

SF₆

1977

18 Б320. Микроволновое поглощение в газообразном SF₆ в области 2,3 см⁻¹. Urbaniak J. L., Resor G. E., Dagg I. R. Microwave absorption in gaseous SF₆ in the region of 2,3 см⁻¹. «Can. J. Phys.», 1977, 55, № 7—8, 671—672 (англ.; рез. франц.)

Измерено поглощение газ. SF₆ в области частот около 2,3 см⁻¹ при т-ре 295° К в диапазоне плотностей газа от 15 до 30 амага. Полученные данные хорошо описывает ур-ние $\epsilon''/\gamma = 7,2 \cdot 10^{-10} \rho + 2,2 \cdot 10^{-10} \rho^2$, где ϵ'' — мнимая часть комплексной диэлектрич. постоянной SF₆, γ — частота в см⁻¹, ρ — плотность газа в амага. Неопределенность в коэф. линейного члена составляет ~300% и в коэф. квадратичного члена ~30%. Эксперим. данные хорошо согласуются с лит. ИК-результатами. На основе ИК- и МВ-данных определена численная величина интеграла Крамерса — Кронига. Обсуждается точность определения гексадекапольного момента SF₆ на основе классич. теории диэлектрич. постоянной и соотношения Крамерса — Кронига. С. Н. Мурзин

м. в.
спектр

Х. 1974
N 18

SF₆

1977

M. B. Churnish

87: 124857a Microwave absorption in gaseous sulfur hexafluoride in the region of 2.3 cm^{-1} . Urbaniak, J. L.; Reesor, G. E.; Dagg, I. R. (Dep. Phys., Univ. Waterloo, Waterloo, Ont.). *Can. J. Phys.* 1977, 55(7-8), 671-2 (Eng). Microwave absorption in gaseous SF₆ is reported at 295 K in the d. range 15-30 amagat and in the region of 2.3 cm^{-1} . The microwave results are compared with the extrapolated IR results.

C. A. 1977, 87 n 16

SF₆

1977

10 Д540. Микроволновое поглощение в газообразном SF₆ вблизи 2,3 см⁻¹. Urhaniak J. L., Rescor G. E., Dagg I. R., Microwave absorption in gaseous SF₆ in the region of 2,3 см⁻¹. «Can. J. Phys.», 1977, 55, № 7—8, 671—672 (англ.; рез. франц.)

Вблизи 2,3 см⁻¹ при t-ре 295° K измерено микроволн. поглощение в газообразном SF₆ при различных плотностях. Для зависимости комплексной части диэлектрич. постоянной от плотности газа получено соотношение $\epsilon''/\nu = 7,2 \cdot 10^{-10} \rho + 2,2 \cdot 10^{-10} \rho^2$. Результаты ранних ИК-измерений экстраполированы на область низких частот. Получено удовлетворительное согласие между ИК- и микроволн. измерениями.

М. Р. Алиев

м. в.
смерь

Ф. 1977-10

SF₆

(2i)

1978
7 Б248. Анализ полосы $3\nu_3$ в SF₆. Ackers-
halt J. R., Flicker H., Galbraith H. W., King
Joe, Person Willis B. Analysis of $3\nu_3$ in SF₆.
«J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 4, 1461—1464 (англ.)

С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра изме-
рена полоса поглощения $3\nu_3$ молекулы SF₆ в области
2800—2850 см⁻¹ с разрешением 0,04 см⁻¹. Измерения
проводились с помощью ячейки типа Уайта с длиной
поглощающего слоя 8,25 м и давл. 100 мм. Изучена
зависимость интенсивности спектра от т-ры. В полосе
 $3\nu_3$ обнаружена интенсивная дублетная Q-ветвь. Начала
полос оценены в 2830,20 и 2827,62 см⁻¹. На основании
измерений интенсивностей и их т-рной зависимости под-
тверждено отнесение наблюдаемых двух Q-ветвей к
двум F_{1s}-компонентам состояния $3\nu_3$ молекулы SF₆.

С. Б. Осин

X11-1445

2. 1979, N7

SF₆

XII- 1445

1978

89: 171285p Analysis of $3\nu_3$ in sulfur hexafluoride. Ackerhalt, J. R.; Flicker, H.; Galbraith, H. W.; King, Joe; Person, Willis B. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N.

Mex.). *J. Chem. Phys.* 1978, 69(4), 1461-4 (Eng). Studies of the $3\nu_3$ absorption band in SF₆ at 2800-2850 cm⁻¹ were completed with a Fourier-transform IR spectrometer at a spectral resolu. of 0.04 cm⁻¹. This study confirms the results reported earlier by H. Kildal (1977) on the general shape of this absorption band. The absorption was studied as a function of temp., allowing a definite assignment to be made of the ground state features obsd. in this spectrum at room temp. The ground state absorption to $3\nu_3$ appears with a double Q-branch [std. band origins at 2830.22 and 2827.62 (± 0.06) cm⁻¹]. The intensities and temp. dependence studies confirm the assignment by K. Fox (1978) of these 2 Q branches to the 2 F_{1u} components of the $3\nu_3$ state.

(Di)

C. A. 1978, 89, N20

S.F.
6

1978

3 Д359. Анализ полосы $3\nu_3$ SF_6 . Ackerhalt J. R., Flicker H., Galbraith H. W., King Joe, Person Willis B. Analysis of $3\nu_3$ in SF_6 . «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 4, 1461—1464 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения молекул SF_6 в газовой фазе при давлении 700—100 мм рт. ст. методом Фурье-спектроскопии с разрешением $0,04 \text{ см}^{-1}$ в области 2800—2850 см^{-1} . Зарегистрированы пики поглощения 2818, 2822, 2824, 2827,42, 2827,50 и 2829,70 см^{-1} , отнесенные к Q-ветвям полос колебания $3\nu_3$ и ряда горячих переходов. Анализ относит. интенсивностей наблюдаемых пиков поглощения при T -рах 200, 300 и 368° К позволяет утверждать, что максимумы поглощения 2827,50 и 2829,70 см^{-1} соответствуют Q-ветвям переходов между основным состоянием и двумя уровнями симметрии F_{1u} состояния $3\nu_3$ молекулы F_6 . Библ. 18. Ю. М. Л.

И. К. Снеки
получен

Х11-1445

р. 1979, №3

4 SF₆

вращат.
спектр.

1978

3 Д360. Бесстолкновительное многофотонное возбуждение SF₆: сравнение ангармонических осцилляторов с и без октаэдрического расщепления при наличии вращательных эффектов. Ackerhalt J. R., Galbraith H. W. Collisionless multiple photon excitation of SF₆: A comparison of anharmonic oscillators with and without octahedral splitting in the presence of rotational effects. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 3, 1200—1206 (англ.)

Изучено октаэдрич. расщепление в многофотонном поглощении ИК-излучения газообразной шестифтористой серой в свете недавних измерений и анализа спектра 3ν₃ поглощения SF₆ Килдалом («J. Chem. Phys.», 1977, 67, 1287). Показано, что простая модель ангармонич. осциллятора, учитывающая вращательные эффекты в первом порядке, хорошо описывает возбуждение ν₃ в SF₆. Обсуждается влияние вращательного расщепления на многофотонное поглощение. Библ. 22.
Б. Д. Ф.

Ф. 1949/13

1978

SF₆
CS₂Электр.
строение

10 Б106. Электронное строение молекул SF₆ и CS₂, исследованное методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии высокого разрешения. Agren H., Nordgren J., Selander L., Nordling C., Siegbahn K. Valence electron structure of the SF₆ and CS₂ molecules, studied in high resolution X-ray emission. «Phys. scr.», 1978, 18, № 6, 499—505 (англ.)

Проведены измерения рентгеновских эмиссионных S L-, F K- и C K-спектров высокого разрешения в молекулах SF₆ и CS₂. В спектрах SF₆ при энергиях ~151 эв обнаружена группа узких линий, не соотв-щих переходам с валентных МО на основные уровни S и F. Эти линии объяснены переходами в заряженных фрагментах атомарной серы. В CS₂ также обнаружены 2 полосы при энергиях 146 и 149 эв, соотв., к-рые не отвечают одноэлектронным переходам с валентных МО, а связаны с двухэлектронными процессами типа монополяного

⊕1 ⊠

2.10.79/10

возбуждения. Для SF_6 с использованием волновых функций основного состояния, полученных неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО («Chem. Phys. Lett.», 1970, 4, 471) в различных приближениях рассчитаны интенсивности L -спектров серы. Сопоставление эксперим. и теор. интенсивностей показало, что для описания электронного строения и хим. связи в SF_6 в набор базисных АО необходимо включать $3d$ -орбитали серы, а также недостаточность для описания L -эмиссии в SF_6 одноцентровой модели и необходимость учитывать двухцентровые вклады в вероятность переходов.

И. А. Тополь

SF₆

ommuch 6506

1978

Barber M, et al.

(7)

Mol. Phys., 1978,

35 (6), 1745-51

geomorph
mesas chys

SF₆

диссоц.
ионизация

ф. 1078, № 2

12 Д1202. Многофотонное возбуждение и диссоциативная ионизация SF₆. Bar-ziv Ezzu, Kairi Oded. Multiphoton excitation and dissociative ionization of SF₆. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 56, № 1, 47—49 (англ.)

Предложена простая модель, объясняющая результаты экспериментов (Brunner et al., «Chem. Phys.», 1977, 67, 1547) по определению зависимости вероятности диссоциативной ионизации молекул SF₆ электронным пучком от интенсивности возбуждающего излучения CO₂-лазера. Получено выражение, описывающее зависимость концентрации ионизированных фрагментов молекул SF₆⁺ от энергии возбуждения при двух известных параметрах (σ — константа, характеризующая насыщение, и n — порядок многофотонного процесса). По результатам экспериментов найдены эти константы ($\sigma = 0,16$, $n = 3$). Отмечено соответствие теоретических и эксперим. результатов. Проведены оценки скоростей образования ионных фрагментов молекулы SF₆. Библ. 17.

М. Ю. Н.

SF₆

1978

88: 110909c Structures of hexacoordinate compounds of main-group elements. Part III. An electron diffraction study of sulfur hexafluoride. Bartell, L. S.; Doun, S. K. (Dep. Chem., Univ. Michigan, Ann Arbor, Mich.). *J. Mol. Struct.* 1978, 43(2), 245-9 (Eng). Gas-phase SF₆ is a regular octahedron with an S-F bond length (r_g) of 1.561(2) Å and mean

amplitudes of vibration of 0.044(1) Å for S-F, 0.056(6) Å for F-F_{trans}, and 0.061(2) Å for F-F_{cis}. Uncertainties correspond to 3σ.

см.рук.
н.а.р.м.



C.A., 1978, 88, 116

SF₆

1978

структ.
молекулы

13 Б96. Структура шестикординатных соединений элементов главных подгрупп. Часть III. Электронографическое исследование. Bartell L. S., Doun S. K. Structures of hexacoordinate compounds of main-group elements. Part III. An electron diffraction study of SF₆. «J. Mol. Struct.», 1978, 43, № 2, 245—249 (англ.)

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы SF₆. Установлено, что молекула является правильным октаэдром с межъядерным расстоянием $l_g(\text{S—F}) = 1,561(2) \text{ \AA}$ и среднеквадратичными амплитудами колебаний (А): $l_g(\text{S—F}) = 0,044(1)$, $l_g(\text{F—F}_{\text{транс}}) = 0,056(6)$ и $l_g(\text{F—F}_{\text{дис}}) = 0,061(2)$. Значения погрешностей соответствуют величинам 3σ . В. Спиридонов

2. 1978, № 13

SF₆
PF₅

расчет
ядерного
спина

⑦) ☒

Ф. 1949, 13

1949
3 Д162. Определение полного ядерного спина в ро-
вибронном состоянии. Применение к молекулам SF₆ и
PF₅. Bordé J. Determination of the total nuclear spin
in a rovibronic state application to the molecules SF₆
and PF₅. «J. phys. Lett.» (France), 1978, 39, № 12,
175—178 (англ.; рез. франц.)

Рассмотрены три способа вычисления полного ядер-
ного спина, необходимого для расчетов сверхтонкой
структуры, в ровибронных состояниях, классифицируе-
мых по точечной группе симметрии многоатомной мо-
лекулы. Используется теорема Фробениуса и структура
матриц приводимого по SO(3) представления, поро-
ждаемого прямым произведением спиновых функций n
тождественных ядер молекулы, в базисе неприводимых
представлений группы $S_n \times C_i$ (S_n — группа симметрии,
а C_i содержит тождественное преобразование и инвер-
сию), подгруппе которой изоморфна точечная группа
симметрии молекулы. Вычислены характеры ядерных
спиновых ф-ций с заданным значением полного спина
для молекул SF₆ и PF₅, описаны применения развитых
методов к конкретным ровибронным состояниям этих
молекул.

