

ФОТОЛИЗ MoF_6 В МАТРИЦЕ ИЗ АРГОНА.
ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР MoF_5

О. В. Блинова и Ю. Б. Предтеченский

Наблюдались инфракрасные спектры MoF_6 и продуктов его фотолиза, изолированных в матрице из аргона. Полосы 693.5 и 658 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям молекулы MoF_5 . Интерпретация спектра MoF_5 сделана исходя из структуры четырехугольной пирамиды (симметрия C_{4v}).

Фотолиз молекул, изолированных в низкотемпературных матрицах, является эффективным методом получения свободных радикалов и молекул, нестабильных в обычных условиях. В последние годы метод широко применялся для идентификации продуктов, образующихся в элементарном акте фотодиссоциации, для разного рода спектроскопических исследований этих продуктов [1, 2]. В настоящей работе метод матричной изоляции использован для изучения фотодиссоциации молекулы гексафторида молибдена. Получены инфракрасные спектры продуктов фотолиза MoF_6 , изолированного в матрице из аргона. MoF_6 при нормальных условиях представляет собой газ, состоящий из мономерных молекул октаэдрической структуры. Данные о фотодиссоциации MoF_6 в литературе отсутствуют. Из других фторидов элементов VI группы исследовались SF_6 [3] и UF_6 [4], для которых были получены инфракрасные спектры продуктов фотолиза в матрице.

Фотолиз MoF_6 осуществлялся ультрафиолетовым излучением в кварцевой области ($\lambda \geq 200 \text{ нм}$). Согласно [5], интенсивное диффузное поглощение наблюдается в спектре MoF_6 начиная с 240 нм , что указывает на возможность фотодиссоциации молекулы в таких условиях.

Эксперимент и результаты

Экспериментальная установка состояла из гелиевого криостата с вакуумной системой, источника ультрафиолетового излучения для фотолиза и инфракрасного спектрометра. Использовался стандартный гелиевый криостат для оптических исследований с регулировкой температуры в диапазоне $4.2\text{--}70 \text{ К}$, выпускаемый ФТИНТ УССР (тип Р 102 000 000). Подложкой для осаждения образца служила полированная серебряная пластинка, температура которой измерялась термопарой медь—константан и во время эксперимента составляла $6 \pm 1 \text{ К}$.

Образец формировался совместной конденсацией на подложке двух молекулярных пучков: инертного газа и фторида. Разбавление варьировалось в пределах от 50 до 500 изменением скоростей подачи обоих газов. Формирование образца длилось $40\text{--}60$ мин. Использовался аргон марки ОСЧ (чистоты 99.996%). Чистота MoF_6 контролировалась по инфракрасному спектру. Единственной примесью, обнаруженной в некоторых образцах, являлся MoOF_4 , продукт гидролиза MoF_6 . Фотолиз образцов осуществлялся с помощью ртутной лампы СВД-120 А. Излучение лампы попадало на образец через флюоритовое окно криостата. С коротковолно-

Таблица 1
Частоты колебаний MoF_6 и MoF_5 (в см^{-1})

Отнесение	Матрица из аргона		Газовая фаза [8]	
	центр полосы	изотопная структура	центр полосы	частоты изотопных молекул
MoF_6, ν_4	261.0		264	262.7 Mo^{100}
MoF_5, ν_2	658.0			265.7 Mo^{92}
MoF_5, ν_7	693.5			
		733.5 Mo^{100}		739.3 Mo^{100}
		735.0		
		736.0		
MoF_6, ν_3	737.7	737.5	741	
		740.5		
		743.5 Mo^{92}		
				747.2 Mo^{92}

вой стороны спектр излучения ограничивался пропусканием кварцевого баллона лампы ($\lambda \geq 200$ нм).

