

Г. Н. МАКЕЕВ, В. Ф. СИНЯНСКИЙ, Б. М. СМЕРНОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФТОРИДОВ В БЛИЖНЕЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 23 I 1975)

В связи с развитием фотохимических методов получения и исследования неорганических соединений представляют интерес данные о сечениях поглощения в области длин волн, где возможна диссоциация или возбуждение соединений-реагентов. Из вида спектра и данных по поглощению света можно судить о возможности проведения фотохимических реакций, которые можно осуществлять по выбранному энергетическому каналу. Особый интерес вызывают неорганические фториды как реагенты или поставщики активных частиц — радикалов и атомов фтора.

В данной работе измерены сечения поглощения KrF_2 , N_2F_4 и NF_3 в газовой фазе, а также оценены сечения для BF_3 , CF_4 и SF_6 в области 2100–6000 Å.

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-8 по двухлучевой схеме. Дисперсия прибора 10 Å/мм, фотометрическая точность 1%. Никелевая кювета с оптической длиной 100 м, снабженная окнами из флюорита диаметром 25 мм, уплотненными на тефлоновые прокладки, перед измерениями пассивировалась фтором на течение нескольких часов. В канале сравнения спектрофотометра находилась идентичная вакуумированная кювета.

Давление газа измерялось дифференциальным датчиком давления типа ДП-5, а также образцовым манометром. Измерения проводились при температуре 22,5° С, которая определялась с точностью 0,1°.

Чистота NF_3 и N_2F_4 контролировалась масс-спектрометрически, KrF_2 по РVT-измерениям продуктов разложения и по инфракрасным спектрам. Основной примесью в тетрафторгидразине было C_2F_6 , а в трифториде азота — кислород и азот (3%), которые удалялись откачкой при температуре — 196°.

Полученные данные представлены на спектрофотограммах рис. 1 и в таблицах 1, 2. С целью отработки методики авторами были измерены сечения поглощения фтора в газовой фазе (табл. 1). Эти данные согласуются, в пределах ошибки измерения, с данными работы (1), за исключением небольшого различия в коротковолновой части спектра. Спектр поглощения дифторида криптона непрерывный, коэффициенты поглощения определялись для давлений 3, 6, 9, 16, 30, 60 мм рт. ст., после чего выбиралось среднее значение сечения поглощения для каждой длины волны (табл. 2).

Спектр поглощения тетрафторгидразина N_2F_4 приведен на рис. 1. Поглощение непрерывное, коэффициенты поглощения представлены в табл. 2. Спектры получены при давлениях 15, 60, 120, 240, 480, 860, 1720 мм рт. ст. Пик поглощения с диффузными полосами при $\lambda=2600$ Å обусловлен поглощением радикалов NF_2 (2, 3).

Считая, что давление $p_{NF_2} = \sqrt{K \cdot p_{N_2F_4}}$ (K — константа равновесия) пропорционально концентрации C_{NF_2} , можно оценить сечение поглощения NF_2 в максимуме. Оно отличается от приведенного в работе (2) и соответствует $(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-19}$ см² или 241 ± 12 л/моль·см. Отличие связано с тем, что в работе (2) концентрация NF_2 выражалась через константу равновесия, найденную в 1961 г. (2).

В данной работе использовалась константа равновесия ⁽⁴⁾, полученная на основании результатов совокупности работ.

Трифторид азота имеет непрерывное поглощение при малых давлениях в области 1800—1250 Å, увеличивающееся в коротковолновой части спектра и приближающееся к нулю при 1800 Å ⁽⁵⁾.

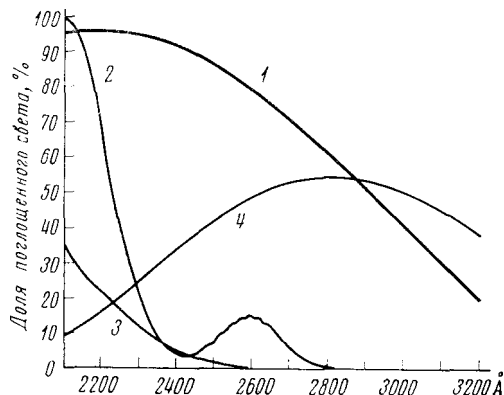


Рис. 1. Спектры поглощения KrF_2 ($p=16$ мм рт. ст.) (1), N_2F_4 ($p=120$ мм рт. ст.) (2), NF_3 ($p=1130$ мм рт. ст.) (3) и F_2 ($p=120$ мм рт. ст.) (4) в газовой фазе ($t=22,5^\circ C$, оптическая толщина 10 см, спектрофотометр СФ-8)●

Нами были получены спектры поглощения трифторида азота при давлениях 150, 300, 600, 750, 1130 мм рт. ст. Сечение поглощения оказалось небольшим (0,32 л/моль·см) даже при 2100 Å. Данные представлены в табл. 2. В области 2600—25000 Å трифторид азота прозрачен.