Р. Мухтаров

1978

SF₆

(v₃)

89:50826g Emission spectrum of the ν_3 band of sulfur hexafluoride at 1780 K. Bott, Jerry F. (Ivan A. Getting Lab., Aerosp. Corp., El Segundo, Calif.). U. S. NTIS, AD Rep. 1978, AD-A049865, 14 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Gov. Rep. Announce. Index (U. S.) 1978, 78(9), 106. The emission spectrum of the ν_3 band of SF₆ at 1780 K is measured in a shock tube. At this high temp., the emission peaks at a frequency of 907 cm⁻¹; at room temp., the band has a peak intensity at 948 cm⁻¹. Lyman and Nowak obsd. similar but proportionately smaller shifts of the spectral max. to lower frequencies at temps. between 400 and 800 K. A knowledge of the high-temp. spectral distribution of the ν_3 band is important for the design and interpretation of isotope sepn. expts. in which SF₆ is dissociated by selective multiphoton absorption of CO₂ laser photons.

C. A. 1978. 89 v 6

1978

SF₆спектр
излучения

4 Б141. Спектр испускания SF₆ в области ν_3 при 1780 К. Bott J. F. Emission spectrum of the ν_3 band of SF₆ at 1780 K. «Appl. Phys. Lett.», 1978, 32, № 10, 624—626 (англ.)

Измерен спектр испускания гексафторида серы в области полосы ν_3 (10—12 мкм), возбуждаемый в ударной трубе ($T=1780$ К, Ar+0,05% SF₆, $p=0,93$ атм). Максимум полосы ($\nu_{\text{макс.}}$) — при $0,07$ см⁻¹ (11,02 мкм), ширина полосы ($\Delta\nu$) после введения поправок на аппаратную функцию монохроматора и самопоглощение составляет 42 ± 6 см⁻¹. Полученные значения $\nu_{\text{макс.}}$ и $\Delta\nu$ сравниваются с результатами аналогичных исследований в области т-р 400—800 К. Показано, что в интервале 300—1780 К с увеличением т-ры $\nu_{\text{макс.}}$ линейно смещается в область меньших частот, а $\Delta\nu$ линейно возрастает. Отмечается, что подобного рода данные могут быть использованы при разработке методов разделения изотопов посредством селективного двухчастотного многофотонного поглощения.

В. М. Ковба

2.1979N4

1978

SF₆2
3

89: 14293x Emission spectrum of the ν_3 band of sulfur hexafluoride at 1780°K. Bott, J. F. (Ivan A. Getting Lab., Aerosp. Corp., El Segundo, Calif.). *Appl. Phys. Lett.* 1978, 32(10), 624-6 (Eng). The emission spectrum was measured of the ν_3 band of SF₆ at 1780 K in a shock tube. At this high temp., the emission peaks at a frequency of 907 cm⁻¹ (11.02 μ m); at room temp., the band has a peak intensity at 948 cm⁻¹. J. L. Lyman and A. V. Nowak (1975) obsd. similar, but proportionately smaller shifts of the spectral max. to lower frequencies at temps. between 400 and 800 K. A knowledge of the high-temp. spectral distribution of the ν_3 band is important for the design and interpretation of isotope sepn. expts. in which SF₆ is dissocd. by selective multiphoton absorption of CO₂ laser photons.

C.A., 1978, 89, NR

SF₆

M.N.

1948

89: 82376b Effects of molecular rotation and vibration-rotation interaction on collisionless multiple-photon excitation of sulfur hexafluoride. Cantrell, C. D.; Fox, K. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *Opt. Lett.* 1978, 2(6), 151-3 (Eng). The effects of mol. rotation and vibration-rotation interaction and thermally excited vibrational states on the collisionless multiple-photon excitation (CMPE) of SF₆ are calcd. numerically, by using vibrational anharmonic parameters derived from recent spectroscopic data. This is the 1st calcn. of CMPE in SF₆ that employs the rotational energy level and transition moments appropriate for a spherical-top mol. This calcd. multiphoton threshold for CMPE in SF₆ is lower by orders of magnitude than the threshold calcd. without rotations. A tentative assignment is made of 1 transition in the $\nu_3 \rightarrow 2 \nu_3$ spectrum of SF₆. The dependence of CMPE on laser frequency and intensity and on the initial rotational state of the SF₆ mol. was studied.

C.A. 1948, 29, N10

1948

SF₆

SeF₆

TeF₆

(Vi)

(+2) ☒

88: 200159n Vapor-phase intensity studies of the Raman-active bands of Group 6 hexafluorides. Clark, R. J. H.; D'Urso, N. R. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll., London, Engl.). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1978, (2), 170-3 (Eng). Vapor-phase Raman spectra were detd. for MF₆ (M = S, Se, Te) with 488.0 and/or 514.5-nm excitation at ~0.5 atm and ~295 K. The intensities of the $\nu_1(a_{1g})$, $\nu_2(e_g)$, and $\nu_5(t_{2g})$ bands were detd. relative to that of the $\nu(a_1)$ band of CH₄ as external std.; Raman scattering activities and differential cross sections were calcd. for each band. Mol., bond, and bond-component polarizability derivs., and bond anisotropies were deduced in all cases. The bond polarizability deriv. values are 1.73, 1.65, and 1.35 Å² for the SeF, TeF, and SF bonds, resp.; this order agrees with the predictions of a delta-function potential model of chem. bonding and hence with fractional Pauling covalent bond characters of SF (0.61) ≥ SeF (0.60) >> TeF (0.47). A Pauling electronegativity for Te of 2.25 was deduced using the model.



C.A. 1948, 88, 126

X 11-1832a

1948

SF₆SeF₆TeF₆

(Ae)

E

X, 1948, N 18

18 B77. Ионизация при столкновениях между быстрыми атомами щелочных металлов и некоторыми молекулами гексафторидов. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. Collisional ionization between fast alkali atoms and selected hexafluoride molecules. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 5, 2023—2036 (англ.)

Измерены зависимости сечений образования различных отриц. ионов при столкновениях в скрещенных молек. пучках атомов щелочных металлов (Na, K, Cs) и молекул гексафторидов MF₆ (M=S, Se, Te, Mo, W, Re, Jg, Pt) от энергии относит. движения сталкивающихся частиц и определены пороги р-ций. Измерены зависимости порогов образования отрицат. ионов от т-ры молекул мишени MF₆, на основании чего для M=S, Se, Te получены значения сродства к электрону соотв. $0,46 \pm \pm 0,2$, $2,9 \pm 0,2$ и $3,3 \pm 0,2$ эв. Измерены также зависимости от т-ры порогов появления SF₃⁻ при столкновениях SF₄ с атомами щел. металлов, на основании к-рых, а также зависимостей от т-ры порога появления SF₅⁻ из SF₆, определены значения сродства к электрону

SF_n . Для $n=6, 5, 4, 3$ получены, соотв., значения $0,46 \pm 0,2$, $2,71 \pm 0,2$, $0,78 \pm 0,2$ и $3,07 \pm 0,2$ эв. Установлено, что для $M=Mo, W, Re, Jg$ и Pt ионы MF_6^- наблюдаются при т-ре молек. пучков щел. металлов в интервале $100-300^\circ$, на основании чего для миним. значения сродства к электрону MF_6 для перечисленных M получена величина 5,3 эв. Е. Николаев

1979

10 Д216. Ионизация при столкновениях быстрых атомов щелочных металлов с шестифтористыми молекулами. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. Collisional ionization between fast alkali atoms and selected hexafluoride molecules. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 5, 2023—2036 (англ.)

Исследованы процессы столкновений атомов А ($A \equiv Na, K, Cs$) с шестифтористыми молекулами MF_6 ($M \equiv S, Se, Te, Mo, W, Re, Ir, Pt$) в диапазоне энергий атомов $\sim 0-40$ эв. При измерениях использовалась ранее описанная, но несколько усовершенствованная эксперим. установка (Nalley S. J. et al., «J. Chem. Phys.», 1973, 59, 4125). Более подробно изучены молекулы SF_6 , SeF_6 , и TeF_6 , для которых выяснено влияние т-ры мишени T на пороги реакций типа $A + MF_6 \rightarrow A^+ + MF_6^-$, $\rightarrow A^+ + MF_5^- + F$, $\rightarrow A^+ + MF_5 + F^-$ и определены скорректированные к $T \rightarrow 0$ величины электронного сродства (ϵ_c), которые оказались равными (в эв): $0,46 \pm 0,2$ (SF_6), $2,9 \pm 0,2$ (SeF_6) и $3,3 \pm 0,2$.

XII-1832a

SF_6
 SeF_6
 TeF_6

Ac ,
 ионизация
 при столкнов.

Ф: 1978, N10



(TeF_6). С приведенными значениями ЭС согласуются данные, полученные из измерений энергетич. потерь атомами А в реакциях $\text{A} + \text{MF}_6 \rightarrow \text{A}^+ + \text{MF}_6^-$ при малых углах рассеяния. ЭС для ряда молекул SF_n ($n=5, 4, 3$) определены с использованием известных энергий диссоциативных связей $D(\text{SF}_n-\text{F})$. Они равны (в эв): $2,71 \pm 0,2$ (SF_5); $0,78 \pm 0,2$ (SF_4); $3,07 \pm 0,2$ (SF_3). Для молекул MoF_6 , WF_6 , ReF_6 , IrF_6 и PtF_6 нижние пределы ЭС, определенные путем детектирования ионов MF_6^- , образуемых при столкновениях пучков атомов щелочных элементов с тепловыми энергиями ($\sim 100-300^\circ \text{C}$) с MF_6 соответствуют ~ 5 эв. Библ. 58. И. Флакс



SF₆

1978

(2i)

89: 50865u Collisionless intramolecular energy transfer in vibrationally excited sulfur hexafluoride. Deutsch, T. F.; Brueck, S. R. J. (Lincoln Lab., Massachusetts Inst. Technol., Lexington, Mass.). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 54(2), 258-64 (Eng). IR-IR double resonance measurements of the ν_3 absorption band of SF₆ using a CO₂ TEA pump laser (0.3 J/cm² max. excitation) and a cw CO₂ probe laser were carried out. These measurements probe both the coherent and quasi-continuum phases of the multiphoton dissociation process in SF₆. The spectral and temporal dependences of the induced absorption are obtained. The results give the 1st direct measurement of collisionless intramol. vibrational energy redistribution times in a vibrationally excited complex mol.; for an excess energy of 3 quanta deposited in the ν_3 mode of SF₆, the ν_3 mode comes into equil. with all the remaining vibrational degrees of freedom with a 3 ± 1 μ s time const.

C. A. 1978. 89 v6

SF₆

в дуг. разряде

(диссертация)

1978

3 Г557 Д. Изучение дугового разряда в гексафториде серы (SF₆) и в смесях аргон — SF₆. Etude d'une colonne d'arc dans l'hexafluorure de soufre (SF₆) et dans les melanges argon-SF₆. Dumax Bernard. Thèse doct. Univ. Orleans U.E.R. sci. fond. et appl., 1978. 122 p., ill. (франц.)

Основные разделы диссертации: эксперим. установка плазматрон, термодинамич. равновесие и состав плазмы, оптич. диагностика плазмы, определение плотности электронов, определение т-ры, определение характеристик дуги и расчет транспортных коэф. плазмы (электропроводности и теплопроводности), Г. К.

Х.1981.Н4

1978

SF₆
UF₆расщепл.
полосы 3v₃
в колеб.
спектре

① ⊗

10 Д150. 3v₃ колебательный спектр SF₆ и UF₆.
Fox Kenneth. 3v₃ vibrational spectra of SF₆ and
UF₆. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 5, 2512—2513
(англ.)

В базисе колебательных угловых моментов рассчита-
но расщепление полосы 3v₃ в колебательных спектрах
SF₆ и UF₆. Для обоих соединений предсказано рас-
щепление 3v₃ на две полосы примерно одинаковой ин-
тенсивности. В случае SF₆ преобладающий вклад в по-
лосу с большей энергией вносит состояние с $l=3$, а в
менее интенсивную полосу — состояние с $l=1$. Рассчи-
танная величина расщепления завышена по сравнению
с экспериментальной примерно в 7 раз, что объясняет-
ся недостаточно надежным определением основных
спектроскопич. параметров SF₆. В случае UF₆ две по-
лосы, на которые расщепляется 3v₃, представляют со-
бой смесь состояний с $l=3$ и $l=1$, входящих примерно
в равном соотношении.

О. В. Сизова

ф. 1948, № 0

1978

SF_6
 SeF_6
 TeF_6
 UF_6

(Vi)

8 Б169. Нижняя граница и значение неактивной ча-
 стоты колебания $\nu_6(F_{2u})$ для систем $XY_6(O_h)$. Fadi-
 ni A., Kemmler-Sack S. Untere Grenze und Ab-
 schätzung der inaktiven Schwingungsfrequenz $\nu_6(F_{2u})$
 für Systeme $XY_6(O_h)$. «Spectrochim. acta», 1978, A34,
 № 9, 853—855 (нем.; рез. англ.)

