3$ на поликристаллическом золоте и аморфном льду в зависимости от воздействия температуры и рентгеновского облучения с использованием методов RAIRS и XPS. При адсорбции $HN_3$/Au первоначально наблюдались полосы 2153, 3098 $cm^{-1}$. Отжиг $HN_3$, адсорбированной на Au, приводил к преимущественно молекулярной десорбции $HN_3$ , тогда как в системе $HN_3$/лед, где после десорбции наблюдались полосы 2043, 2170 $cm^{-1}$, отжиг поверхности сопровождался появлением полос 3143, 3029 и 2855, 2054 $cm^{-1}$. Авторы отнесли наблюдаемые полосы к образовавшемуся новому соединению $NH_4^+N_3^-$. В работе [23] изучалась система $HN_3/TiO_2$ (пленка из наночастиц) с помощью метода FTIR. В экспериментах было изучено влияние дозировки $HN_3$, времени УФ облучения и температуры поверхностного отжига. Кроме того, были проведены модельные квантово-химические расчеты кластера $TiO_2$ с адсорбированной молекулой, включающие информацию об оптимизированных геометрических структурах, энергиях адсорбции и частотах колебаний адсорбированной кислоты.

В настоящей работе мы исследовали методом низкотемпературной ИК спектроскопии адсорбцию $HN_3$ на аэросиле $SiO_2$, на поверхности которого катионные центры отсутствуют и центрами адсорбции являются силанольные группы, сдвиг частоты которых при адсорбции можно рассматривать как меру основности молекул адсорбата. Проявлением их кислотных свойств может быть усиление водородной связи с предварительно адсорбированными молекулами основания, такими, как 2,6-диметилпиридин (ДМП), в результате взаимодействия молекул кислоты с кислородом силанольной группы [24]. Так, $CO_2$ вызывает небольшое дополнительное понижение частоты возмущенных H-связью OH-групп, тогда как добавление $SO_2$ приводит к переносу протона гидроксильной группы на молекулу основания, обнаруживая тем самым эффект индуцированной бренстедовской кислотности [25]. Диметилпиридин является наиболее удобным основанием для изучения этого явления, поскольку колебания его ароматического кольца $\nu_{8a}$ и $\nu_{8b}$ весьма чувствительны к взаимодействию с различными центрами поверхности [26]. Если в спектре жидкости они наблюдаются при 1594 и 1580 $cm^{-1}$, то образование H-связи с силанольными группами смещает их к 1606 и 1585 $cm^{-1}$, а перенос протона на молекулу ДМП вызывает их сдвиг за пределы области поглощения нейтральной молекулы до 1655 и 1629 $cm^{-1}$ соответственно. Это позволяет использовать адсорбцию $HN_3$ на образце с предварительно адсорбированным ДМП для оценки кислотных свойств азидоводородной кислоты и исследовать возможность ускорения процесса протонирования ДМП воздействием резонансного возбуждения колебаний адсорбированных молекулы $HN_3$. Можно было ожидать, что возбуждение высоких колебательных состояний приведет к диссоциации части молекул, и были предприняты опыты по воздействию ИК возбуждения на молекулы $HN_3$ в отсутствие других адсорбированных молекул.

## Методика эксперимента

Для исследования спектров адсорбированной азидоводородной кислоты была использована низкотемпературная кювета [27], позволяющая проводить термовакуумную обработку образцов при температуре до $900\,^\circ$C и регистрировать спектры при $-196\,^\circ$C в присутствии газа без нарушения термоизоляции. Спектры регистрировали с использованием ИК фурье-спектрометра Nicolet 710 с охлаждаемым МСТ-детектором, а в опытах с ИК