Спектры регистрировались в области $200-1500 \text{ см}^{-1}$ на двухлучевом спектрометре Хитачи-225. Применение схемы «на отражение» при регистрации спектра потребовало переделки осветительной части спектро-

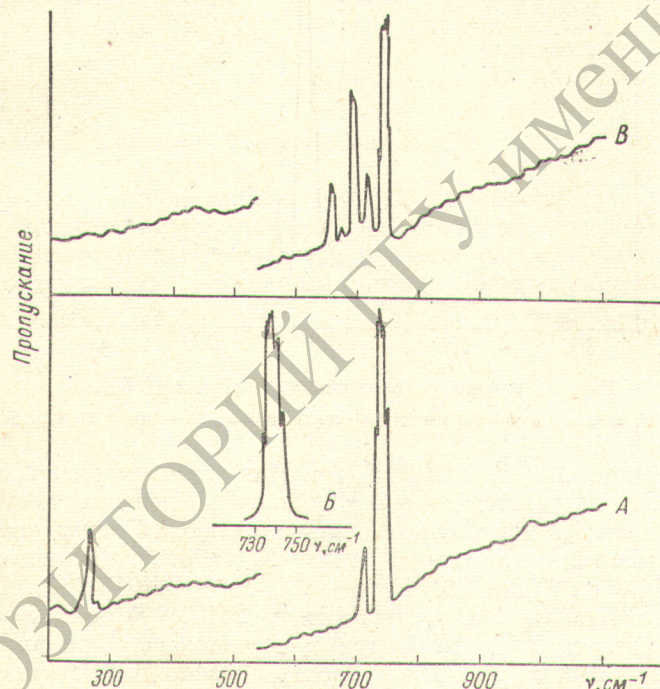


Рис. 1. Инфракрасный спектр MoF_6/Ar (1/500).

Спектральная ширина щели 0.7 см^{-1} ; А, Б — до фотолиза, В — после 35 мин фотолиза.

метра. Криостат был размещен вне кюветного отделения, а в канале сравнения была установлена приставка для выравнивания оптических путей [6]. На рис. 1 (кривая А) приведен спектр образца MoF_6/Ar с разбавлением ~ 500 . В табл. 1 полученные частоты колебаний сопоставлены с частотами газофазного спектра. Кроме полос MoF_6 , наблюдалась полоса 713 см^{-1} , которая на основании сравнения со спектром газовой фазы [7] отнесена к MoOF_4 . Присутствие примеси не влияло на результаты эксперимента по фотолизу: полоса 713 см^{-1} оставалась без изменений независимо от продолжительности облучения. На полосе валентного колебания $\text{MoF}_6 \nu_3 (F_{1u})$

с центром 737.7 см^{-1} видна тонкая структура (рис. 1, кривая *Б*), воспроизводимая во всех экспериментах; отжиг образца до 15 К не оказывал на нее влияния. Очевидно, структура обусловлена изотопическим расщеплением, так как природный молибден представляет собой смесь семи изотопов, сравнимых по процентному содержанию. В газофазном инфракрасном спектре установить частоты, соответствующие разным изотопам, практически возможно только для изотопически однородных образцов. Так были определены частоты гексафторидов самого легкого и самого