Предложено два новых ур-ния для расчета неактив-
 ной частоты $\nu_6(F_{2u})$ в системах XY_6 (симметрия O_h).
 Первое ур-ние позволяет найти нижний предел этой
 величины, второе — оценить реальную величину.
 В ур-ния входят величины ν_5 , F_{44} и F_{55} . В кач-ве при-
 меров ν_6 вычислена в след. соединениях: MF_6 ($M=S$,
 Se , Te , U), Ba_2SrUO_6 , $BaSrCdUO_6$, Sr_2CdUO_6 , $Ba_2Y_{0,67}$ -
 WO_6 и $Ba_2Y_{0,67}TeO_6$. В этих соединениях $\nu_6(F_{2u})$ ле-
 жит в области $363—144\text{ см}^{-1}$.

Е. Разумова

20.10.79, N8

(+3)



SF₆

excited
grey-fleshy.

v₃; v₄.

1978

88: 200271t Collisionless 16 μ m fluorescence in sulfur hexafluoride following 10 μ m carbon dioxide laser pumping: comments on the vibrational quasicontinuum. Frankel, Donald S., Jr.; Manuccia, T. J. (Nav. Res. Lab., Washington, D. C.). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 54(3), 451-6 (Eng). The ν_3 mode of SF₆ was excited at 10 μ m with a CO₂ laser and the fluorescence detected at 16 μ m from the other IR active mode, ν_4 . The risetime of the 16 μ m fluorescence is limited by the 2 μ s pumping pulse width even at pressures as low as 2 mtorr, where the mean time between collision is ~ 10 μ s. The role is discussed of the vibrational quasicontinuum in the expt. and in multiple photon IR dissociation of SF₆.

C.A., 1978, 88, N2B

SF₆

(i)

1978

9 Д475. Выражения для частоты линий трижды вырожденных фундаментальных колебаний молекул типа сферического волчка с большим угловым моментом вращения. Galbraith H. W., Patterson C. W., Krohn B. J., Harter W. G. Line frequency expressions for triply degenerate fundamentals of spherical top molecules appropriate for large angular momentum. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 73, № 3, 475—493 (англ.)

Получены выражения для частоты линий трижды вырожденных фундаментальных колебаний «тяжелых» молекул типа сферич. волчка с большим угловым моментом вращения в предположении, что оператор чисто вращательного углового момента R квантован по направлению осей 3-го или 4-го порядка. В рамках теории Хартера и Паттерсона (См. Harter W. G. et al., «Phys. Rev. Lett.», 1977, 38, 224) определены диагональные элементы оператора R с использованием стандартных 3- I символов, причем проведенный расчет

21/07/79

эквивалентен операции полной диагонализации гамиль-
тониана, вследствие чего теоретич. анализ спектров та-
ких молекул не требует привлечения октаэдрич. (или
тетраэдрич.) подгрупп симметрии для группы вращения.
Выполнен расчет вращательной структуры колебатель-
ной линии для $30 \leq I \leq 90$ и вычислены частоты враща-
тельных переходов в молекулах типа SF_6 . Показано,
что интенсивность линий запрещенных вращательных
переходов в указанном интервале значений I в 10^2 раз
меньше интенсивности линий вращений, разрешенных
правилами отбора. Библ. 19.

И. В. А.

днот
да.

1978

SF₆N₂O

NO

9 Д220. Измерение потенциалов ионизации молекул с помощью (e,2e)-спектроскопии. Measurement of ionization potentials of molecules by (e, 2e) spectroscopy. Giardini-Guidoni A., Fantoni R., Camillo-ni R., Stefani G. «Adv. Mass Spectrom. Vol. 8A. Proc. 8th Int. Conf., Oslo, 1979». London, 1978, 71—78 (англ.)

Техника совпадений, когда рассеянный и выбитый электроны регистрируются на совпадение, используется для измерения потенциалов ионизации валентных оболочек молекул SF₆, N₂O и NO. Измерения проводились при энергии первичного электронного пучка $\approx 2,6$ эВ. и энергетич. разрешении $\sim 2,6$ эВ. Измерение импульсов и энергий рассеянного и выбитого электронов полностью определяет кинематику столкновения. При этом в соответствии с законом сохранения энергии $\varepsilon_\lambda = E_0 - (E_1 + E_2)$ (E_0 , E_1 и E_2 — энергии налетающего и двух уходящих электронов) и определяет

(y)

(42) X

Ф. 1981 N 9

энергии возбуждения различных состояний остаточного иона. Изменение E_0 или $(E_1 + E_2)$ обеспечивает получение спектра, аналогичного наблюдаемому в экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии. Кроме того, $(e, 2e)$ -спектроскопия позволяет использовать переходы не только в оптически разрешенные, но и оптически запрещенные состояния иона. Приводятся ионизационные потенциалы низших состояний различной симметрии молекул SF_6 , N_2O и NO , примеры энергетич. спектров, а также ф-ции угловой корреляции рассеянного и выбитого электронов. Отмечается сильное расхождение между измеренными ф-циями угловой корреляции для $(3\sigma)^{-1}$, $(2\sigma)^{-1}$ и $(1\sigma)^{-1}$ состояний молекулы NO и расчетами, выполненными с волн. ф-циями, учитывающими наложение конфигураций.

В. С.

BX-1304

1978

PF_6^- , SF_6 , ClF_6^- , XeF_6 , LiH_6^+ , (126)
 $BF_2H_4^+$ (кб. нек. проц.)

Gimarc B.M., Liebman J.F., Kohn M.,
J. Am. Chem. Soc. 1978, 100(8), 2334

The shapes and other properties of
non-transition element comp-

plexes
C.A. 1978, 88, 126, 198079t

10



SF₆

(9)

от тисек 6576

1978

1 Б41. Расчет потенциалов ионизации молекулы SF₆ дискретно-вариационным методом X_α. Gutzev G. L., Levin A. A. DVM X_α calculations of ionization potentials of the SF₆ molecule. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 2, 235—238 (англ.)

Дискретно-вариационным методом проведены вычисления потенциалов ионизации молекулы SF₆. Электронная плотность аппроксимировалась линейной комбинацией сферически симм. одноэкспонентных функций, центрированных на атомах, коэф. линейной комбинации находились по методу наименьших квадратов. Испол-

2.1979. N1

зован *sp*-базис численных хартри-фоковских АО, а также *d*-орбитали слейтеровского типа на атоме S. В кач-ве обменного параметра α взято среднее от атомных значений Шварца, расчет ПИ проводился в рамках слейтеровской концепции переходного состояния. В *sp*-базисе получен следующий порядок валентных уровней (в порядке возрастания ПИ): $1t_{1g} < 1t_{2u} \sim 5t_{1u} < 3e_g < 1t_{2g} < 4t_{1u} < 5a_{1g}$, что согласуется с эксперим. данными и результатами неэмпирич. расчетов. Включение в базис *d*-АО S приводит к стабилизации уровней $3e_g$ и $1t_{2g}$, однако без изменения последовательности МО. Проведен анализ заселенностью по Малликену, полученные результаты сопоставлены с данными др. расчетов молекулы SF_6 различными методами.

М. Гофман

ВММММ 6576

1978

SF₆

12 Д171. Расчеты ионизационных потенциалов молекулы SF₆ дискретным вариационным методом (ДВМ) Х α . Gutzev G. L., Levin A. A. DVM Х α calculations of ionization potentials of the SF₆ molecule. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 2, 235—238 (англ.)

Электронная структура молекулы SF₆ рассчитана методом ДВМ Х α . В приближении переходного состояния вычислены ионизационные потенциалы, которые сопоставлены с результатами других расчетов и экспериментом. Базисные ф-ции метода представляют собой линейные комбинации одноэкспонентных орбиталей. Рассмотрено влияние подключения S3d-ф-ций на ионизационные потенциалы SF₆. Рассчитанные потенциалы ионизации внешних оболочек ($E_i \leq 50$ эв) очень хорошо согласуются с экспериментальными. Большие отличия наблюдаются в энергиях остовных уровней по сравнению с другими расчетами. Подключение d-орбиталей повышает энергию ионизации 3e_g на $\approx 0,6$ эв и 1t_{2g} на $\approx 0,9$ эв, однако при этом ухудшается согласие с экспериментом для уровней 1t_{1g} и 5a_{1g}. И. Гегузин

(У)

ор. 1978
N12

SF₆

omnibus 6.546

1978

(7)

89: 138106h DVM $X\alpha$ calculations of ionization potentials of the sulfur hexafluoride molecule. Gutsev, G. L.; Levin, A. A. (N. S. Kurnakov Inst. Gen. Inorg. Chem., Moscow, USSR). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 57(2), 235-8 (Eng). Ionization potentials of SF₆ were calcd. with the help of the discrete variational $X\alpha$ method. A basis of numerical Hartree-Fock functions was used. Slater-type functions (3d) were also included into the basis set to investigate the effect of 3d S orbitals. The ordering of the levels calcd. in the *sp* basis is $1t_{1g}$, $1t_{2u} + 5t_{2u}$, $1t_{2g}$, $4t_{1u}$, $5a_{1g}$. The effect of 3d orbitals is restricted to some lowering of the e_g and t_{2g} levels, the level ordering being unaffected.

C. A. 1978, 29, N16

SF₆

1978

12 Д479. ИК-спектроскопия в сверхзвуковых молекулярных пучках: полоса ν_3 соединения SF₆ на длине волны 10,6 мк. Kim K. C., Holland R. F., Filip H. Infrared spectroscopy in supersonic molecular beams: ν_3 band of SF₆ at 10,6 μm . «Appl. Spectrosc.», 1978, 32, № 3, 287—289 (англ.)

И. В. А.

Исследован контур ИК-полосы ν_3 переохлажденного газообразного SF₆ (I) с длиной волны $\sim 10\text{--}6$ мк в сверхзвуковой струе. Выполнен теоретич. расчет контура полосы ν_3 I при т-рах 90 и 300° К. Предположено, что т-ра I в сверхзвуковой струе составляет $\sim 90^\circ$ К. Показано, что при интерпретации ИК-спектра I, полученного в сверхзвуковой струе, необходимо учитывать неоднородность струи и вариации коэф. поглощения в области спектральной щели. Библ. 12. И. В. А.

р. 1978, N 12

SF₆

1978

(23)

89: 33680n Infrared spectroscopy in supersonic molecular beams: ν_3 band of sulfur hexafluoride at 10.6 μm . Kim, K. C.; Holland, R. F.; Filip, H. (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). *Appl. Spectrosc.* 1978, 32(3), 287-9 (Eng). A band contour anal. is shown for the ν_3 absorption of the flow-cooled SF₆. Temp. dependence of the absorption feature is simulated. The possible utility of this technique as a temp. probe of flow-cooled gas mixts. is discussed.

C.A., 1978, 29, NY

SF₆

number 6858

1978

(compared) Holzer W., et al.
(europ) Mol. Phys., 1978, 36(3)

817 26

Collision-induced Raman
scattering • in CO₂

SF₆

Оттиски 7764

1978

9 Д.486. Возмущения частот линий в высоких J -мультиплетах полосы ν_3 SF₆. Krohn Burton J. The perturbations of line frequencies in high- J manifolds of the ν_3 band of SF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 73, № 3, 462—474 (англ.)

Выполнены расчеты частот колебательно-вращательных линий в спектре ИК-поглощения газообразной SF₆ в области полосы ν_3 , полученном с помощью диодного лазера. Отмеченные ранее расхождения результатов расчета с данными опыта объяснены влиянием недиагональных матричных элементов внутримолекулярных колебательно-вращательных возмущений, образующих тензор 4-го ранга. В высоких J -мультиплетах ветвей P и R величины поправок образуют параболич. ф-цию положения линий. Поправки в ветви Q аналитически не описываются. Библи. 21. М. Тонков

(ν_3)

Ф. 1979/19

SF₆

1978

Колебательная
релаксация

19 Б225. Бесстолкновительная внутримолекулярная колебательная релаксация в SF₆. Kwok H. S., Yablovovich E. Collisionless intramolecular vibrational relaxation in SF₆. «Picosecond Phenom. Proc. 1st Int. Conf., Hilton Head, S. Ca., 1978». Berlin e. a., 1978, 218—223 (англ.)

При помощи пикосекундного CO₂-лазера с поперечным разрядом ($\tau_{\text{имп.}} \sim 30$ псек) и импульсной техники детектирования измерены временные зависимости процессов восстановления насыщения в газ. SF₆ при давл. 5, 20 и 50 мм и различных T -рах газа. Установлено, что бесстолкновительная внутримолек. колебательная релаксация может наблюдаться в эксперим. условиях с учетом постоянной времени столкновительных процессов $\tau = 13,5(3,0)$ нсек·мм. Из временных зависимостей оценено время внутримолек. колебательной релаксации в SF₆ $1 \text{ псек} < T_1 < 30 \text{ псек}$.

С. Н. Мурзин

У. 1980 № 19

SF₆

ammici 6788 1978

Letokhov V. S.
(СССР)

Comments Atomic
Mol. Phys. 1978.

8 (1-2), 39-49

сверх
мощных
и/или лазер
возбужд.

SF₆ omnuen 6915 1978.

Marcott C., et al.

Ji Spectrochim. acta

1978, A34, 661-665

Three-quantum transition
probabilities in the ...