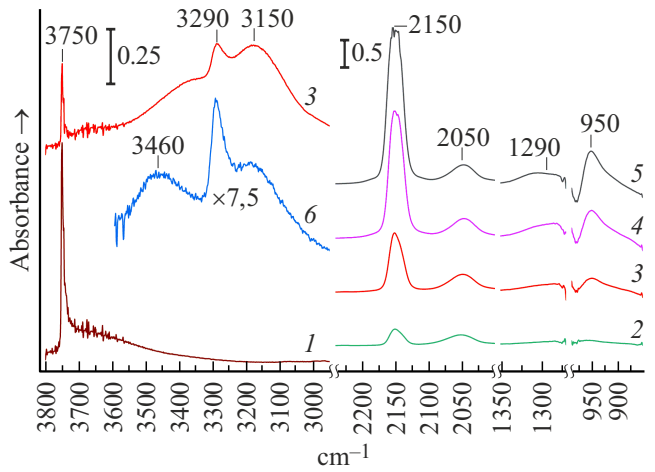



**Рис. 1.** Инфракрасный спектр $SiO_2$ (аэросил) после термовакуумирования при 500 °C и охлаждения до −196 °C (*1*), по мере адсорбции $HN_3$ при −86 – −82 °C (*2–4*), охлаждения до −196 °C (*5*) и после адсорбции $HN_3$ при −85 °C на образце, вакуумированном при 700 °C (*6*). Из спектров в области 2200–900 $cm^{-1}$ поглощение исходного образца (кривая *1*) вычтено.

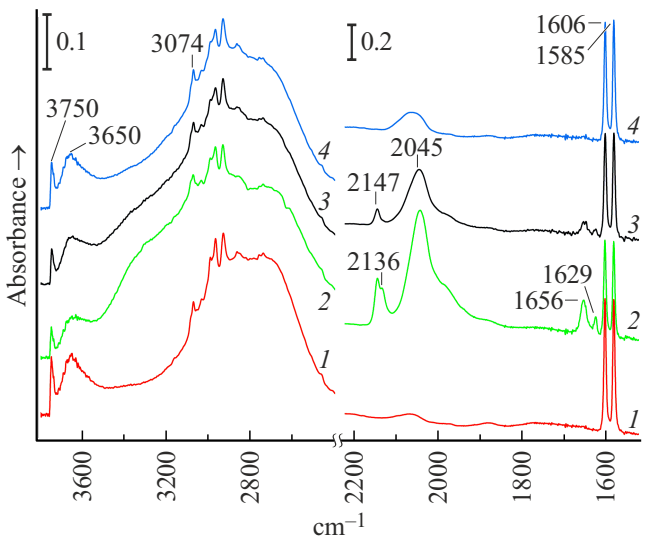



**Рис. 2.** Инфракрасный спектр $SiO_2$ (аэросил) после вакуумирования при 500 °C и адсорбции ДМП (*1*), добавления $HN_3$ при −80 °C (*2*) и после кратковременного нагрева до ∼ −50 °C (*3*) и ∼ 0 °C (*4*). Спектры записаны при −196 °C. Из спектров в области 2200–1500 $cm^{-1}$ поглощение исходного образца до адсорбции вычтено.

облучением — с помощью спектрометра IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония), в котором в корпусе имеется отверстие для входа луча. Для облучения образцов использовался ИК лазер MIRcat Tunable Mid-IR External Cavity Laser System (Daylight Solution, США). В лазер встроены два модуля, позволяющие перестраивать частоту излучения в пределах от 1990 до 2330 $cm^{-1}$. Лазер использовали в импульсном режиме с частотой импульсов 1 MHz при длительности импульса 100 ns. Средняя мощность лазера составляла около 45 mW. Давление измеряли с помощью абсолютных мембранно-емкостных датчиков Barocel (Edwards, Великобритания) с пределами измерения 0.1–1000 и 0.001–10 Torr.

В работе исследовался аэросил A-300 с удельной поверхностью 280 $m^2/g$. Образцы прессовали в таблетки „толщиной“ около 20 $mg/cm^2$, вставляли в держатель из нержавеющей стали и подвергали термовакуумной обработке при 500 или 700 °C. Азидоводородную кислоту получали реакцией нитрида натрия с 70%-серной кислотой в вакуумируемой стеклянной установке, куда заранее помещали несколько миллиграмм азида натрия, который без нарушения вакуума приводили в контакт с каплей серной кислоты. Выделяющийся газ вымораживали жидким азотом и очищали откачкой фракций, летучих при температуре ниже −120 °C ($N_2$, $CO_2$, $N_2O$).