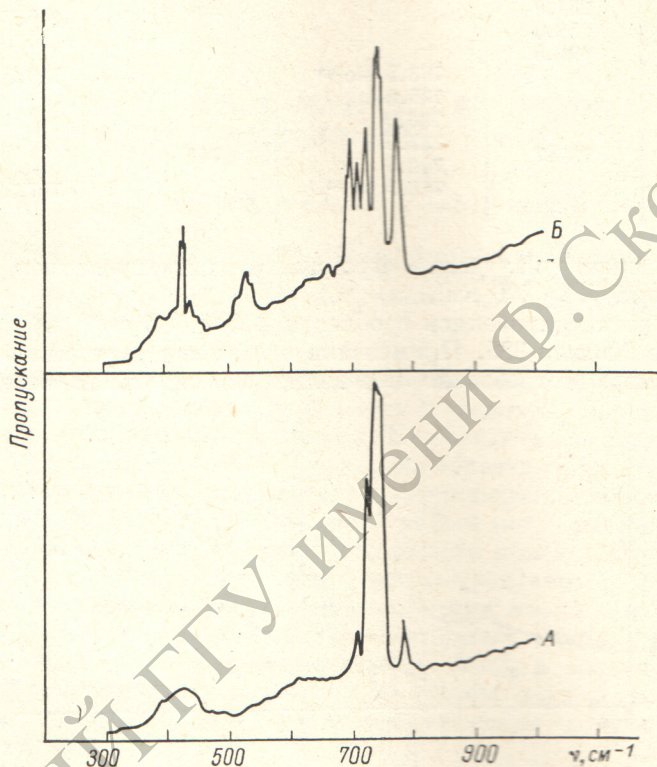


Рис. 2. Инфракрасный спектр MoF_6/Ag (1/50).

Спектральная ширина щели 0.7 см^{-1} ; *А* — до фотолиза, *Б* — после 20 мин фотолиза.

тяжелого изотопов: Mo^{92}F_6 и $\text{Mo}^{100}\text{F}_6$ [8]. Как видно из рис. 1, кривая *Б*, в матрице также не удается добиться полного разрешения изотопической структуры полосы ν_3 . Частота колебания может быть определена с достаточной точностью только для Mo^{92}F_6 и $\text{Mo}^{100}\text{F}_6$ (табл. 1). Матричный сдвиг ν_3 составляет -4.0 см^{-1} для Mo^{92}F_6 и -6.0 см^{-1} для $\text{Mo}^{100}\text{F}_6$. На полосе деформационного колебания $\nu_4 (F_{1u})$ (центр 261 см^{-1}) тонкую структуру разрешить не удается; матричный сдвиг центра полосы составляет -3 см^{-1} .

На рис. 1, кривая *Б*, изображен спектр образца MoF_6/Ag после 35 мин облучения ртутной лампой. Наблюдается уменьшение интенсивности спектра MoF_6 , причем возникают три новые полосы поглощения с центрами 693.5 , 674 и 658 см^{-1} . Интегральные интенсивности двух из них, а именно 693.5 и 658 см^{-1} , изменяются синхронно в процессе облучения. Третья полоса гораздо слабее и ее интенсивность растет медленнее. Ширины новых полос примерно те же, что ширина полосы валентного колебания MoF_6 , но тонкая структура на них не проявляется. В области деформационных колебаний $\text{Mo}-\text{F}$ новых полос не наблюдалось. Отжиг образца до 35 К приводит к частичному восстановлению интенсивности спектра MoF_6 и соответствующей убыли интенсивности полос 693.5 и 658 см^{-1} . Полоса 674 см^{-1} остается без изменений.

Помимо спектров образцов с большим разбавлением (около 500), в которых примесные молекулы хорошо «изолированы», были исследованы

Таблица 2

Инфракрасные спектры полимеров MoF_5 и MoF_6 в матрице из аргона

Работа [11]		Данная работа	
частоты, см^{-1}	отнесение	частоты, см^{-1}	отнесение
112	MoF_5 , $\nu_7 (e')$		
231	Полимер MoF_5		
261	MoF_5 , $\nu_8 (e')$	261	MoF_6 , $\nu_4 (F_{1u})$
		396 *	Полимер $(\text{MoF}_5)_n(\text{MoF}_6)_m$
		422 *	Полимер $(\text{MoF}_5)_n(\text{MoF}_6)_m$
		443	Полимер MoF_6
		517	Полимер MoF_6
		526 *	Полимер $(\text{MoF}_5)_n(\text{MoF}_6)_m$
		658 *	MoF_5 , $\nu_2 (a_1)$
		674 *	$\text{MoF}_4 (P)$
683	MoF_5 , $\nu_3 (a_2'')$	683 *	Полимер MoF_5
		693.5 *	MoF_5 , $\nu_7 (e)$
695	MoOF_4	695 *	Полимер MoF_5
704	Полимер MoF_5	706	Полимер MoF_6
		708	Полимер MoF_5
713	MoF_5 , $\nu_5 (e')$	713	MoOF_4
716	Полимер MoF_5	718 *	Полимер MoF_5
		724	Полимер MoF_6
733	$\text{MoF}_4 (?)$		
735	MoF_6 , $\nu_3 (F_{1u})$	737	MoF_6 , $\nu_3 (F_{1u})$
768	Полимер MoF_5	768 *	Полимер MoF_5
		778 *	Полимер $(\text{MoF}_5)_n(\text{MoF}_6)_m$
		783	Полимер MoF_6

* Полосы, появляющиеся после фотолиза образца.