SF₆

1978

7 Д282. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения с использованием перестраиваемых лазеров. High resolution infrared spectroscopy with tunable lasers. McDowell Robin S. «Adv. Infrared and Raman Spectrosc. Vol. 5». London e. a., 1978, 1—66: (англ.)

Обзор:
и.к. спектр.

Обзор современного состояния ИК-спектроскопии с разрешением $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ на основе перестраиваемых полупроводн. лазеров. Рассмотрены принципиальные схемы лазерных спектрометров, проблема калибровки таких спектрометров, методы измерения спектров, включая измерение абс. интенсивностей линий. Значительное место отводится применению перестраиваемых лазеров в спектроскопии насыщенного поглощения и в экспериментах по двойному резонансу. Приведены результаты исследования вращательной структуры колебательных полос молекул SF₆, OsO₄, CH₄.

Х

(+3)

Ф. 1980. №7

SO_2 и др., формы и ширины линий, интенсивности по-
лос. Рассмотрены также применения перестраиваемых
лазеров для контроля загрязнений атмосферы. Библ. 351
М. Р. Алиев

(1/2)



SF₆

1978

2 Б263. Интерпретация спектров низкого разрешения Q-ветвей трижды вырожденных колебательно-вращательных фундаментальных полос молекул типа сферического волчка. Michelot F., Moret-Bailly J. Interpretation of low-resolution spectra of Q branches of triply degenerate vibration-rotation fundamental bands of spherical top molecules. «J. phys. Lett.» (France), 1978, 39, № 16, 275—277 (англ.; рез. франц.)

Получены аналитич. выражения для частот трижды вырожденных колебательно-вращательных полос молекул типа сферич. волчка с использованием векторных коэф. взаимодействия $|F_{A,PP}^{4JJ}|$, примененных к кубич. симметрии. Даны ф-лы для частот пиков поглощения неразрешенных Q-ветвей. Рассчитаны частоты Q-подветвей полосы ν_3 молекулы SF₆. Результаты сравнены с экспериментом и отмечено их хорошее согласие.

С. Б. Осин

(23)

А. Р579

1979 №2

Оттисек 7309

1978

SF₆

10 Б' 30. Константы колебательной ангармоничности молекулы SF₆. I. Изучение переходов в области ν_4 с использованием диодового лазера с излучением 16 мкм. Person W. B., Kim K. C. Vibrational anharmonicity constants for SF₆. I. A 16 μ diode laser study of transitions in the ν_4 region. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 5, 2117—2125 (англ.)

ν_4 ; л. п.

С использованием диодового лазера 16 мкм и многоходовой (1 км) т-рной кюветы изучена тонкая структура колебательного перехода ν_4 в газ. SF₆. Идентифицированы горячие переходы в области ν_4 , относит. интенсивности соотв-щих Q-ветвей соотнесены с распределением заселенностей в т-рном интервале 160—300 К и определены эмпирич. константы ангармоничности X_{ij}^e : полоса $\nu_4 + \nu_4 - \nu_3 = 613,50$ см⁻¹, $X_{34}^e = -1,53$ см⁻¹; $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2 = 613,75, 613,85$, $X_{24}^e = -1,22$; $\nu_1 + \nu_4 - \nu_1 = 613,99$, $X_{14}^e = -1,03$; $\nu_4 + \nu_5 + \nu_6 - (\nu_5 + \nu_6) = 614,59$, $X_{45}^e + X_{46}^e =$

а. 1979, N10

$= -0,1$, $v_4 + v_5 - v_5 = 614,65$, $X_{45}^e = -0,37$; $v_4 + 2v_6 - 2v_6 =$
 $= 614,92$, $X_{46}^e = -0,11$; $v_4 + v_6 + v_6 = 614,92$, $X_{46}^e = -0,11$;
 $2v_4 - v_4 = 615,14$, $X_{44}^e = +0,12$. Эксперим. значения X_{ij}^e
сопоставлены с рассчитанными в двух вариантах, в
одном из к-рых варьировался параметр a потенциала
Морс вал. координат S—F, и в другом дополнительно
учитывалось взаимодействие между несвязанными ато-
мами, описываемое модифицированной потенциальной
функцией Юри-Бредли.

Б. В. Рассадин

от тисек 7309

1978

4 Д376. Постоянные колебательной ангармоничности для SF_6 . Ч. I. Изучение переходов в области ν_4 с использованием полупроводникового лазера на 16 мк.

Person W. B., Kim K. C. Vibrational anharmonicity constants for SF_6 . I. A 16 μ diode laser study of transitions in the ν_4 region. «J. Chem. Phys.», 1978, 69. № 5, 2117—2125 (англ.)

С помощью перестраиваемого полупроводн. лазера получены ИК-спектры поглощения в области $613\text{—}616\text{ см}^{-1}$ молекул SF_6 при давл. $10^{-3}\text{—}3\cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Зарегистрированы и измерены с точностью $\pm 0,02\text{ см}^{-1}$ частоты Q-ветвей девяти полос поглощения. Измерения их относит. интенсивностей в температурном интервале $288\text{—}160^\circ\text{ K}$ позволили идентифицировать Q-ветви следующих колебаний: ν_4 , $2\nu_4\text{—}\nu_4$, $\nu_4+\nu_k\text{—}\nu_k$ ($k=1, 2, 3, 5, 6$), $\nu_4+2\nu_6\text{—}2\nu_6$ и $\nu_4+\nu_5+\nu_6\text{—}(\nu_5+\nu_6)$. Результаты измерений использованы для расчета эмпирич. постоянных ангармоничности, связывающих колебание ν_4 с другими норм. колебаниями. Полученные величины сравниваются с результатами модельных расчетов с использованием потенц. ф-ции Морзе. Библ. 36. Ю. М. Л.

сп. 1979, №4

SF₆

ommux 7309

1978

188392u Vibrational anharmonicity constants for sulfur hexafluoride. I. A 16 μ diode laser study of transitions in the ν_4 region. Person, W. B.; Kim, K. C. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *J. Chem. Phys.* 1978, 69(5), 2117-25 (Eng). A total of 8 empirical anharmonicity consts. were detd. from diode laser studies of the ν_4 vibrational transitions in SF₆. The transitions from the low excited states on the 16- μ region were recorded using semiconductor lasers with a long optical path absorption cell. The relative intensities of the corresponding Q branches were related to the population distribution at 160-300 K in order to make the spectroscopic assignments of the ν_4 hot band transitions. These measured states represent ~86% of the total population distribution of the SF₆ mol. at 300 K. Theor. models based on Morse potential functions are discussed and the results from the model calcs. are compared with the exptl. vibrational anharmonicity consts.

M.N.

C.A. 1978, 89, N22

SF₆

1978

89: 171290m Measurements of some line positions and strengths in the ν_4 region of sulfur hexafluoride. Person, Willis B.; Kim, K. C. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *J. Chem. Phys.* 1978, 69(4), 1764-9

(Ji)
(Eng). Abs. "line strength" measurements with a diode laser spectrometer are reported for a no. of J -manifolds for ν_4 of SF₆ in the gas phase. These results were analyzed to obtain the ν_4 vibrational band strength: $S_{\nu}^0 \equiv A = 83 \pm 11$ km mole⁻¹. A crit. discussion is presented of errors in line and band strength measurements in general, and of these results in particular. The exptl. procedure was calibrated by measurements on several rotational lines in ν_2 of N₂O; the vibrational band strength derived for that transition in N₂O is $S_{\nu}^0 = A = 7.71 \pm 0.76$ km mole⁻¹, in excellent agreement with the literature value from total integrated band area measurements. The measured value for S_{ν}^0 for ν_4 of SF₆ is compared with literature values, and the discrepancy is discussed.

C.A. 1978, 29, N20

1948

SF₆

M, Di

7 Б249. Измерения положений и сил некоторых линий в области полосы ν_4 молекулы SF₆. Person Willis B., Kim K. C. Measurements of some line positions and strengths in the ν_4 region of SF₆. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 4, 1764—1769 (англ.)

Измерены абс. «силы линий» для нек-рых вращательных линий с неразрешенной или частично разрешенной g-структурой полосы ν_4 молекулы SF₆ в газовой фазе. Измерения проводили с помощью лазера на диодах с разрешением около 10^{-4} см⁻¹. Калибровка проводилась по нек-рым вращательным линиям полосы ν_2 молекулы N₂O. Значение для силы полосы ν_2 , равное $7,71 \pm \pm 0,76$ км·моль⁻¹, отлично согласуется с лит. данными, полученными из измерений интегральной площади. Определено значение для силы колебательной полосы ν_4 молекулы SF₆: $S_V^0 = 83 \pm 11$ км/моль. Критически обсуждаются ошибки метода измерения интенсивностей линий и полос, а также полученных данных. Результаты сравнены с лит. значениями и обсуждены причины их различия. Определена величина дипольного момента μ_{01}^2 , равная 0,134 Д.

С. Б. Осин

2. 1949 N7

SF₆

ommueu

6063
~~5736~~

1978

J.
CKP

88: 96995u Vibrational Raman spectrum of sulfur hexafluoride. Rubin, Barry; McCubbin, T. K., Jr.; Polo, S. R. (Dep. Phys., Pennsylvania State Univ., University Park, Pa.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 69(2), 254-9 (Eng). The Raman active fundamentals and the 1st overtone of the inactive fundamental of SF₆ gas were measured with sufficient resolu. to observe the shape of the Q branches and to resolve some of the hot-band Q branches. The values in cm⁻¹ of the estd. band origins are: $\nu_1 = 774.4$, $\nu_2 = 643.5$, $\nu_5 = 524.0$, and $2\nu_6 = 693.8$. By combining the value of $\nu_2 + \nu_6 - \nu_6$ with the value for the $\nu_2 + \nu_6$ IR band, $\nu_6 = 347.8$ cm⁻¹. Several anharmonicity consts. are also calcd.

C.A., 1978, 82, N14

SF₆

оттиски 7353

1978

5 Д379. Структура спектра поглощения SF₆ в вакуумной УФ-области. Sasanuma M., Ishiguro E., Masuko H., Morioka Y., Nakamura M. Absorption structures of SF₆ in the VUV region. «J. Phys.», 1978, B11, № 21, 3655—3665 (англ.)

Спектр
погл.

Сечение поглощения и квантовый выход фотоионизации молекул SF₆ в газовой фазе измерены с использованием синхротронного излучения в области энергии до 40 эв. Выполнен электронно-колебательный анализ спектра поглощения. В области 550—670 Å обнаружены новые колебательные прогрессии, приписанные переходам в состоянии ридберговской серии $4t_{1u} - nsa_1$ ($n \geq 3$). Библ. 30.

В. С. Иванов

ф. 1949, 105

SF₆

summary 7353

1978

check
notes.

90: 159344v Absorption structures of sulfur hexafluoride in the VUV region. Sasanuma, M.; Ishiguro, E.; Masuko, H.; Morioka, Y.; Nakamura, M. (Dep. Appl. Phys., Osaka City Univ., Osaka, Japan). *J. Phys. B* 1978, 11(21), 3655-65 (Eng). Absorption and ionization efficiencies for SF₆ were measured in the vacuum-UV region. The gross absorption structures were analyzed by comparison of the exptl. results in photoelectron spectroscopy with the L_{2,3} absorption spectra of S. All the absorption structures obsd. in the vacuum-UV region can be consistently interpreted by the 2-well potential scheme. The vibrational progressions at 550-670 Å are assigned to the Rydberg series resulting from the transitions $4t_{1u}-ns$ etc.

C.A. 1979, 90, N20

SF_6

Спектр
поглощения

оттиски 7353

1678

10 Б135. Структура поглощения SF_6 в области ваку-
умного УФ. Sasanuma M., Ishiguro E., Masu-
ko H., Morioka Y., Nakamura M. Absorption struc-
tures of SF_6 in the VUV region. «J. Phys.», 1978, B11,
№ 21, 3655—3665 (англ.)

Получены спектры поглощения SF_6 в вакуумной УФ-
области и проведено их отнесение. Наблюдаемая коле-
бательная структура связывается с ридберговскими пе-
реходами $1t_{1u} - nsa_{1g} (n \geq 3)$. Анализ основан на сравне-
нии эксперим. данных фотоэлектронной спектроскопии со
спектрами поглощения серы L_{23} . Энергии переходов,
соотв.щие структуре поглощения получены как разности
между вакантными и валентными орбиталями, причем
первые определяли из структуры L -поглощения серы,
а вторые из фотоэлектронных спектров.

Л. В. Серебrenников

2. 1979, № 10

SF₆

осмущ 6979

1978

гомосп.
спектр

Sell J. A.
Kuppermann A.

Chem. Phys., 1978,
33, 379 - 383.

1978

SF₆Спектр
насыщения

12 Б1246. Стабильный непрерывный волноводный лазер на CO₂ для спектроскопии насыщения высокого разрешения. Спектр полосы ν_3 молекулы SF₆. Van-lerberche A., Avrillier S., Borde C. J., Cantor C. D. A stable ew waveguide CO₂ laser for high-resolution saturation spectroscopy. Application to the ν_3 band of SF₆. «10th Int. Quantum Electron. Conf., 1976.» Washington, D. C., 1978, 624 (англ.)