## Результаты

Изменения, наблюдаемые в спектре аэросила после адсорбции $HN_3$, показаны на рис. 1. В спектре исходного образца после термовакуумной обработки присутствует полоса невозмущенных силанольных групп при 3750 $cm^{-1}$. После добавления $HN_3$ при −80 °C ее интенсивность несколько снижается и возникает ряд новых полос при 3290, 2150 и 2050 $cm^{-1}$, а также две широкие полосы при 3460 и 3175 $cm^{-1}$, максимум последней с понижением температуры смещается в сторону низких частот, достигая 3150 $cm^{-1}$ при −196 °C. Следует отметить, что относительная интенсивность этих полос зависит от температуры предварительной обработки образца. В спектре образца, вакуумированного при 500 °C, полоса 3460 $cm^{-1}$ теряется на склоне более низкочастотной полосы, однако она более интенсивна после предварительной обработки образца при 700 °C (кривая *6*). По мере увеличения количества адсорбата интенсивность перечисленных полос повышается одновременно с ростом двух слабых полос при 1290 и 950 $cm^{-1}$ на краях области собственного поглощения адсорбента. В отличие от остальных полос рост интенсивности пика при 2050 $cm^{-1}$ вскоре прекращается, не обнаруживая корреляции с интенсивностью других полос. В обертонной области удается наблюдать весьма слабую полосу при 4272 $cm^{-1}$, интенсивность которой составляет около 1.2 % от интенсивности полосы 2150 $cm^{-1}$. Десорбция $HN_3$ при постепенном повышении температуры образца до комнатной приводит к удалению всех полос и восстановлению исходного спектра образца, не обнаруживая заметных различий в стабильности соответствующих поверхностных соединений.

В согласии с результатами работы [25] в спектре ДМП, адсорбированного на аэросиле (рис. 2), присутствуют полосы при 1606 и 1585 $cm^{-1}$, принадлежащие колебаниям ароматического кольца молекул, связанных

водородной связью с силанольными группами, полоса которых при 3750 $cm^{-1}$ исчезает, а вместо нее появляется широкая полоса с максимумом около 2950 $cm^{-1}$. При избытке ДМП можно видеть также полосу слабо связанных молекул при 1595 $cm^{-1}$, которая исчезает после удаления паров адсорбата кратковременной откачкой. После напуска $HN_3$ при −90 – −80 °C интенсивность полос ДМП постепенно уменьшается и растут полосы при 1656, 1629 $cm^{-1}$, интенсивная полоса при 2045 $cm^{-1}$ и полоса с максимумом при 2136 $cm^{-1}$ с плечом при 2147 $cm^{-1}$. По мере роста группы новых полос интенсивность плеча 2147 $cm^{-1}$ возрастает, тогда как полоса при 2136 $cm^{-1}$ становится менее интенсивной.

Охлаждение образца до −196 °C прекращает наблюдаемые изменения в спектре, при этом полосы 1606 и 1585 $cm^{-1}$ остаются достаточно интенсивными, несмотря на присутствие на поверхности молекулярно адсорбированной $HN_3$ с полосой поглощения около 2150 $cm^{-1}$.

Десорбция путем поднятия образца в зону с последовательно повышающейся температурой приводит к поочередному исчезновению полос поглощения при 2136 $cm^{-1}$, затем уходят полосы при 2147, 1656, 1629 $cm^{-1}$ при одновременном уменьшении интенсивности полосы 2045 $cm^{-1}$, остатки которой удаляются откачкой при комнатной температуре вместе с адсорбированным ДМП.

Кислотные свойства молекулы $HN_3$ не исключают ее протоноакцепторной способности, проявлением которой может быть значительное понижение частоты OH-групп при адсорбции этих молекул, подобное наблюдаемому на рис. 1. Если силанольная группа образует с молекулой-акцептором протона H-связь, то совместная адсорбция более сильной кислоты приведет к упрочению этой связи, проявляющемуся в увеличении сдвига частоты колебания O-H или даже к переносу протона на молекулу $HN_3$, подобно тому как добавление $HN_3$приводит к протонированию ДМП [24]. Для проверки этого был проведен опыт по влиянию $SO_2$ на спектр предварительно адсорбированной $HN_3$.