спектры образцов с разбавлением ~ 50 . В этих спектрах содержится целый ряд дополнительных полос, относительная интенсивность которых чувствительна к изменениям условий формирования образца: величины разбавления, температуры подложки (табл. 2). Спектр одного из образцов с малым разбавлением до и после фотолиза представлен на рис. 2.

Обсуждение результатов

Энергия последовательного отрыва атомов фтора от молекулы MoF_6 , по данным работы [9] составляет 32 850, 30 753, 36 694, 41 936, 43 324 см^{-1} . Из приведенного ряда видно, что энергия, необходимая для последовательного отрыва атомов фтора, значительно меньше максимального кванта излучения в кварцевой области спектра ($\sim 50\,000\ \text{см}^{-1}$), но этого кванта недостаточно для отрыва двух атомов или молекулы фтора в одном акте фотодиссоциации. Поэтому фотодиссоциация в условиях нашего эксперимента может идти только по ступенчатому механизму. Естественно предположить, что первый продукт фотодиссоциации MoF_6 — MoF_5 . Ему можно приписать две полосы поглощения: 693.5 и 658 см^{-1} , интенсивность которых растет синхронно по мере диссоциации MoF_6 . Подтверждением такой интерпретации можно считать частичное восстановление спектра MoF_6 при отжиге фотолизированного образца; в результате диффузии происходит рекомбинация: $\text{MoF}_5 + \text{F} = \text{MoF}_6$. Других полос, принадлежащих MoF_5 , в опытах по фотолизу не обнаружено.

Полоса 674 см^{-1} , вероятно, принадлежит MoF_4 , образующемуся при фотолизе MoF_5 .

Знания частот только двух валентных колебаний MoF_5 недостаточно для определения строения этой молекулы. Для пентафторидов вообще характерны структуры симметрии C_{4v} или D_{3h} . В инфракрасном спектре молекулы симметрии D_{3h} активны пять колебаний, в том числе два валентных: $\nu_3 (a_2'')$ и $\nu_5 (e')$; в спектре молекулы симметрии C_{4v} — шесть колеба-

ний, в том числе три валентных: $\nu_1(a_1)$, $\nu_2(a_1)$, $\nu_7(e)$. Хотя для MoF_5 в валентной области спектра обнаружено только две полосы, есть основания считать более правдоподобной структуру симметрии C_{4v} (четырёхугольная пирамида) и отнести наблюдаемые полосы к ν_2 и ν_7 . В самом деле, из молекул, строение которых известно, ближайшим аналогом MoF_5 является UF_5 , имеющий симметрию C_{4v} . Инфракрасный спектр UF_5 наблюдался при фотоллизе UF_6 в матрице из аргона [4]. Структура UF_5 установлена на основании совпадения частот валентных колебаний и их интенсивностей, определенных экспериментально, с полученными из модельного расчета [10]. В этом расчете для получения частот колебаний UF_5 использованы силовые константы, перенесенные с UF_6 , а для оценки их интенсивностей — полярный тензор атома фтора, перенесенный с CH_3F . Следует отметить, что инфракрасные спектры UF_5 и MoF_5 сходны между собой в смысле взаимного положения полос ν_7 и ν_2 и отношения их интенсивностей. Эксперимент показывает, что для UF_5 это отношение составляет 3.4, а для MoF_5 — 3.8. Третье активное в инфракрасном спектре UF_5 валентное колебание ν_1 имеет интенсивность в 42 раза ниже, чем ν_7 , и соответствующую полосу удалось зарегистрировать только благодаря сравнению со спектром комбинационного рассеяния [4]. Если это соотношение сохраняется для MoF_5 , то условия данного эксперимента не позволяли зарегистрировать полосу колебания ν_1 . Частоты деформационных колебаний UF_5 до сих пор не получены экспериментально. Расчет [10] предсказывает, что их интенсивность того же порядка величины, что интенсивность ν_1 .