Сообщается о создании непрерывного лазера на CO₂ (активный объем — волновод квадратного сечения) с диапазоном перестройки ~600 Мгц и спектральной шириной излучения по оценке ~10 кгц, к-рый применен в спектрометре насыщения. Приведен спектр поглощения SF₆ около 949,4793 см⁻¹ (7 линий на расстоянии ~20 кгц, насыщение осуществлялось излучением другого лазера на CO₂, работавшего в режиме свободной генерации на линии P(14)).

Г. К. Васильев

x. 1979, N12

Om muen 8981

1973

SF₆

XII-2035

92: 101667c Analysis of the Raman spectrum of sulfur hexafluoride. Aboumaje, A.; Berger, H.; Saint Loup, R. (Lab. Spectronom. Mol., CNRS, 21000 Dijon, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 78(3), 486-92 (Eng). The Raman active fundamentals $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_3(F_{2g})$, and the overtone $2\nu_6$ of SF₆ were investigated with a higher resolu., and the band origins were estd. to be: ν_1 774.53 cm⁻¹, ν_2 = 643.35 cm⁻¹, ν_3 = 523.5 cm⁻¹, and $2\nu_6$ = 693.8 cm⁻¹. Raman and IR data were combined for estn. of several anharmonicity consts. The ν_6 fundamental frequency is calcd. as 347.0 cm⁻¹. From the anal. of the ν_2 Raman band, the following rotational consts. of both the ground and upper states have been calcd.: B_0 = 0.09111 ± 0.00005 cm⁻¹; D_0 = (0.16 ± 0.08) × 10⁻⁷ cm⁻¹; B_2 = 0.09116 ± 0.00005 cm⁻¹; D_2 = (0.18 ± 0.04) × 10⁻⁷ cm⁻¹.

(Di)

b.p. 28.5 m.
no cm.

XII-1998

C.A. 1980. 22 N 12

SF₆

мш. 8987

1979

11 5233. Анализ спектра комбинационного рассеяния SF₆. Aboumaja A., Berger H., Saint-Loup R. Analysis of the raman spectrum of SF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 3, 486—492 (англ.)

Изучен колебательно-вращательный спектр КР газообразного SF₆ (i) в области полос $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_5(F_{2g})$ и $2\nu_6$. Спектр возбуждали линией 5145А Аг-лазера мощностью ~2 Вт. Регистрировали с разрешением ~0,3 см⁻¹ при давлении 1,55 атм. В анализе систем полос получены значения, $\nu_1=776,3$, $\nu_2=643,35$, $\nu_5=523,5$ и $2\nu_6=693,8$ см⁻¹, а также выделена горячая полоса $3\nu_6-\nu_6$ с частотой 693,29 см⁻¹. Установлено, что частота запрещенного в спектре КР колебания ν_6 равна 347,0 см⁻¹. Оценены (с учетом данных по спектрам ИК-поглощения) значения констант ангармоничности для нек-рых колебаний. По результатам анализа колебательно-вращательной полосы ν_2 рассчитаны значения вращательных постоянных в основном (B_0 , D_0) и возбужденном (B_2 , D_2)-состояниях.

А. В. Бобров

(2i)
(ш.п.)

XII-1979

2. 1980. VII

XII - 1998

СЦ. 8987

1979

4SF₆

XII-2035

Vi; ш.п.

Ф. 1980 N5

5 Д351. Анализ спектра комбинационного рассеяния SF₆. Analysis of the Raman spectrum of SF₆. Abou-majd A., Berger H., Saint-Loup R. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 3, 486—492 (англ.)

Исследован спектр комб. рас. газообразной SF₆ (I) при давл. 500 мм рт. ст. и возбуждении излучением одномодового аргонового лазера мощностью 2 Вт. Спектральное разрешение прибора при длительной экспозиции (~60 ч) составляло 0,36 см⁻¹. Проведен теоретич. расчет частот колебаний I. Частоты колебаний ν_1 , ν_2 , ν_5 и $2\nu_6$ I составляют 774,53; 643,35; 523,5 и 693,8 см⁻¹ соответственно. Определены константы ангармоничности колебаний I. Частота фундаментального колебания ν_6 I равна 347,0 см⁻¹. Выполнен анализ вращательной структуры O и S полос линии колебания ν_2 I и определены вращательные постоянные основного и возбужденного состояний: $B_0 = 0,09111 \pm 0,00005$ см⁻¹; $D_0 = (0,16 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$ см⁻¹, $B_2 = 0,09116 \pm 0,00005$ см⁻¹ и $D_2 = (0,18 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$ см⁻¹. Идентифицированы полосы «горячих» переходов в области линий фундаментальных колебаний и оберточной линии $2\nu_6$ I.

8661 - 111

SF₆

(Ammonia 8912) 1979

Arnold J. H., et al.

J. Mol. Spectrosc. 1979,
78(2), 267-76.

суд. посыл.
Vi; нб. мех.
перер.

суд. SO₂ - III

1979

SF₆

22 Б114. Электронографическое исследование возбужденных лазером молекул SF₆. Arvedson M. M., Kohl D. A. An electron diffraction study of laser pumped SF₆. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 64, № 1, 119—121 (англ.)

исследованы
колебательные

Метод газовой электронографии использован для наблюдения эффектов лазерного возбуждения молекул SF₆ (I). Излучением лазера на CO₂ (10,6 мкм, 20 Вт), сфокусированным в рассеивающий объем, избирательно возбуждались антисимм. вал. кол. I, что приводило к увеличению амплитуды колебания $l(S-F)$, соответствующему повышению колебательной т-ры для этой амплитуды на 70 К. Одновременно наблюдалось некое возрастание амплитуд $l(F-F)_{\text{дис}}$ и $l(F-F)_{\text{транс}}$. Исходя из разницы колебательных т-р для амплитуд

$l(S-F)$ и $l(F-F)_{\text{дис}}$ авторы делают вывод, что больцмановское распределение поглощенной энергии не успевает установиться за 1 мксек.
Г. В. Гиричев

x-1979, N22

SF₆

1979

91: 59400u An electron diffraction study of laser-pumped sulfur hexafluoride. Arvedson, M. M.; Kohl, D. A. (Dep. Chem., Univ. Texas, Austin, TX 78712 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1979, 64(1), 119-21 (Eng). The change in the mean amplitudes of vibration of the interat. distances in gaseous SF₆ due to direct absorption of 0.1 MW/cm² cw CO₂ laser radiation was studied by electron diffraction. The relative rise in the vibrational amplitudes suggests that the distribution of absorbed energy is not thermal on a time scale of 1 μ s.

сиффракция,

ср. св. л.

амплитуды

колебаний

C.A. 1979, 2/112

1979

SF₆

1979

92: 119260z An electron diffraction study of laser excited sulfur hexafluoride. Arvedson, Marsha Ann Multer (Univ. Texas, Austin, TX USA). 1979. 87 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. 7928257. From Diss. Abstr. Int. B 1979. 40(6). 2685

C.A. 1980. 92 n 14

SF₆

Сек. 1, 1980.

8509
Амми

1 Б56. Вывод об ангармоничности колебаний перегретого SF₆ по электронографическим данным. Bartell L. S., Doun S. K., Goates S. R. Inference of vibrational anharmonicity in hot SF₆: An electron diffraction study. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 10, 4585—4586 (англ.)

В электронограф. исследовании SF₆ с использованием СО₂-лазера (Л) мощностью 40 Вт вследствие случайного нагрева сопла излучением Л получено несколько наборов данных, соотв-щих 300—1000° К. В каждом случае т-ру эксперимента определяли сопоставлением эксперим. амплитуд колебаний (АК) с рассчитанной методом силового поля зависимостью АК от т-ры. Изменения длин связей $\langle \Delta r \rangle$ S—F, рассчитанные в рамках модели ангармонич. модифицированного силового поля Юри-Бредли по схеме одного из авторов (Bartell L. S., «J. Chem. Phys.», 1979, 70, 4581), хорошо воспроизводят эксперим. данные и примерно вдвое больше рассчитанных по модели Морзе. Полученные оценки межъядерных расстояний таковы: $r_g(\text{S—F}) = 1,561$ и $r_e(\text{S—F}) = 1,555 \text{ \AA}$.

Г. В. Гиричев

2. 1980. №1

XII-2024

Оттиски 8509

1979

SF₆

2 Д155. Проявление колебательной ангармоничности в горячем газе SF₆: исследование методом дифракции электронов. Inference of vibrational anharmonicity in hot SF₆. An electron diffraction study. Bartell L. S., Doun S. K., Goates S. R. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 10, 4585—4586 (англ.)

Исследована дифракция электронов на молекулах SF₆ при т-рах 298—1000° K (нагрев газа осуществлялся CO₂-лазером с мощностью 40 Вт). Определены значения длины связи S—F и средних амплитуд колебаний. Показано, что модельный потенциал, составленный из ф-ций Морзе, не воспроизводит эксперим. данные для средних амплитуд. Предложен модифицированный вариант силового поля Юри—Брэдли, приближенно учитывающий ангармоничность, который дает удовлетворительное согласие с экспериментом. М. Р. Алиев

ссылка на
модель
молекулы
(длина связи)

X11-2024

Р.1980.112

ammuel 8509

1979

SF₆

91:81131x Inference of vibrational anharmonicity in hot sulfur hexafluoride: an electron diffraction study. Bartell, L. S.; Doun, S. K.; Goates, S. R. (Dep. Chem., Univ. Michigan, Ann Arbor, MI 48109 USA). *J. Chem. Phys.* 1979, 70(10), 4585-6 (Eng). In an investigation of gaseous SF₆ at temps. ranging from 298 to almost 1000 K, the obsd. thermal expansion of the mean bond length as a function of the mean-square amplitude of vibration was much too large to be accounted for by the commonly invoked model of Morse anharmonicity. Exptl. results can be reproduced quant. with the aid of existing potential consts. fed into an anharmonic, modified Urey-Bradley force field proposed previously.

Te; not not.

7202-111

C.A. 1979 91110

1979

SF₆(2)
3

V92: 171776m High-resolution saturation spectroscopy with carbon dioxide lasers. Application to the ν_3 bands of sulfur(VI) fluoride and osmium(VIII) oxide. Borde, C. J.; Ouhayoun, M.; Van Lerberghe, A.; Salomon, C.; Avrillier, S.; Cantrell, C. D.; Borde, J. (Paris-13 Univ., Paris, Fr.). Report 1979, LA-UR-79-1913, CONF-790690-2, 14 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *Energy Res. Abstr.* 1979, 4(22), Abstr. No. 53773. Topics covered include: the frequency-controlled satn. spectrometer; application to the rotational fine structure of the ν_3 band of $^{32}\text{SF}_6$ and detn. of a new set of spectroscopic parameters; magnetic hyperfine structure of the SF_6 lines, evidence for a spin-vibration interaction; direct optical observation of the ground state octahedral splittings of SF_6 and violation of the $\Delta C = 0$ selection rule; and fine and hyperfine structure studies in the ν_3 band of OsO_4 .

CA 1980 92 N20

SF₆

[summary 8421] . 1979

Brock E. G., et al.

J_i; E_i,
confykt.
A herber

J. Mol. Spectrosc.,
1979, 76, 301-21

SF₆

1979

4 Д377. Наблюдение горячего колебательного перехода в спектре SF₆ в криосистеме при 140° К. Була-
нин М. О., Бурцев А. Л., Коломийцова Т. Д.,
Щепкин Д. Н. «Письма в ЖЭТФ», 1979, 29, № 1,
47—50

Впервые обнаружено поглощение с возбужденного колебательного уровня $\nu_3=1$ SF₆ в жидком Кг. Оценена заселенность этого уровня при оптич. накачке и показано, что неравновесное поглощение обусловлено переходами в подуровни ангармонич. структуры состояния $\nu_3=2$.

Резюме

Спектр

ф. 1949, N 4

1979

SF₆спектр
поглощ.

1 Д380. ИК-поглощение молекулы SF₆, возбуждаемой до порога диссоциации. IR absorption of SF₆ excited up to the dissociation threshold. Fuss W., Hartmann J. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 12, 5468—5476 (англ.)

С использованием импульсного CO₂-лазера малой мощности в качестве источника пробного излучения зарегистрированы спектры поглощения в области 920—985 см⁻¹ молекулы SF₆, возбуждаемой до энергий 10 000 см⁻¹ (бесстолкновительное возбуждение) и до 20 000 см⁻¹ (с релаксацией столкновениями) излучением мощного импульсного CO₂-лазера (линия Р (20) 944,2 см⁻¹, 20 дж, 150 нсек и 3 мксек). Не обнаружено ни когер. эффектов, ни бесстолкновительной релаксации в противоположность ранее полученным данным при использовании пробного излучения непрерывно генерирующего CO₂-лазера. Измерены и сопоставлены спектры поглощения до и после возбуждения импульсом накачки. Установлено, что населенность вращательных

ср. 1980. № 1

состояний основного колебательного уровня уменьшается значительно больше по сравнению с ожидаемой. Предполагается, что это связано с возникновением прямого двухфотонного возбуждения. Показано, что провалы во многих максимумах возникают частично в результате участия в поглощении высоких возбужденных состояний, а структура спектра вызвана столкновительной релаксацией и указывает на значительную неравновесную населенность вращательных состояний.