Были предприняты попытки измерить сечения поглощения для соединений BF_3 , CF_4 и SF_6 в газовой фазе. В области длин волн 2100—6000 Å они оказались прозрачными до давления 2 атм., т. е. верхний предел сечения поглощения меньше или равен $4 \cdot 10^{-23}$ см² или 0,01 л/моль·см.

Непрерывный вид спектров поглощения KrF_2 , N_2F_4 , NF_3 в области 2100—3000 Å, т. е. энергий 6—4 эв, предполагает возможность их фотодиссоциации на радикалы и атомы, так как средняя энергия связи для KrF_2 , N_2F_4 и NF_3 соответствует 0,5 эв (по связи $Kr-F$ в KrF_2), 3 эв (по связи $N-F$ в N_2F_4) и 2,7 эв (по связи $N-F$ в NF_3) ⁽⁶⁾. Отмечено образование NF_2 -радикалов и F-атомов при импульсном фотоллизе тетрафторгидразина ⁽⁷⁾, аналогичные процессы могут иметь место при фотодиссоциации трифторида азота и дифторида криптона.

Распад молекулы происходит в результате перехода молекулы в электронное состояние, в котором имеет место отталкивание между входящими в молекулу атомом фтора и оставшимся радикалом.

Уровни энергии основного (нижнего) и возбужденного (верхнего) состояния зависят от координаты R , характеризующей относительное движение атома фтора и оставшегося радикала молекулы. Сечение фотодиссоциации молекулы равно ⁽⁸⁾

$$\sigma_{\text{дисс}} = \frac{\mu q \omega}{\epsilon \pi \hbar^2 c} \int |D_{0q}|^2 dO_q, \quad (1)$$

где μ — приведенная масса разлетающихся компонент молекулы — атома фтора и радикала, q — волновой вектор, характеризующий их относительное движение, $\hbar\omega$ энергия фотона, dO_q — элемент телесного угла, характеризующий направление вылета атома фтора, D_{0q} — матричный элемент оператора дипольного момента, взятый между состояниями перехода. При этом волновая функция начального состояния ψ_0 нормирована на единицу, а волновая функция конечного состояния ψ_q нормирована условием

$$\int \psi_q^*(\mathbf{r}) \psi_{q'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}'),$$

где \mathbf{r} — совокупность всех координат молекулы.

Отделим в выражении (1) электронные координаты от ядерных и получим интегральное соотношение для сечения диссоциации, исключив из него ядерные координаты. Для этого представим волновую функцию каж-

Сечения поглощения фтора в газовой фазе

$\lambda, \text{ \AA}$	Данные авторов			Данные (1) $\epsilon, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\lambda, \text{ \AA}$	Данные авторов			Данные (1) $\epsilon, 10^{-20} \text{ см}^2$
	$\epsilon, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\epsilon, \text{ л/моль} \cdot \text{ см}$	относительн. ошибка, %			$\epsilon, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\epsilon, \text{ л/моль} \cdot \text{ см}$	относительн. ошибка, %	
2100	0,27	0,71	4,9	0,42	3100	1,87	4,89	4,2	1,89
2200	0,47	1,17	3,6	0,61	3200	1,57	4,11	3,9	1,58
2300	0,72	1,88	3,4	0,83	3300	1,30	3,39	5,4	1,28
2400	1,06	2,77	4,5	1,15	3400	1,01	2,65	7,2	0,98
2500	1,45	3,79	3,7	1,52	3500	0,76	1,99	5,4	0,72
2600	1,81	4,74	4,3	1,89	3600	0,56	1,46	6,1	0,52
2700	2,11	5,51	4,6	2,15	3700	0,40	1,05	6,8	0,35
2800	2,27	5,93	4,4	2,27	3800	0,28	0,74	7,4	0,24
2850	2,29	5,99	3,9	2,29	3900	0,21	0,54	9,1	0,16
2900	2,28	5,95	4,0	2,27	4000	0,14	0,36	5,3	0,11
3000	2,11	5,53	3,9	2,14	4100	0,10	0,26	7,6	0,08