Спектр образца, термовакуумированного при 700 °C, после адсорбции $HN_3$ не отличался от показанного на рис. 1 (кривая *6*). Добавление $SO_2$ при −100 °C не приводит к значительным изменениям в спектре. Возникают новые полосы возмущенных OH-групп при 3660 $cm^{-1}$ и адсорбированного $SO_2$ при 1343 $cm^{-1}$ и слабая при 2480 $cm^{-1}$. Интенсивная полоса адсорбированной $HN_3$ смещается от 2150 $cm^{-1}$ на 2 $cm^{-1}$ в сторону высоких частот, а более слабая полоса от 2050 $cm^{-1}$ сдвигается к 2077 $cm^{-1}$ и постепенно ослабевает почти до исчезновения одновременно с ростом плеча при 2184 $cm^{-1}$. Максимум полосы 3460 $cm^{-1}$ при этом смещается к 3410 $cm^{-1}$.

Попытка воздействовать лазерным излучением с частотой в полосе поглощения адсорбированных молекул $HN_3$ при −196 °C не привела к сколь-нибудь заметным изменениям в спектре. Результаты пробного эксперимента по воздействию резонансного лазерного ИК возбуждения на спектр совместно адсорбированных $HN_3$и ДМП показаны на рис. 3. Каждая кривая на рисунке представляет собой результат вычитания двух спектров поглощения, зарегистрированных через некоторое время друг за другом. Например, кривая *1* показывает изменения в спектре, происходящие за 20 min стояния образца при −150 °C после того, как при более высокой температуре были последовательно адсорбированы ДМП и $HN_3$. Кривая *2* показывает изменения в спектре, произошедшие в процессе облучения системы лазером в течение 30 min на частоте в диапазоне 2140–2150 $cm^{-1}$. При этом в качестве вычитаемого использовался тот же спектр, который был взят в качестве конечного для получения кривой *1*. Аналогично была получена кривая *3*, отражающая изменения спектра при стоянии при постоянной температуре после окончания сеанса облучения лазером, при этом был вычтен спектр, полученный сразу после сеанса облучения.

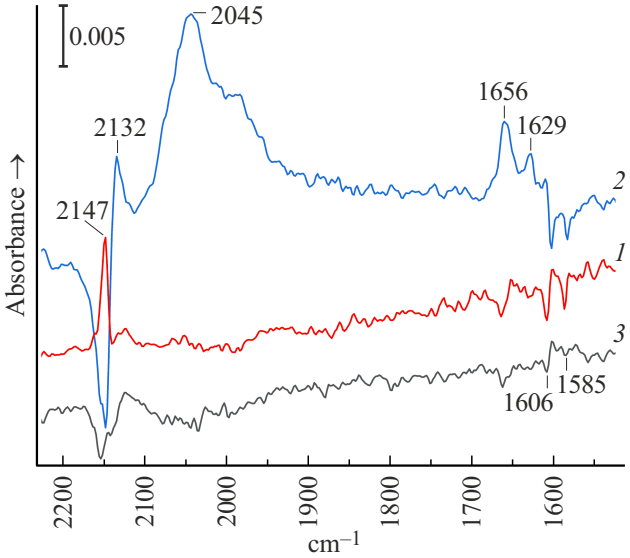
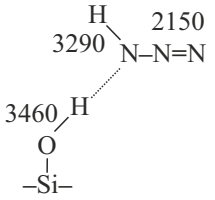


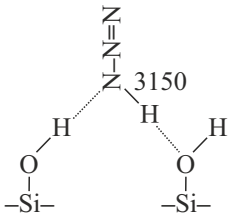

**Рис. 3.** Изменения в ИК спектре $SiO_2$, происходящие при стоянии в течение 20 min после адсорбции ДМП при 20 °C, добавления $HN_3$ при −80 °C и стабилизации температуры (*1*), после 30-минутного облучения лазером на частоте 2140–2150 $cm^{-1}$ (*2*) и стояния в течение последующих 17 min (*3*). Во время всего эксперимента поддерживалась температура −150 °C. Каждая кривая представляет собой разность между спектрами, записанными в конце и начале указанного временного интервала.