Г. И. К.

Библ. 27.

SF₆

1979

В. М. Л.

11 Д431. ИК-поглощение высоковозбужденных молекул SF₆. IR absorption of highly excited SF₆. Fuß W., Hartmann J. «Laser-Induced Process. Mol.: Phys. and Chem. Proc. Eur. Phys. Soc. Div. Conf., Edinburgh, 1978». Berlin e. a., 1979, 128—130 (англ.)

В области 920—990 см⁻¹ исследованы методом двойного ИК-резонанса спектры поглощения молекул SF₆, возбужденных на колебательные уровни с энергией $\leq 20\,000$ см⁻¹ импульсным излучением CO₂-лазера (944,2 см⁻¹). В качестве зондирующего излучения использовался низкоэнергетич. «хвост» импульса излучения другого CO₂-лазера, перестраиваемого по линиям. Найдено, что с увеличением числа поглощенных молекулами квантов колебательная полоса ν_3 сдвигается в длинноволн. сторону, в то время как сдвиг полосы $\nu_2 + \nu_6$ примерно в 20 раз меньше. С ростом плотности энергии излучения возрастает интенсивность прямых

Ф. 1981, 18, III.

двухквантовых ($\Delta v=2$) переходов, предположительно вследствие большей плотности вращательных состояний. Рассмотрены другие характерные черты полученных спектров поглощения молекул SF_6 с учетом известных спектроскопич. характеристик последних и особенностей процесса многофотонного возбуждения ИК-лазерным излучением: С. Литке



1979

SF₆N₂O

NO

(Y)

(+2)



8 Д636. Измерение потенциалов ионизации молекул методом $(e, 2e)$ -спектроскопии. Measure of ionization potentials of molecules by $(e, 2e)$ spectroscopy. Giardini-Guidoni A., Fantoni R., Camilloni R., Stefani G. «Com. paz. energ. nucl. Cent. Frascati. [Pap.]», 1979, № 32, 16 pp., ill. (англ.)

Методом $(e, 2e)$ -спектроскопии исследованы молекулы SF₆ (I), N₂O (II) и NO (III). Определены вертикальные потенциалы ионизации I—III (в электрон-вольтах) и положения сателлитных пиков (значения в скобках): I—27,0; 39,3; 41,1; 43,9; (48,9); (54,7); II—13,2; 16,4; 18,3; 20,2; (23,1); (27,8); 35,6; 39,2; (43,0); (49,2); III—9,0; 14,5; 16,7; 18,7; 21,3; 24,0; (28,6); (32,5); (36,4); 40,4; 43,4; (48,5). Все электронные состояния идентифицированы при помощи расчетных литературных данных, сравнения с фотоэлектронными спектрами I—III и анализа угловых зависимостей вылета выбитого электрона. Библиография 15.

Ю. В. Чижев

Ф. 1981 N 8

SF₆

1979

Harter W. G., Patterson Ch. W.

Lect. Notes Chem., 1981, 22:

Unitary Group Eval. Elect-

красн. Lon. Energy Matrix Elem.:

серпук. Unitary Group Workshop,

1979, 306-331.

(ex. SiF₄ ; III)

Sumner 8958

1979

SF₆

BCl₃

(Di)

u. r. enekip
b. narfupse

(+1)

(x)



92:101702k High-resolution infrared matrix isolation spectroscopy of sulfur hexafluoride and boron chloride. Jones, Llewellyn H.; Swanson, Basil I.; Ekberg, S. E. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1979, 68(2-3), 499-500 (Eng). This note reports IR spectra of SF₆ and BCl₃ in Ar matrices at 10 K and 0.04 cm⁻¹ resolu. At this resolu. one observes structure not obsd. at the commonly used resolu. of 0.5 cm⁻¹ or poorer. Analyses of such spectra will yield important information on the structures and dynamics of low temp. matrices.

2033

X11-

P.A. 1980.03 N12

оттиск 8958

1979

XII-2033

SF₆

5 Д375. ИК-спектроскопия высокого разрешения SF₆ и BCl₃, изолированных в матрице. High resolution infrared matrix isolation spectroscopy of SF₆ and BCl₃. Jones Llewellyn H., Swanson Basil I., Ekberg S. E. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 68, № 2—3, 499—500 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра с разрешением 0,04 см⁻¹ получены ИК-спектры поглощения SF₆ в области 934—942 см⁻¹ и BCl₃ — в области 939—948 см⁻¹. Молекулы исследовались в аргоновой матрице при т-ре 10° К; для лучшего разрешения спектры получены без аподизации. Спектр SF₆ состоит из ряда узких максимумов, ширина некоторых из них приближается к инструментальной ширине прибора. После получасового

отжига при т-ре 30° К картина спектра меняется, некоторые полосы исчезают. Дальнейший отжиг на характер спектра не влияет. Спектр BCl₃ состоит из четырех хорошо разрешенных максимумов с шириной ~0,1 см⁻¹. Обсуждается возможное положение исследованных молекул в решетке аргона и связанные с этим особенности их спектров.

Н. Филиппов

м.н. Д.

(41) ⓧ

ф. 1980

№ 5

SF₆

И. К. Слесарь
М

Х1980. N10

1979

10 Б236. Инфракрасный двойной резонанс SF₆ с [использованием] перестраиваемого диодного лазера. Jensen C. C., Anderson T. G., Reiser C., Steinfield J. I. Infrared double resonance of SF₆ with a tunable diode laser. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 9, 3648—3657 (англ.)

Исследованы спектры ИК двойного резонанса (ИКДР) в области полосы газ. SF₆ (I) (давл. 0,08 мм) при добавлении газ. Ar и He (1 и 10 мм) и их изменение со временем (100 нсек — 120 мсек). Сигналы ИКДР получены с использованием импульсного CO₂ лазера, в кач-ве источника накачки, и зондирующего перестраиваемого диодного лазера (ПДЛ) на PbSnSe. Описана аппаратура и методика эксперимента. Наблюдали уширение линии накачиваемого перехода при изменении пиковой интенсивности лазера от 0,8 до 11,2 квт/см². Получено значение дипольного момента перехода в двухуровневой системе ИКДР $\mu_{12} \approx 0,3 \cdot 10^{-18}$ ед. зар. СГСЭ·см. Наблюдали также нерезонансную накачку компонент любой симметрии I — мульти-

плета, взаимодействующих с излучением лазера накачки. Это связано со смешиванием почти вырожденных уровней тонкой структуры в колебательном основном состоянии молекулы I, к-рое индуцируется полем возбуждающего излучения. По затуханию сигналов ИКДР измерены времена релаксации для двухуровневой — $\rho \cdot \tau = (23 \pm 3)$, и трехуровневой — $\rho \cdot \tau = (43 \pm 11)$ нсек·мм, система ИКДР I, соотв-щих эффективному поперечному сечению 170 Å^2 . Изучены переходы возбужденного состояния молекулы I с $I=32$. Рассмотрены перспективы использования ПДЛ для оптим. зондирования спектров насыщ. поглощения и эффективность применения моделей многофотонного ИК-возбуждения для объяснения начальных актов поглощения в процессах возбуждаемой ИК-многофотонной диссоциации молекул. Н. Н. Морозов

сдпо
др

SF₆

М. П. Л.

XII-2038, от 24.08.79

Ф 1980.12

2 Д401. Анализ спектра SF₆ в области полосы ν_4 625 см⁻¹, полученного с помощью фурье-спектрометра и диодного лазера. Analysis of the ν_4 (615 cm⁻¹) region of the Fourier transform and diode laser spectra of SF₆. Kim K. C., Person W. B., Seitz D., Krohn B. J. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 76, № 1-3, 322—340 (англ.).
Получены спектры ИК-поглощения газообразной SF₆ в области 590—640 см⁻¹ с помощью фурье-спектрометра с разрешением 0,04 см⁻¹ в слое 20 см при давл. 4 мм рт. ст. Q-ветвь и ряд линий P- и R-ветвей изучены с помощью диодного лазера с разрешением 10⁻⁴ см⁻¹ в оптич. слоях 200—400 м при давл. 1÷5·10⁻³ мм рт. ст. Исследована структура линий с высокими вращательными квантовыми числами J вплоть до P(150) и R(120). Наблюдаемые линии отнесены к полосе ν_4 молекул S³²F₆ и S³⁴F₆ и горячим переходам с уровня $\nu_5=1$. Анализ полного спектра выполнен для ν_4 S³²F₆ с описанием измеренных частот полиномом второй степени. Из констант полинома рассчитаны колебательная частота и константы кориолисова взаимодействия ζ_4 . По тонкой структуре линий, расщепленных октаэдрич. взаимодействиями, определены тензорные коэф. гамильтона. Библ. 30.
Э. М. Казакова

1978

8mm-8420

1979

SF₆

J₂

X11-2038

91:46787u Analysis of the ν_4 (615 cm⁻¹) region of the Fourier transform and diode laser spectra of sulfur hexafluoride. Kim, K. C.; Person, W. B.; Seitz, D.; Krohn, B. J. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 76, 322-40 (Eng). A detailed anal. of the ν_4 fundamental band in SF₆ is presented. Both from the intermediate resolu. (0.04 cm⁻¹) Fourier transform-IR and high resolu. ($\sim 1 \times 10^{-4}$ cm⁻¹) diode laser measurements the frequencies of the rotational transitions as well as the fine splitting parameters of the individual rotational manifolds were detd. Well-resolved rotational sublevels of several extremely high angular momentum states ($J > 100$) were recorded using a km optical path diode laser spectrometer, and the obsd. pattern of Coriolis substructures is in good agreement with the theory.

C. A. 1979, 91, N6

SF₆

2420

Виталий

X11-2038

X-1980.N2

2 B289. Анализ спектральной области ν_4 (615 см^{-1}) 1979
с помощью фурье-спектроскопии и диодной лазерной
спектроскопии. Kim K. C., Person W. B., Seitz D.
и др. B. J. Analysis of the ν_4 (615 см^{-1}) region of
the Fourier transform and diode laser spectra of SF₆.
«J. Mol. Spectrosc.», 1979, т. 3, № 1—3; 322—340 (англ.)
При помощи фурье-спектрометра с разрешением
 $0,04 \text{ см}^{-1}$ и диодного лазера с разрешением около
 $0,0001 \text{ см}^{-1}$ исследована фундаментальная полоса ν_4
SF₆ в области частот около 615 см^{-1} . Выполнена иден-
тификация ТС спектров. Основная часть переходов от-
несена к фундаментальной полосе ν_4 $^{32}\text{SF}_6$ при $615,$
 $0247(4) \text{ см}^{-1}$. Пик при $614,92 \text{ см}^{-1}$ ввиду его высокой
интенсивности отнесен к Q-ветви «горячей» полосы $\nu_4 +$
 $+ \nu_6 - \nu_6$. Пик при $612,223 \text{ см}^{-1}$ в связи с оценкой изо-
топич. смещения отнесен к Q-ветви фундаментальной
полосы ν_4 $^{34}\text{SF}_6$. Частоты линий хорошо описываются
полиномом четвертой степени, для которого определены
коэф. разложения. Из измерений спектра с помощью
диодного лазера определены параметры тензорного рас-
щепления. Измеренные частоты переходов со значе-
ниями $J > 100$ хорошо согласуются с расчетными ве-
личинами. С. Н. Мурзин

SF₆

1979

93:58809g Determination of the molecular structure of dimolybdenum tetraacetate and investigation of the temperature dependence of the molecular structure of sulfur hexafluoride by gas phase electron diffraction. Kelley, Michael Hollis (Univ. Texas, Austin, TX USA). 1979. 97 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. 8009880. From Diss. Abstr. Int. B 1980; 40(11), 5316-17.

unrecd.
copyright

CA 1980 93 N6

F₅S-F

Оттиск 8484

1979

3 Б124. Верхние и нижние границы энергии связи F₅S—F. Kiang T., Estler R. C., Zare R. N. Upper and lower bounds on the F₅S—F bond energy. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 12, 5925—5926 (англ.)

Изучена хемилюминесценция при р-ции SF₆ с метастабильными атомами кальция и стронция. Измерена колебательная структура спектров переходов C²Π → X²Σ⁺(SrF) и B²Σ⁺ → X²Σ⁺(CaF). С использованием найденных авторами ранее («J. Chem. Phys.», 1978, 68, 3360) энергий связи D₀⁰(M—F) (M=Ca, Sr) получены оценки верхней и нижней границы энергии связи D₀⁰(F₅S—F). Несмотря на сравнительно большую погрешность найденного значения D₀⁰(F₅S—F) (89,9 ± ±3,4 ккал/моль), полученный результат позволяет исключить более низкие значения D₀⁰(F₅S—F), использовавшиеся ранее при исследованиях многофотонной диссоциации SF₆.
М. Гофман

D₀⁰, колеб.
структ.
спектра

2.1980.№3

F₅S-F

Оттиски 8484

1979

2 Д758. Верхняя и нижняя границы энергии связи F₅S—F. Upper and lower bounds on the F₅S—F bond energy. Kiang T., Estler R. C., Zare R. N. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 12, 5925—5926 (англ.)

