

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ КРИОСИСТЕМ

II. ШЕСТИФТОРИСТАЯ СЕРА

В. В. Берцев, Т. Д. Колодийцева и Н. М. Цыганенко

В области 550—3000 см⁻¹ измерены спектры растворов SF₆ в жидком кислороде. Получены значения частот, полуширин и интегральных коэффициентов поглощения всех наблюдаемых полос и проведена их интерпретация.

Шестифтористая сера привлекает внимание экспериментаторов, как объект, весьма удобный для использования в работах по нелинейной оптике и лазерной спектроскопии. При этом спектр SF₆ изучен недостаточно полно, а значения колебательных частот, которые приводят разные авторы, имеют существенный разброс. Кроме того, исследование газообразной SF₆ не позволяет получать надежные результаты в области переходов высоких порядков из-за перекрытия полос. В настоящей работе изложены результаты исследования инфракрасного спектра шестифтористой серы с целью определения частот колебательных переходов и оценки относительных интенсивностей переходов высшего порядка. Использовалась методика исследования спектров растворов в сжиженных газах [1].

Молекула SF₆ относится к группе симметрии O_h и имеет два активных в инфракрасном спектре колебания ν₃ и ν₄ симметрии F_{1u}. Наиболее точные значения частот этих колебаний для газообразной SF₆ получены в работе [2]: 947.9 и 614.5 см⁻¹ соответственно. Шатц и Хорниг [3] определили интегральные коэффициенты поглощения A_{газ} этих полос: для ν₃ A_{газ} = 573 · 10⁻⁸, для ν₄ A_{газ} = 31.4 · 10⁻⁸ см²/молек. · сек.

Подробное исследование инфракрасного спектра газообразной SF₆ и более или менее полная интерпретация наблюдаемых полос имеется в работах [4-6].

Спектры растворов SF₆ в жидком кислороде регистрировались на спектрометре ИКС-16 в области от 550 до 3000 см⁻¹ с разрешением 0.5 см⁻¹. Используемые в работе жидкостные криостаты [7, 8] позволяли варьировать длину оптического пути от 17 до 400 мм. Максимальное число зарегистрированных полос высшего порядка определялось, таким образом, слоем 400 мм и концентрацией насыщенного раствора (C_{нас.} = 10⁻³ мол. дол.) Для исследования спектра в области поглощения жидкого кислорода 1400—1750 см⁻¹ в качестве растворителя использовался жидкий аргон. Сравнение спектров растворов в жидком аргоне и кислороде в других областях показало их полную идентичность. Погрешность в определении частот полос поглощения не превышала ±0.5 см⁻¹. Относительные интенсивности определялись с погрешностью порядка 20%, а для полос, интенсивности которых ≤ 1 · 10⁻⁵ (см. таблицу) погрешность может достигать 50—100%. Полуширина некоторых полос чрезвычайно мала, поэтому особое внимание уделялось учету аппаратных искажений [9]. Оценка ширины наиболее узких полос производилась методом экстраполяции к нулевой щели.

Интерпретация	Газ, ν см $^{-1}$			Раствор в жидком кислороде		$A(\nu_i)/A(\nu_4)$	
	[1]	[2]	[6]	ν , см $^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}$, см $^{-1}$		
	F_{1u}	ν_4	615	613	615		613.1
F_{1u}	$\nu_5 + \nu_6$	875	869	870	870.2	3.2 ± 0.4	$4.2 \cdot 10^{-2}$
F_{1u}	ν_3	940	932	947	939.6	< 0.3	18
F_{1u}	$\nu_2 + \nu_6$	984	989	985	990.4	1.3 ± 0.3	$7.7 \cdot 10^{-2}$
F_{1u}	$3\nu_6$	1072	—	1036	1045.5	4.9 ± 0.4	$1.0 \cdot 10^{-6}$
F_{1u}	$\nu_4 + \nu_5$	1132	1136	1138	1136.5	1.0 ± 0.3	$5.0 \cdot 10^{-4}$
F_{1u}	$\nu_2 + \nu_4$	1250	1255	1255	1253.9	2.2 ± 0.2	$2.0 \cdot 10^{-2}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_4$	1380	1388	1386	1384.0	2.8 ± 0.2	$3.0 \cdot 10^{-3}$
F_{1u}	$\nu_3 + \nu_5$	1455	1455	1460	1454.0	3.8 ± 0.3	$8.2 \cdot 10^{-4}$
$2F_{1u}$	$\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$	—	—	1520	1502.5	3.0 ± 0.4	$1.3 \cdot 10^{-4}$
F_{1u}	$\nu_2 + \nu_3$	1580	1580	1586	1505.5	3.2 ± 0.4	$1.0 \cdot 10^{-4}$
F_{1u}	$2\nu_2 + \nu_6$	1635	—	1640	1621.7	2.3 ± 1.0	$5.2 \cdot 10^{-4}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_5 + \nu_6$				1626.0	2.3 ± 1.0	$6.5 \cdot 10^{-4}$
$3F_{1u}$	$\nu_3 + 2\nu_6$				1628.5	—	$6.0 \cdot 10^{-6}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_3$	1710	1712	1716	1708.3	< 0.4	$3.8 \cdot 10^{-2}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$	1756	1761	1765	1758.5	1.8 ± 0.4	$4.0 \cdot 10^{-4}$
$2F_{1u}$	$2\nu_2 + \nu_4$	1880	1895	1908	1893.5	—	$3.0 \cdot 10^{-5}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$				1897.3	—	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$3F_{1u}$	$\nu_3 + \nu_4 + \nu_6$				1902.5	—	$1.5 \cdot 10^{-5}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$	—	—	2032	1906.0	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$2F_{1u}$	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_5$	—	—	2191	2022.5	2.3 ± 0.3	$5.0 \cdot 10^{-4}$
F_{1u}	$2\nu_1 + \nu_4$				2153.0	3.6 ± 0.5	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$3F_{1u}$	$2\nu_4 + \nu_3$				2162.0	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$2F_{1u}$	$2\nu_2 + \nu_3$	2220	2221	2231	2164.0	3.8 ± 0.5	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$2F_{1u}$	$2\nu_3 + \nu_6$				2276.0	0.9 ± 0.3	$1.3 \cdot 10^{-4}$
F_{1u}	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_5$				2225.5	—	$1.0 \cdot 10^{-3}$
F_{1u}	$2\nu_1 + \nu_3$	2457	—	2496	2215.0	4.0 ± 0.6	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$3F_{1u}$	$2\nu_3 + \nu_4$	—	2477	—	2225.5	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$2F_{1u}$	$3\nu_3$	2786	2819	2836	2475.2	0.6 ± 0.4	$1.0 \cdot 10^{-5}$
					2800.2	4.7 ± 0.7	$5.0 \cdot 10^{-5}$
					2797.7	—	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Результаты и обсуждение