Из рисунка видно, что стояние образца при −150 °C, когда давление паров ДМП и $HN_3$ исчезающе мало, приводит к незначительным изменениям в спектре. Существенные изменения, когда интенсивность одних полос уменьшается, а других растет, происходят за время облучения. Наблюдаемые изменения можно было бы объяснить эффектом локального повышения температуры под воздействием излучения лазера. Действительно, в том и другом случае происходит рост интенсивности полос 2050 $cm^{-1}$ и ионов диметилпиридиния. Однако



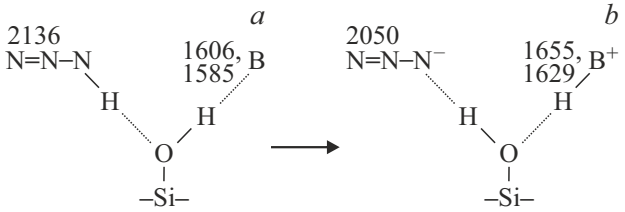

Scheme 1

Схема 1.




Scheme 2

Схема 2.




Scheme 3

Схема 3.

в спектрах на рис. 2 это сопровождается ростом полосы 2147 $cm^{-1}$ и уменьшением интенсивности при 2136 $cm^{-1}$. Здесь, наоборот, появление продуктов происходит за счет расходования соединений, поглощающих при 2147 $cm^{-1}$.

## Обсуждение

Изменения в спектре силанольных групп при адсорбции $HN_3$, показанные на рис. 1, свидетельствуют, что молекулы азидоводородной кислоты образуют H-связь с протоном OH-группы, выступая при этом в роли акцептора протона, как показано на схеме 1. Можно было бы допустить, что группам Si-OH, возмущенным водородной связью, принадлежит широкая полоса с максимумом при 3150 $cm^{-1}$, что соответствует весьма прочной H-связи с молекулой сильного основания. Однако эта полоса слаба после адсорбции на образце, вакуумированном при 700 °C, в спектре которого видна полоса при 3460 $cm^{-1}$. Очевидно, после откачки при 500 °C концентрация OH-групп выше, и адсорбированные молекулы имеют больше возможностей дотянуться своей группой N-H до соседней молекулы или гидроксила и образовать еще одну H-связь (схема 2). Тогда полосу 3150 $cm^{-1}$ следует приписать группам NH таких молекул, возмущенным водородной связью. Понижению частоты OH на 290 $cm^{-1}$ вполне можно сопоставить повышение частоты деформационного колебания, которое у свободных силанольных групп лежит при 840 $cm^{-1}$ [28], до 950 $cm^{-1}$.

Колебаниям самих адсорбированных молекул $HN_3$ в спектре на рис. 1 принадлежат полосы 3290, 2150 и 1290 $cm^{-1}$, близкие по положению к частотам молекул газа (3336, 2140, 1274 $cm^{-1}$ [29]). Полоса обертона валентного колебания N-N 4272 $cm^{-1}$ лежит на 28 $cm^{-1}$ ниже удвоенной частоты основного тона (4300 $cm^{-1}$), показывая отсутствие аномалий ангармоничности.

Полоса при 2050 $cm^{-1}$по положению соответствует иону $N_3^-$. Полосы при 2058–2015 $cm^{-1}$ характерны для ионных пар азидов щелочных и щелочно-земельных металлов [30], а в азиде аммония полоса азидного иона лежит при 2077 $cm^{-1}$. Подтверждением такого отнесения является рост этой полосы при адсорбции на образце с предварительно адсорбированным ДМП, приводящей к одновременному появлению аниона $N_3^-$ и катиона диметилпиридиния. Однако образование ионов $N_3^-$ при адсорбции $HN_3$ на чистой поверхности аэросила не вполне понятно. Если протон кислоты при ее диссоциации присоединяется к кислороду поверхности, можно было бы ожидать появления новых OH-групп, но этого мы не видим. Присоединение протона к другой молекуле $HN_3$ при зарядовом диспропорционировании с образованием ионов $N_3^-$ должно одновременно приводить к появлению катионов $H_2N_3^+$.