В областях 363—370 и 527—539 нм получены спектры хемилюминесценции, сопровождающей газофазные реакции молекул SF₆ с метастабильными атомами Sr(³P) и Ca(³P), соответственно. Обнаруженные полосы отнесены к системам переходов SrF(C²Π→X²Σ⁺) и CaF(B²Σ⁺→X²Σ⁺). Решение термохимич. уравнения с использованием литер. значений молекулярных констант позволило установить границы, между которыми заключена величина энергии разрыва связи F₅S—F в молекуле SF₆ (в ккал/моль): $89,6 \pm 2 \leq D_0^0 \leq 90,1 \pm 3,2$.
Библи 18 М. Т.

спектр
хемилюмин.

энергия
связи
SF₆.

Ф.1080.12

SF₆

1979

22 Б24. Состояния рассеяния и фазовые сдвиги молекул и кластеров в методе многократного рассеяния. Kovtun A. P., Kolesnikov V. V., Sachenko V. P. Scattering states and phase shifts of molecules and clusters in multiple scattering approach. «Proc. 9 Annu. Int. Symp. Electron. Struct. Metals and Alloys, Gaussig, Apr. 2—6, 1979». Dresden, 1979, 107—114 (англ.)

расчет ϵ_i ,
сечений
рассеяния

Обсуждены эффективные схемы вычисления волновых функций и фазовых сдвигов для состояний непрерывного спектра молекул и кластеров в рамках Х α -метода рассеянных волн. Для молекулы SF₆ проведены расчеты зависимости фазовых сдвигов от энергии. Эти зависимости чувствительны к кол-ву гармоник, учитываемых вне сферы Ватсона. Соотв-щие сечения упругого рассеяния электронов менее чувствительны к кол-ву учитываемых гармоник. Большие значения сечений в области энергий 0,0—0,1 ат. ед. объяснены наличием незаполненных связанных состояний $6a_{1g}$ и $6t_{1u}$. Проведено сопоставление резонансов в сечениях рассеяния и фотопоглощения.

М. Гофман

X. 1982, 19, N 22.

SF₆ | Commuica 8248 | 1979

Megbege E.C. (Medvedevs)

Chemical Phys., 1979, 41,

103-111

Collisionless dissociation of
SF₆ in an  intense ir
field.

SF₆

1979

12 Д488. Спектроскопия двойного резонанса SF₆ с высоким разрешением. High-resolution double-resonance spectroscopy of SF₆. Moulton P. F., Moorgadian A. «Laser-Induced Process. Mol.: Phys. and Chem. Proc. Eur. Phys. Soc. Div. Conf., Edinburgh, 1978». Berlin e. a., 1979, 37—42 (англ.)

М.А;

Методом двойного лазерного резонанса с применением импульсного лазера CO₂ и диодного лазера с перестраиваемой частотой исследован спектр газообразного SF₆ при комнатной температуре и давл. 0,05—0,3 мм рт. ст. Длительность импульса лазера CO₂ составляла около 150 нсек, при этом вероятность столкновительных переходов в исследуемом газе за время импульса была пренебрежимо мала. Приведена схема эксперим. установки, обсуждены возможные механизмы, приводящие к наблюдаемым резонансам в SF₆.

ф. 1981, 18, № 12.

Установлено, что ряд резонансов связан с переходом $\nu_3 = 2 \leftarrow 1$, определены значения вращательного квантового числа J для нижнего уровня в каждом из этих переходов. Отмечено, что детальная информация о структуре колебательных уровней колебания ν_3 SF_6 необходима для построения моделей бесстолкновительной многофотонной диссоциации этой молекулы. Н. Ф.



SF₆

1979

195: 178523x High-resolution double-resonance spectroscopy of sulfur hexafluoride. Moulton, P. F.; Mooradian, A. (Lincoln Lab., Massachusetts Inst. Technol., Lexington, MA 02173 USA). *Springer Ser. Chem. Phys.* 1979, 6(Laser-Induced Processes Mol.), 37-42 (Eng). The collisionless multiphoton disocn. (CMPD) of CO₂ laser-irradiated SF₆ was studied by means of double-resonance measurements by using a Q-switched CO₂ laser to sat. a variety of ν_3 -mode transitions in a small vol. of SF₆ gas at low pressure, and probing that vol. using the output of a tunable Pb salt diode laser. Four distinct processes which appear to account for all of the obsd. double-resonance signals were identified. The measured results were used to explain the CMPD of SF₆ in weak laser beam intensity as low as 50 kW/cm².

переходы.
спектр
всего
процессов.

C. A. 1981, 95, N 20.

SF₆

1979
21 Б1204. Спектроскопия двойного резонанса SF₆ с высоким разрешением. Moulton P. F., Mooradian A. High-resolution double-resonance spectroscopy of SF₆. «Laser—Induced Process. Mol. Phys. and Chem. Proc. Eur. Phys. Soc. Div. Conf., Edinburgh, 1978». Berlin e. a., 1979, 37—42 (англ.)

(13)
Исследована спектроскопия низких колебательных переходов моды ν_3 SF₆ в бесстолкновительных условиях (давл. 0,05—0,3 мм). Для возбуждения использовали перестраиваемый лазер на CO₂ с непрерывной накачкой и электрооптич. модуляцией добротности, генерировавший 150-нс импульсы с пиковой мощностью 1 кВт/см² и синхронизированный с механически прерываемым пучком зондирующего полупроводникового лазера (Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te, <5 мВт/см²). Идентифицированы 4 перехода с участием уровней 0, 1, 2; получен спектр перехода ν 1→2. Найдено, что для использованной линии CO₂ лазера Р 16 ангармонич. сдвиг практически полностью компенсируется за счет вращательных подуровней, частота двойного резонан-

са отличается от частоты излучения лишь на 0,07 см⁻¹.
Г. Шмерлинг

X.21.1981

SF₆

интенсивн.
полосы

3₂

1979
10 5135. Ограниченная доплеровским уширением спектроскопия полосы $3\nu_3$ SF₆. Pine A. S. Doppler-limited spectroscopy of the $3\nu_3$ band of SF₆. «Laser Spectrosc. 4. Proc. 4th Int. Conf., Ronach-Egern, 1979». Berlin e. a., 1979, 628 (англ.)

С разрешением, ограниченным доплеровским уширением, измерена наиболее интенсивная часть полосы $3\nu_3$ SF₆ при $T=160$ и 295 К. использовался перестраиваемый лазерный спектрометр разностной частоты. В структуре полосы идентифицированы P-, Q- и R-ветви подуровня F_{1u} (по характеру в основном $l=1$) совокупности колебательных состояний $3\nu_3$. Получены предв. значения эффективных вращательных постоянных для этой полосы. В связи с интерпретацией спектров низкого разрешения и изотопически селективной фотодиссоциации SF₆ под действием CO₂-лазера обсуждена роль горячих полос и др. ангармонич. подуровней.
В. М. Ковба

ж. 1981, №10.

SF₆

М.И.

1979
6 Д438. Спектроскопия полосы $3\nu_3$ SF₆ с разреше-

нием, ограниченным эффектом Доплера. Doppler-limited spectroscopy of the $3\nu_3$ band of SF₆. Pine A. S. «Laser Spectrosc. 4. Proc. 4th Int. Conf., Rottach—Egern, 1979». Berlin e. a., 1979, 628 (англ.)

С помощью спектрометра, снабженного лазером с перестраиваемой длиной волны, зарегистрирована полоса $3\nu_3$ в ИК-спектре поглощения газа SF₆. Измерения велись при t -рах 160 и 295° К с разрешением, ограниченным эффектом Доплера. Идентифицирован ряд вращательных линий ветвей P , Q и R указанной полосы, связанных с колебательным подуровнем F_{1u} . Определены значения эффективных вращательных постоянных, характеризующих данную полосу.

Ф. 1981. N 6

SF₆

XII-2030

1979

4 Б23. Исследование применимости метода ССП-
X_α-РВ к расчету потенциалов ионизации, основ-
ных уровней молекул SF₆, H₂S и SO₂. Присанде-
ев С. А., Ковтун А. П., Ведринский Р. В.
«Ж. структур. химии», 1979, 20, № 5, 917—918

Методом ССП—X_α рассеянных волн в приближени-
ях, касающихся атомных сфер и переходного состоя-
ния, рассчитаны потенциалы ионизации (ПИ) основ-
ных 1s- и 2p- уровней серы в молекулах SF₆, H₂S и

(y)

(f.2) ☒



2:1980.N4

SO_2 . Полученные значения остовных ПИ на 4—8 эВ превышают эксперим. значения. В 1-м порядке теории возмущений с оператором возмущения, соотв-щим разностям потенциалов, рассчитанных X_α -методом и методом Хартри—Фока для соотв-щих остовных оболочек, вычислены поправки к ПИ. Исправленные за счет более точного учета обменных эффектов ПИ хорошо согласуются с данными полностью неэмпирич. расчетов и с экспериментом. Показано, что учет высших порядков теории возмущений не приводит к дальнейшему улучшению результатов. Хим. сдвиги остовных $1b$ - и $2p$ -уровней, вычисленные в приближении переходного состояния, а также по теории возмущений, мало отличаются по величине и согласуются (особенно для SO_2) с эксперим. данными.

И. А. Тополь

XII-2030

1979

SF₆H₂SSO₂

2 Д128. Исследование применимости метода ССП— X_{α} —РВ к расчету потенциалов ионизации основных уровней молекул SF₆, H₂S и SO₂. Просандеев С. А., Ковтун А. П., Ведринский Р. В. «Ж. структур. химии», 1979, 20, № 5, 917—918

Исследуются погрешности метода ССП— X_{α} —РВ при определении энергий ионизации основных уровней молекул SF₆, H₂S и SO₂.

(y)

(42) ☒

Ф.15780.112

SF₆

1979

6 Д200. Фотоионизация SF₆ в УФ-области. Photo-ionisation of SF₆ in the XUV region. Sasanuma M., Shiguro E., Hayaisha T., Masuko H., Morioka Y., Nakajima T., Nakamura M. «J. Phys.», 1979, B12, № 24, 4057—4063 (англ.)

С помощью квадрупольного масс-спектрометра изучены спектры фотоионизации SF₆ и продуктов диссоциативной ионизации этой молекулы. В качестве источника возбуждения использовалось синхротронное излучение электронов с энергией 1,3 ГэВ. Спектры изучались в области 30—82 нм с разрешением монохроматора 0,2 нм и разрешением масс-спектрометра $M/\Delta M = 350$. Приводится схема установки. Потенциалы появления (ПП) ионов при фотонном ударе, полученные в данной работе (в эВ): $\text{SF}_5^+ - 15,3 \pm 0,2$, $\text{SF}_4^+ - 19,1 \pm 0,5$, $\text{SF}_3^+ - 19,4 \pm 0,5$, сравниваются с ПП при электронном ударе. Проведено отнесение линий в полном фотоэлектронном спектре определенным МО.

Е. П. Смирнов:

фото-ионизация

☒

④3 (А.Р.) фотоэлектронный спектр.

Р 1980 №6

SF₆

Unmuck 8923

1979

Siva Sarma K.V. et al

curr. noct.

Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1979, 17,
12, 80-83

See NH₃ ; III

SF₆

1979

Siegbahn Mens.

Excited States Quantum
Chem. Proc. NATO Adv. Study
Inst., Ros, 1978, Dordrecht e.a.,
1979, 243-95.

one - many
many.

see H₂S - III

SF₆

01111111 8230

1979

9 D225. SF₆: неэмпирические расчеты в большом базисе и отнесение фотоэлектронного спектра. Von Niessen W., Kraemer W. P., Diercksen G. H. F. SF₆: large scale ab initio calculations and the assignment of the photoelectron spectrum. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 63, № 1, 65—68 (англ.)

Рассматриваются интерпретации фотоэлектронного спектра (ФЭС) SF₆, данные различными авторами и противоречащие друг другу. Для устранения противоречий предприняты расчеты молекулы SF₆ неэмпирич. методом МО ЛКАО (по программе MUNICH-04) в очень широком базисе декартовых гауссовых орбиталей с большой долей ф-ций поляризационного типа. Базис содержал 241 неконтрактированную ф-цию, которые были сжаты до 136 ф-ций (58 из них — поляризационные). Ф-ла базиса: (12s9p2d1f/6s4p2d1f) для атома S и (9s5p1d/4s2p1d) для атомов F. В процессе расчета обрабатывались $418,2 \cdot 10^6$ двухэлектронных интегралов. Обсуждается организация вычислительного процесса.