В работе получены интегральные коэффициенты поглощения молекулы SF_6 , помещенной в среду жидкого кислорода (A_{p-p}), для двух основных полос ν_3 и ν_4 : для ν_3 $A_{p-p} = 550 \pm 50 \cdot 10^{-8}$, для ν_4 , $A_{p-p} = 30 \pm 3 \times 10^{-8}$ см 2 /молек.сек. Приведена оценка растворимости: $C_{нас.} = 1 \times 10^{-3}$ мол. дол. Измеренные значения частот, полуширин и относительных интенсивностей всех наблюдаемых полос поглощения SF_6 приведены в таблице. Интегральная интенсивность полос ν_4 принята за единицу. В той же таблице указана интерпретация наблюдаемых полос и частот для газовой фазы [$^4-6$]. Основные полосы и полосы второго порядка интерпретируются однозначно. Из полос поглощения третьего порядка пять $3\nu_6$, $\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_6$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$, $2\nu_1 + \nu_3$ — интерпретировано однозначно, в остальных случаях допустима только групповая интерпретация. Без знания частот в спектре комбинационного рассеяния раствора в O_2 отнесение каждой из наблюдающихся полос к определенному переходу не представляется возможным. В максимальном слое насыщенного раствора не обнаружены найденные в газе полосы поглощения: $2\nu_5 + \nu_6 = 1422$ см $^{-1}$ [4], $3\nu_4 = 1830 \div 1848$ см $^{-1}$ [$^4, 5$], $2\nu_5 + \nu_3 = 1994 \div 2004$ см $^{-1}$ [$^4, 5$]. В то же время в спектре, несомненно, присутствует ряд полос третьего порядка, не упомянутых в работах [$^4, 5$] (см. таблицу). Таким образом, приводимое авторами отнесение вызывает сомнение. Полоса поглощения с частотой 1255 см $^{-1}$, приписанная авторами работы [6] поглощению

примесей, однозначно интерпретируется нами как $\nu_2 + \nu_4$. Интенсивность ее изменяется пропорционально концентрации SF_6 в растворе.

При больших концентрациях раствора SF_6 в жидком кислороде появляется полоса с частотой 2490.8 см^{-1} , которую можно приписать одно-временному переходу $\nu_3(SF_6) + \nu(O_2)$. Эта интерпретация подтверждается тем, что при использовании в качестве растворителя жидкого аргона полоса отсутствует.

Полосы поглощения с частотами 922.6, 1437, 1555, 1691.3 и 2198 см^{-1} принадлежат изотопозамещенной молекуле $S^{34}F_6$. Величина изотопного сдвига для всех полос составляет $17 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и совпадает с данными работ [2, 6]. Относительные интенсивности в пределах погрешности соответствуют природному содержанию изотопа S^{34} . Полосу с частотой 930.8 см^{-1} и интенсивностью порядка 0.8% от интенсивности ν_3 можно приписать изотопной молекуле $S^{33}F_6$.