Таблица 2

$\lambda, \text{ \AA}$	$\epsilon, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\epsilon, \text{ л/моль} \cdot \text{ см}$	Относительн. ошибка, %	$\lambda, \text{ \AA}$	$\epsilon, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\epsilon, \text{ л/моль} \cdot \text{ см}$	Относительн. ошибка, %
Сечения поглощения дифторида криптона				Сечения поглощения тетрафторгидразина *			
2100	57,0	149	3	2150	84,9	22,2	4
2200	56,3	147	5	2200	37,8	9,9	2
2300	52,7	138	8	2250	18,1	4,7	3
2400	47,5	124	1	2300	7,8	2,0	6
2500	38,8	101	1	2350	3,6	0,9	13
2500	30,2	79	3	2400	1,9	0,5	30
2700	23,4	61	3	Сечения поглощения трифторида азота			
2800	17,3	45	6	2100	1,22	0,319	3
2900	12,7	33	8	2150	0,90	0,237	5
3000	9,3	24	11	2200	0,71	0,187	2
3100	6,8	17	16	2250	0,51	0,133	5
3200	5,3	13	20	2300	0,37	0,097	4
				2350	0,25	0,066	5
				2400	0,16	0,041	3

* От 3000 до 6000 \AA тетрафторгидразин прозрачен.

дого состояния в виде произведения электронной и ядерной волновой функции. Тогда получим $D_{0q} = d_{01} S_{0q}$, где d_{01} матричный элемент от оператора дипольного момента, взятый между электронными волновыми функциями, а S_{0q} — интеграл перекрытия между ядерными волновыми функциями

$$S_{0q} = \int \Phi_0(R) \Phi_q(R) 4\pi R^2 dR.$$

Здесь $\Phi_0(R)$, $\Phi_q(R)$ — ядерные волновые функции начального и конечного состояний, причем ядерная волновая функция начального состояния нормирована на единицу, а волновая функция конечного состояния нормирована условием $\int \Phi_q^*(R) \Phi_q(R) 4\pi R^2 dR = (2\pi)^3 \delta(q - q')$. Условие позволяет получить следующее соотношение для интеграла перекрытия:

$$\int |S_{0q}|^2 dq = \int |S_{0q}|^2 q^2 dq dO_q = (2\pi)^3. \quad (2)$$

С учетом введенных обозначений можем переписать выражение (1) в виде:

$$\sigma_{\text{дисс}}(\omega) = \frac{\mu}{4\pi m} q \frac{e^2}{\hbar c} \int |S_{0q}|^2 dO_q f, \quad (3)$$

где m — масса электрона, $j = \frac{2}{3} \frac{m\omega}{e^2\hbar} |d_{01}|^2$ сила осциллятора для электронного перехода. Будем считать, что сила осциллятора для электронного перехода не сильно зависит от ядерной координаты. Тогда, учитывая закон сохранения энергии $\hbar\omega = D + \hbar^2 q^2 / 2\mu$, где D — энергия диссоциации, и считая, что f в области колебания ядер не изменяется, получим на основании соотношения (2) следующее интегральное соотношение для сечения фото-диссоциации (9):

$$\int \sigma_{\text{дисс}}(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} f. \quad (4)$$

Ниже приводим силы осцилляторов для электронного перехода, которые на основании формулы (4) восстановлены из результатов представленных здесь измерений

Соединение	Сила осциллятора
KrF ₂	7 · 10 ⁻³
N ₂ F ₄	2,3 · 10 ⁻⁴
NF ₃	4,4 · 10 ⁻⁶
F ₂	3,2 · 10 ⁻⁴

Авторы выражают благодарность А. П. Бабичеву за помощь при проведении масс-спектрометрических измерений и обсуждение результатов.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило
5.1.1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. K. Steunenberg, R. C. Vogel, J. Am. Chem. Soc., v. 78, 904 (1956). ² F. A. Johnson, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 3043 (1961). ³ Л. А. Кузнецова, Ю. Я. Кузьяков, В. М. Таревский, Оптика и спектроскопия, т. 16, 3, 542 (1964). ⁴ А. В. Панкратов, Химия фторидов азота, М., 1973. ⁵ S. R. Paglia, A. V. F. Duncan, J. Chem. Phys., v. 34, 1003 (1961). ⁶ Г. Н. Макеев, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайванов, В сб.: Химия плазмы, в. 2, М., 1975. ⁷ В. М. Заманский, Е. Н. Москвитина, Ю. Я. Кузьяков, Вестн. Моск. ун-та, Химия, № 4, 458 (1974). ⁸ Б. М. Смирнов, Физика слабоионизированного газа, М., 1972. ⁹ А. Дункан и др., Применение спектроскопии в химии, ИЛ, 1959.