Инфракрасный спектр такого катиона в составе ряда солей был получен авторами работы [31], установившим, что оба атома водорода в таком катионе связаны с одним атомом азота, образуя группу $NH_2$, связанную с диазотом, что позволило называть его аминодиазониевым катионом. Характерными для этого катиона являются полосы валентного колебания N-N при 2319–2304 $cm^{-1}$, деформационного колебания $NH_2$ при 1580–1534 $cm^{-1}$, а также валентных колебаний N-H при 3280–3110 $cm^{-1}$. Большая часть этих полос перекрывается с поглощением адсорбированной $HN_3$, за исключением области 1600–1500 $cm^{-1}$, но ни при адсорбции $HN_3$, ни при последующем добавлении $SO_2$ полос в этой области не возникает. Свидетельств образования катионов $H_2N_3^+$ на $SiO_2$, таким образом, не обнаружено. Это не удивительно, если принять во внимание небольшой сдвиг частоты групп Si-OH при адсорбции $HN_3$ (290 $cm^{-1}$) и незначительное его увеличение (50 $cm^{-1}$) при добавлении $SO_2$, что говорит о слабой протоноакцепторной способности $HN_3$. Остается допустить, что в хемосорбции $HN_3$ на $SiO_2$ с образованием ионов $N_3^-$ участвуют какие-то другие поверхностные центры, например, напряженные силоксановые мостики, возникающие на поверхности кремнезема при высокотемпературной вакуумной обработке.

Кислотность молекулы $HN_3$, проявляющаяся в ее способности индуцировать протонирование предварительно адсорбированного ДМП, очевидно, выше, чем у молекулы $CO_2$, которая этим свойством не обладает, и сравнима с кислотностью $SO_2$. В условиях эксперимента, когда все силанольные группы заняты в водородной связи с молекулами ДМП, образование комплексов по схемам 1 и 2 невозможно, и наблюдаемую в этих условиях полосу $2136\,\text{cm}^{-1}$следует приписать молекулам, образующим H-связь с атомами кислорода силанольных групп, как показано на схеме 3, *a*. Протоноакцепторная способность этих атомов повышена под влиянием основания B (в нашем случае ДМП) вследствие явления индуцированной основности [32]. Одновременно с протонированием ДМП происходит перенос протона кислоты на такие атомы кислорода (схема 3, *b*), и их число уменьшается, что проявляется в падении интенсивности полосы $2136\,\text{cm}^{-1}$. По мере роста количества протонированного ДМП увеличивается и концентрация ионов $N_3^-$. По-видимому, наблюдаемая при этом полоса $HN_3$ при $2147\,\text{cm}^{-1}$ принадлежит молекулам, взаимодействующим с этими ионами.

Тот факт, что даже при избытке $HN_3$ полного протонирования ДМП, как это наблюдалось при добавлении $SO_2$ [25], не происходит, и значительная часть его молекул остается водородно-связанными, можно объяснить как более низкой кислотностью, так и меньшей подвижностью молекул $HN_3$ в условиях эксперимента. Возможно также, что образующиеся поверхностные комплексы создают стерические препятствия для подхода оставшихся молекул кислоты к атомам кислорода силанольных групп, связанных водородной связью с молекулами ДМП.

Пробные опыты по воздействию резонансного лазерного ИК излучения на спектр совместно адсорбированных $HN_3$ и ДМП показали, что процесс протонирования может быть ускорен под действием резонансного возбуждения колебаний молекул $HN_3$, причем характер индуцируемых изменений отличается от происходящих спонтанно при повышении температуры системы. В последнем случае процесс протонирования ДМП происходит за счет расходования ответственных за полосу $2136\,\text{cm}^{-1}$ молекул $HN_3$, взаимодействующих с кислородом связанных с ДМП силанолов, что сопровождается депротонированием молекул кислоты с образованием ионов $N_3^-$. Остающиеся молекулы адсорбированной $HN_3$ дают вклад в полосу $2147\,\text{cm}^{-1}$, интенсивность которой при этом возрастает.