Сравнение частот основных колебаний для газа и раствора в жидком кислороде показывает, что более интенсивная полоса ν_3 претерпевает наибольший низкочастотный сдвиг 8.3 см^{-1} , сдвиг более слабой полосы ν_4 составляет всего 1.5 см^{-1} . Аналогичная закономерность в сдвигах полос наблюдалась ранее для линейных молекул [1] и согласуется с выводами работы [10]. О сдвигах полос более высокого порядка трудно сказать что-либо определенное, ввиду сильного разброса значений частот, полученных разными авторами для газа. Можно только отметить некоторую закономерность в сдвигах частот второго порядка (если принять данные работы [5] за наиболее достоверные). Все составные с ν_3 полосы претерпевают относительно сильные сдвиги: $6 \div 8 \text{ см}^{-1}$, в то же время составные с ν_4 полосы сдвигаются на $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$.

Величины относительных интенсивностей полос второго порядка лежат в пределах от 10^{-1} до $5 \cdot 10^{-4}$. Большинство полос поглощения соответствующих переходов в состоянии, среди которых есть два и более уровней симметрии F_{1u} , обладают относительно малой интенсивностью. Например, для колебания $\nu_4 + 2\nu_6$ (симметрия $A_{2u} + E_u + 3F_{1u} + 2F_{2u}$), активны три состояния, для $2\nu_5 + \nu_6$ (симметрия $A_{1u} + E_u + 2F_{1u} + 3F_{2u}$) активны два состояния и соответствующие полосы поглощения в спектре не наблюдаются. Только в двух случаях удается наблюдать расщепление таких состояний за счет ангармоничности. Две полосы поглощения с частотами 1502.5 и 1505.5 см^{-1} с почти одинаковыми интенсивностями можно приписать переходам в два активных в инфракрасной области спектра состояния составного колебания $\nu_2 + \nu_5 + \nu_6$. В другом случае на месте частоты перехода $3\nu_3$ наблюдается асимметричная в низкочастотную сторону полоса при 2800 см^{-1} и полушириной 4.8 см^{-1} . Если предположить, что она соответствует двум близко расположенным компонентам обертона, то, исходя из полуширины, можно оценить расщепление за счет ангармоничности величиной $\sim 3 \text{ см}^{-1}$.

Анализируя данные о полуширинах наблюдаемых полос поглощения, можно сделать следующее заключение. Полуширина полосы ν_3 чрезвычайно мала, для нее можно привести только оценку величины сверху: $< 0.3 \text{ см}^{-1}$, в то время как полуширина полосы ν_4 составляет 2.7 см^{-1} . Очень узкими оказались полосы некоторых составных тонов, причем в большинстве случаев нельзя установить какого-либо соответствия между полушириной составной полосы и полуширинами полос составляющих. Последнее хорошо видно на примере полос второго порядка. Составные с ν_4 могут быть значительно уже составных с ν_3 . Ни одна из существующих теорий уширения не объясняет полученные результаты, однако можно заметить некоторое соответствие между значением полуширин и значениями кориолисовых постоянных [2]. В то время как для ν_4 расстояние между колебательно-вращательными компонентами, определенное из разрешенной вращательной структуры, равно $22.02 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, для ν_3 оценки, исходящие из правила суммы для кориолисовых постоянных, дают значение $4.62 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Правомочность такого сопоставления подтверждается тем, что полуширины полос второго порядка, имеющие в ка-

честве составляющего полносимметричное колебание ν_1 , практически совпадают с полуширинами соответствующих основных полос. Подобная закономерность прослеживается и для полос третьего порядка. Сравним, например, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4$, $\nu_1 + \nu_5 + \nu_6$ и $\nu_5 + \nu_6$ или $2\nu_1 + \nu_3$ и ν_3 и т. п. Для окончательных выводов необходим дополнительный экспериментальный материал по спектрам комбинационного рассеяния раствора в O_2 и разработка теории кориолисова взаимодействия для составных колебаний и обертонов.

■ Авторы благодарны М. О. Буланину и Д. Н. Щепкину за активное участие в обсуждении результатов.

Литература

- [1] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова. *Опт. и спектр.*, 35, 277, 1973.
- [2] H. Brunet, M. Perez. *J. Mol. Spectr.*, 29, 472, 1969.
- [3] P. N. Schatz, D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, 21, 1516, 1963.
- [4] R. T. Lageman, E. A. Jones. *J. Chem. Phys.*, 19, 534, 1951.
- [5] J. Gaunt. *Trans. Far. Soc.*, 49, 1122, 1953.
- [6] В. Д. Климов, Е. А. Лобиков. *Опт. и спектр.*, 30, 48, 1971.
- [7] М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова, М. Г. Мельник, М. В. Тонков. *Ж. прикл. спектр.*, 7, 118, 1967.
- [8] В. В. Берцев. *ПТЭ*, № 1, 125, 1972.
- [9] В. М. Чулановский, И. Г. Пейсахсон, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 7, 763, 1959.
- [10] P. R. Davies, W. J. Orville-Thomas. *J. Molec. Struct.*, 3, 436, 1969.

Поступило в Редакцию 4 мая 1973 г.