Полученные значения частот колебаний и предложенная структура молекулы MoF_5 противоречат результатам работы [11]. В [11] изучался инфракрасный спектр паров над кристаллическим MoF_5 , осажденных в матрицу из аргона. Частоты наблюдавшихся полос приведены в левой части табл. 2. Часть полос авторы отнесли к полимерам типа $(\text{MoF}_5)_n$, а четыре полосы — 112, 261, 683 и 713 см^{-1} — к мономеру MoF_5 , которому приписали структуру симметрии D_{3h} . Таким образом, частоты, отнесенные к валентным колебаниям, отличаются от полученных в настоящей работе: 658 и 693.5 см^{-1} . Чтобы выяснить причины этого расхождения, обратимся к спектрам образцов с малым разбавлением (правая часть табл. 2). Дополнительные полосы, появляющиеся в этих спектрах, принадлежат, по-видимому, полимерам $(\text{MoF}_5)_n$, образующимся на поверхности в ходе осаждения. Фотолиз таких полимеров приводит к полимерам типа $(\text{MoF}_5)_n$ или $(\text{MoF}_5)_n(\text{MoF}_5)_m$. Очевидно, образуется несколько разных полимеров, так как относительная интенсивность полос в их спектре зависит от условий осаждения. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что значительная часть полос в спектре паров над кристаллическим MoF_5 [11] наблюдается и в спектрах фотолизированных полимеров $(\text{MoF}_5)_n$. Сопоставление результатов обеих работ также показывает, в чем заключается ошибка в отнесении полос в работе [11]. Из четырех полос, приписанных в [11] мономеру MoF_5 , одна — 713 см^{-1} — принадлежит примеси MoOF_4 (в [11] MoOF_4 ошибочно приписана полоса 695 см^{-1}). Вторая полоса — 683 см^{-1} — принадлежит одному из полимеров $(\text{MoF}_5)_n$. Третья — 261 см^{-1} — относится к $\nu_4 \text{ MoF}_6$. (MoF_6 образуется при частичном диспропорционировании MoF_5 в момент испарения [11]). Происхождение четвертой полосы — 112 см^{-1} — не установлено, так как область спектра ниже 200 см^{-1} в настоящей работе не исследовалась. Полосы мономера MoF_5 — 693.5 и 658 см^{-1} , полученные в настоящей работе, в [11] не наблюдались. По-видимому, концентрация мономера в парах MoF_5 значительно ниже, чем предполагалось в [11].

Авторы благодарят И. И. Босенко за предоставление им MoF_6 , а также Л. Д. Щерба за постоянный интерес к работе.

Литература

- [1] D. E. Milligan, M. E. Jascoх. *Mol. Spectrosc. Mod. Research*, 259, 1972.
- [2] С. Крейдок, А. Хинчклиф. *Матричная изоляция*. М., 1978.
- [3] R. R. S m a r d z e w s k i, W. B. F o x. *J. Chem. Phys.*, 67, 2309, 1977.

- [4] L. H. Jones, S. Ekberg. J. Chem. Phys., 67, 2591, 1977.
[5] R. McDiarmid. J. Chem. Phys., 61, 3333, 1974.
[6] М. И. Дворкин. Автореф. канд. дисс., Л., 1977.
[7] S. Blanchard. Comis. Energ. At. Rapport, 3194, 1967.
[8] J. McDowell, R. J. Sherman, L. B. Asprey, R. G. Kennedy.
J. Chem. Phys., 62, 3974, 1975.
[9] D. L. Hildenbrand. J. Chem. Phys., 65, 614, 1976.
[10] B. J. Krohn, W. B. Person, J. Overend. J. Chem. Phys., 65, 969, 1976.
[11] N. Acquista, S. Abramowitz. J. Chem. Phys., 58, 5484, 1973.

Поступило в Редакцию 21 марта 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