Вызываемый облучением на частоте $2140-2150\,\text{cm}^{-1}$ эффект дополнительного роста полос ионов диметилпиридиния и $N_3^-$ при уменьшении интенсивности полос водородно-связанного ДМП при 1606 и $1585\,\text{cm}^{-1}$ сопровождается резким уменьшением полосы $2147\,\text{cm}^{-1}$ и ростом поглощения при $2132\,\text{cm}^{-1}$, представляющим собой, очевидно, край полосы $2136\,\text{cm}^{-1}$. По-видимому, облучение каким-то образом способствует взаимодействию $HN_3$ с остававшимися водородно-связанными комплексами ДМП с силанольными группами с дальнейшим протонированием ДМП и образованием ионов $N_3^-$.

## Выводы

Получены спектры кислоты $HN_3$, адсорбированной на аэросиле. Наряду с молекулярно адсорбированной $HN_3$ наблюдается образование иона $N_3^-$. Отнесение полосы последнего при $2050\,\text{cm}^{-1}$ в спектре $SiO_2$ подтверждается опытами по совместной адсорбции $HN_3$ и диметилпиридина. При добавлении $SO_2$ к образцу с адсорбированным $HN_3$ образования катионов $H_2N_3^+$ не происходит.

Влияние облучения на спектр адсорбированной $HN_3$ несущественно. Очевидно, энергии одного кванта недостаточно для диссоциации с отщеплением радикалов, а многоквантовые процессы затруднены из-за значительной ангармоничности. Воздействие излучения на спектр совместно адсорбированных $HN_3$ и диметилпиридина проявляется в стимулировании образования протонированной формы основания. Эта реакция, происходящая спонтанно в обычных условиях и, очевидно, не требующая заметной энергии активации, представляется перспективной для дальнейших исследований.

### Благодарности

Авторы благодарят ресурсный центр научного парка СПбГУ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“ https://researchpark.spbu.ru/laser-rus за предоставленные ресурсы.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00606, https://rscf.ru/project/24-23-00606/

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] Е.П. Велихов, В.Ю. Баранов, В.С. Летохов, Е.А. Рябов, А.Н. Старостин. *Импульсные $CO_2$-лазеры и их применение для разделения изотопов* (Наука, М., 1983).

[2] N.V. Karlov, A.M. Prokhorov. Sov. Phys. Usp., **20**, 721 (1977). DOI: 10.1070/PU1977v020n09ABEH005460

[3] A.A. Tsyganenko, T.N. Kompaniets, R.G. Novikov, O.S. Pestsov.Curr. Opin. Chem. Eng., **24**, 69 (2019). DOI: 10.1016/j.coche.2019.02.003

[4] О.С. Песцов, Т.Р. Аминев, А.А. Цыганенко. Кин. и кат., **63** (6), 837 (2022). DOI: 10.31857/S0453881122060107. [O.S. Pestsov, T.R. Aminev, A.A. Tsyganenko. Kinet. Catal., **63** (6), 793 (2022). DOI: 10.1134/S0023158422060106].

[5] J.C.S. Chu, Y. Bu, M.-C. Lin. Surf. Sci., **284** (3), 281 (1993). DOI: 10.1016/0039-6028(93)90499-A

[6] Y. Bu, J.C.S. Chu, M.-C. Lin. Surf. Sci., **264** (1–2), L151 (1992). DOI: 10.1016/0039-6028(92)90146-W
[7] Y. Bu, M.-C. Lin. Surf. Sci., **317** (1–2), 152 (1994). DOI: 10.1016/0039-6028(94)90262-3
[8] C. Tindall, J.C. Hemminger. Surf. Sci., **330** (1), 67 (1995). DOI: 10.1016/0039-6028(95)00111-5
[9] J.N. Russell, V.M. Bermudez, A. Leming. Langmuir, **12** (26), 6492 (1996). DOI: 10.1021/la960505w
[10] Y. Bu; M. C. Lin; L. P. Fu, D. G. Chtchekine, G. D. Gilliland, Y. Chen, S. E. Ralph, S. R. Stock. Appl. Phys. Lett., **66** (18), 2433 (1995). DOI: 10.1063/1.113964
[11] A.N. Dobrotvorskaia, O.S. Pestsov, A.A. Tsyganenko. Top. Catal., **60** (19–20), 1506 (2017). DOI: 10.1007/s11244-017-0835-8
[12] M. M. Davies. Trans. Faraday Soc., **35**, 1184 (1939). DOI: 10.1039/TF9393501184
[13] G.C. Pimentel, S.W. Charles, K. Rosengren. J. Chem. Phys., **44** (8), 3029 (1966). DOI: 10.1063/1.1727175
[14] C.B. Moore, K. Rosengren. J. Chem. Phys., **44** (11), 4108 (1966). DOI: 10.1063/1.1726590
[15] X. Wu, F. Ma, C. Ma, H. Cui, Z. Liu, H. Zhu, X. Wang, Q. Cui. J. Chem. Phys., **141** (2), 024703 (2014). DOI: 10.1063/1.4886184
[16] D.E. Milligan, M.E. Jacox. J. Chem. Phys., **41** (9), 2838 (1964). DOI: 10.1063/1.1726361
[17] D.E. Milligan, M.E. Jacox, S.W. Charles, G.C. Pimentel. J. Chem. Phys., **37** (10), 2302 (1962). DOI: 10.1063/1.1733002
[18] J.C. Stephenson, M.P. Casassa, D.S. King. J. Chem. Phys., **89**, 1378 (1988). DOI: 10.1063/1.455137
[19] B.R. Foy, M.P. Casassa, J.C. Stephenson, D.S. King. J. Chem. Phys., **89**, 608 (1988). DOI: 10.1063/1.455454
[20] B.D. Thoms, J.N. Russell Jr. Surf. Sci., **337** (1–2), L807 (1995). DOI: 10.1016/0039-6028(95)80040-9
[21] J. Heidberg, M. Hustedt, J. Oppermann, P. Paszkiewicz. Surf. Sci., **352–354**, 447 (1996). DOI: 10.1016/0039-6028(95)01178-1
[22] S.R. Carlo, J. Torres, D.H. Fairbrother. J. Phys. Chem. B., **105** (26), 6148 (2001). DOI: 10.1021/jp003989k
[23] J.-H. Wang, M.-C. Lin, Y.-C. Sun. J. Phys. Chem. B., **109** (11), 5133 (2005). DOI: 10.1021/jp0458046
[24] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilova. Catal. Today, **70** (1–3), 59 (2001). DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00407-2
[25] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilova, T. Lesage, M. Daturi, J.-C. Lavalley. Catal. Lett., **70**, 159 (2000). DOI: 10.1023/A:1018845519727
[26] L. Oliviero, A. Vimont, J.-C. Lavalley, F.R. Sarria, M. Gaillard, F. Maugé. Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (8), 1861 (2005). DOI: 10.1039/B500689A
[27] A.A. Tsyganenko. Top. Catal., **56**, 905 (2013). DOI: 10.1007/s11244-013-0054-x
[28] А.А. Цыганенко. Журн. физ. химии, **56** (9), 2330 (1982). [A.A. Tsyganenko. Russ. J. Phys. Chem., **56** (9), 1428 (1982)].
[29] К. Накамото. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* (Мир, М., 1966). [K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds* (John Wiley & Sons, N.Y.-London, 1962].
[30] C. Le Borgne, B. Illien, M. Beignon, M. Chabanel. Phys. Chem. Chem. Phys., **1** (20), 4701 (1999). DOI: 10.1039/A905936I
[31] K.O. Christe, W.W. Wilson, D.A. Dixon, S.I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu. J. Am. Chem. Soc., **115**, 1836 (1993). DOI: 10.1021/ja00058a031
[32] E.N. Storozheva, V.N. Sekushin, A.A. Tsyganenko. Catal. Lett., **107** (3–4), 185 (2006). DOI: 10.1007/s10562-005-0008-4