фотоэлектронный
спектр

Ф. 1979, № 3

для сопоставления с полосами в ФЭС к орбитальным энергиям прибавлялись поправки к теореме Купманса, рассчитанные авторами ранее с менее точными МО. Установлено следующее отнесение полос (по мере увеличения потенциала ионизации): $1t_{1g}$, $5t_{1u} + 1t_{2u}$, $3e_g$, $1t_{2g}$, $4t_{1u}$ и $5a_{2g}$. Настоящие расчеты не смогли объяснить наблюдаемые резонансы в области третьей полосы, приписываемые предположительно g -типу. Т. обр., проблема полной интерпретации ФЭС SF_6 остается открытой. Библ. 19.

Е. П. Смирнов

SF₆

ommuca 8230 1979

91:46539q Sulfur hexafluoride: large-scale ab initio calculations and the assignment of the photoelectron spectrum. Von Niessen, W.; Kraemer, W. P.; Dierksen, G. H. F. (Inst. Phys. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, D-33 Braunschweig, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1979, 63(1), 65-8 (Eng). Calcns. with a large basis set including many polarization functions are reported for SF₆. The feasibility of such calcns. is discussed. By adding Koopmans' corrections as calcd. previously to the more accurate values of the orbital energies obtained here, the assignment problem of the valence photoelectron spectrum is reconsidered. The values of the ionization potentials are improved compared to the previous work, but no change of ordering occurs. The disagreement in the assignment with recent work of T. Gustafsson, who measured partial photoionization cross sections of SF₆, thus remains and remains unexplained.

ib. acc.
p. acc.

C.A. 1979 9/N6

SF₆

22 B24. Неэмпирический расчет в большом базисе и интерпретация фотоэлектронного спектра молекулы SF₆. Niessen W. Von, Kraemer W. P., Diercksen G. H. F. SF₆: large scale ab initio calculations and the assignment of the photoelectron spectrum. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 63, № 1, 65—68 (англ.)

Выполнен расчет электронного строения молекулы SF₆ методом МО ЛКАО ССП в расширенном базисе сгруппированных гауссовых ф-ций $12s9p2d1f \rightarrow 6s4p2d1f$ на атоме S и $9s5p1d \rightarrow 4s2p1d$ на атомах F. По сравнению с пред. расчетом в меньшем базисе («Chem. Phys.», 1975, 11, 399) (расчет А) получены некоторые изменения одноэлектронных орбитальных энергий (0—1 эв, для верхних валентных уровней 0—0,5 эв), но последовательность уровней осталась неизменной. Энергии ионизации получены добавлением к вычисленным орбитальным энергиям многочастичных поправок, найденных в расчете А методом ф-ций Грина. Новые значения энергий ионизации подтверждают полученную в расчете А последовательность уровней, а согласие с экспериментальными ПИ улучшилось (максим. ошибка для 7 верхних валентных уровней 0,4 эв). Результаты согласуются с предложенным ранее отнесением трех первых пиков в фотоэлектронном спектре: $1t_{1g}$, $5t_{1u} + 1t_{2u}$, $3e_g$.

М. М. Гофман

фотоэл.
спектр

р. 1979 № 22

197

8230

ОММММ

SF₆

Оттиски 7705 1979

10 Д230. Модель независимых координат для ангармонического силового поля октаэдрических молекул. Vernon Matthew. A decoupled rigid bender model for the anharmonic force field of octahedral molecules. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 74, № 1, 102—123 (англ.)

Предложена простая модель для параметризации силового поля октаэдрич. молекул с учетом кубического и квартичного ангармонизма. В модели учитываются только деформационные колебания, а длины связей считаются фиксированными. Дальнейшее упрощение достигается введением «потенциалов точек на сфере». При этом все квадратичные, кубические и квартичные силовые постоянные выражаются всего через два параметра. Эта модель дает правильные порядки величин для отношения квадратичных силовых постоянных 15 гексафторидов. Для молекул SF₆ и UF₆ вычислены частоты разностных тонов деформационных колебаний.

М. Р. Алиев

21

сил. пост

ср. 1979, № 10

SF₆

ommura 7947

1979

Si
u. k. enamp
(6 p-p)

Wincent - Beisse J, et al.

Can. J. Phys., 1979,
564-71.

SF₆
SiF₄

высокие
коэфф. ампл.
уровня.

(+1) ☒

94: 55027k Redistribution of the vibrational energy on laser excitation of high vibrational levels of polyatomic molecules. Akulin, V. M.; Karlov, N. V. (Fiz.-Inst. im. Lebedeva, Moscow, USSR). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1980, 79(6), 2104-18 (Russ). A method for calcg. the kinetic coeffs. for laser field-induced transitions of the quasicontinuum of polyat. mols. is considered. The dependence of the kinetic coeffs. on mol. energy and frequency of the laser field was detd. by the nature of the most intense anharmonic interaction locking in the excited mode, and by the character of the redistribution of the mol. vibrational energy with respect to degrees of freedom. The possibility of employing the model of complete stochasticity of vibrations for describing the excitation of mols. by laser radiation is discussed. A model of detachment of vibrational energy directly by the excited mode is suggested which yields the best agreement with the exptl. frequency and energy dependences obsd. for the SF₆ and SiF₄ mols. The dependence of the threshold stochastic energy on frequency of laser action is found using available spectroscopic data pertaining to the SF₆ mol.

C. A. 1981.94.28

1980

SF₆WF₆UF₆

(Di)

3 Д573. Инфракрасная лазерная спектроскопия высокого разрешения переохлажденных гексафторидов тяжелых элементов. Баронов Г. С., Бритов А. Д., Караваев С. М., Карчевский А. И., Куликов С. Ю., Мерзляков А. В., Сиваченко С. Д., Щербина Ю. И. «Ин-т атом. энергии. Москва. (Препр.)», 1980, № 3348/12, 8 с., ил.

С помощью спектрометра на перестраиваемых инжекционных лазерах исследована полоса ν_3 гексафторидов серы, вольфрама и урана. С целью устранения горячих полос, накладывающихся на фундаментальные перехо-

(42) A

Ф. 1981 N 3

ды ν_3 , газы переохлаждались в сверхзвуковой струе. Исследуемый газ составлял 1% смеси (гексафторид — гелий). В сверхзвуковой струе вращательная т-ра молекул понижается до 40°K . Разрешена изотипич. структура полосы ν_3 переохлажденного WF_6 . Наблюдались четыре Q-ветви, соответствующие изотопам вольфрама 186, 184, 183 и 182. Изотопич. сдвиг составляет $0,31 \text{ см}^{-1}$ ат. ед. массы. Для гексафторида урана получены Q-ветви полосы ν_3 изотопов с атомными весами 238 и 235. Изотопич. сдвиг составляет $0,650 \pm \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$. Разрешена тонкая структура Q-ветви, положение максимума которой для $^{238}\text{UF}_6$ составляет 627.680 см^{-1} . Резюме

SF₆

commen 9988

1980

Bloor J. P., et al.

(y; Ae⁻)

J. Amer. Chem. Soc.

1980, 102 (13), 4333-40.

Chem. [●] SF₆; (III)

SF₆

1980

М.И.

1 Д389. Наблюдение нарушения симметрии точечной группы в колебательно-вращательных состояниях и октаэдрического расщепления в $^{32}\text{SF}_6$ методом спектроскопии насыщения. Breakdown of the point-group symmetry of vibration-rotation states and optical observation of ground-state octahedral splittings of $^{32}\text{SF}_6$ using saturation spectroscopy. Bordé J., Bordé Ch. J., Salomon C., Van Lerberghe A., Ouhayoun M., Cantrell C. D. «Phys. Rev. Lett.», 1980, 45, № 1, 14—17 (англ.)

Методом спектроскопии насыщения изучена сверхтонкая структура линий Q(53) и Q(38) полосы ν_3 газообразной SF₆. В спектре наблюдаются линии, запрещенные правилами отбора по симметрии $F_1 \leftrightarrow F_2$ для линии Q(53) и $E \leftrightarrow F_1$ для Q(38). Возникновение этих

ф. 1981 № 1

линий становится возможным благодаря объединению колебательно-вращательной и ядерной спиновой ф-ций, при этом переходы $\Delta C \neq 0$ связаны с членами $C \neq A_{1g}$ в колебательно-вращательной части оператора возмущения, ибо только полный оператор должен быть инвариантен при операциях в группе $O(3) \cdot O_h$. Построен тензорный оператор, содержащий колебательно-вращательное и спиновые ядерные взаимодействия и выполнена его диагонализация. Из сравнения рассчитанного спектра с наблюдаемым определены константы центробежной деформации t_{004} и спин-вращательного взаимодействия c_d , величина t_{004} прекрасно согласуется с рассчитанной. Библ. 14. М. Т.

1980

SF₆ ν_3, ν_4

интенсив.

94:55214u Infrared spectral absorption intensities in the ν_3 and ν_4 regions of sulfur hexafluoride. Brodbeck, C.; Rossi, I.; Strapelias, H.; Bouanich, J. P. (Lab. Infrarouge, Univ. Paris Sud, 91405 Orsay, Fr.). *Chem. Phys.* 1980, 54(1), 1-7 (Eng). Band intensity measurements in the regions of the 2 IR-active ν_3 and ν_4 fundamental modes of SF₆ were made. For the 1st time, the results were deduced from total band area measurements in pure gas. An anal. of hot bands, combination bands and isotopic transitions present in the regions of absorption is given. The intensity values were compared with the lit. data obtained by different methods.

O. H. 1981.9428

SF₆

1980

5 Д411. Интенсивность спектра ИК-поглощения SF₆ в области колебаний ν_3 и ν_4 . Infrared spectral absorption intensities in the ν_3 and ν_4 regions of SF₆. Brodbeck C., Rossi I., Strapelias H., Bouanich J.-P. «Chem. Phys.», 1980, 54, № 1, 1—7 (англ.)

и.к. спектр
показ.

Получены спектры ИК-поглощения газообразного SF₆ в области колебаний основного тона ν_3 и ν_4 . Измерения велись при $t = 299 \pm 2^\circ \text{K}$ в диапазоне давл. 27—200 мм рт. ст. с разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Приведены изображения спектров, определены интегр. интенсивности полос ν_3 и ν_4 , равные 5037 и 274 $\text{см}^{-2} \cdot \text{ам} \cdot \text{ага}^{-1}$; погрешность определения интегр. интенсивностей составляет 6%. Отмечено, что большинство литературных значений интенсивностей указанных полос несколько превышают полученные в настоящей работе. Библ. 34.

Н. Ф.

Ф. 1981 № 5

1980

SF₆

9 Б249. Интенсивности полос поглощения инфракрасного спектра SF₆ в области ν_3 и ν_4 . Brodbeck C., Rossi I., Strapelias H., Bouanich J.-P. Infrared spectral absorption intensities in the ν_3 and ν_4 regions of SF₆. «Chem. Phys.», 1980, 54, № 1, 1—7 (англ.)

Измерены абс. интенсивности ИК-полос поглощения ν_3 и ν_4 молекулы SF₆ (I) на приборе со спектральной шириной щели около 1 см⁻¹. Отмечено, что данные измерения впервые проведены для чистого газа. Асимметричность контуров полос поглощения объяснена колебательно-вращательной структурой, изотопными эффектами и присутствием горячих и составных полос в исследованной области спектра. Измеренные значения интенсивности сопоставлены с лит. данными. Указано, что данные значения интенсивностей полос ν_3 ν_4 молекулы I из-за учета вкладов гор. полос ниже большинства лит. данных. Ю. Н. Панченко

X. 1981 N 9

SF₆

Lommuu 9840

1980

Buckingham A.D.
et al.

Mol. Phys., 1980, 40 (3),
643-48.

The pair polarizability
anisotropy of SF₆ in the
point-atom • polarizability
approximation.

оттиск 11254

1980

SF₆
UF₆

16 Б239. Спектры когерентного стоксового и анти-стоксового рассеяния света полос $\nu_1(A_1)$ и $\nu_2(E)$ в SF₆ и UF₆. Cahen-de Villardi J., Clerc M., Isnard P., Weulersse J. M. Coherent Stokes and anti-stokes Raman spectra of the $\nu_1(A_1)$ and $\nu_2(E)$ bands of SF₆ and UF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 2, 319-333 (англ.)

Изучены спектры когерентного стоксового и антистоксового рассеяния света (КСРС и КАРС) на полосах $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$ в газ. SF₆ и UF₆ при давл. до 1 атм при 300К. Использовалась лазерная система с перестраиваемым лазером на красителе и тремя усилителями, накачиваемая мощным излучением одномодового рубинового лазера (2 гВт при длительности импульса 2 нс). Спектры КАРС возбуждали в широком спектральном диапазоне (до 100 см⁻¹) и затем анализировали спектрографом в фокальной плоскости к-рого был размещен оптич. многоканальный анализатор. Профиль линий КАРС и

спектры
и

(11)



2.1981. N 16

КСРС, полученный в эксперименте, сравнивали с расчетным контуром. Получены данные о резонансной и нерезонансной части кубич. нелинейной восприимчивости молекул SF_6 и UF_6 . Отнесение полос в спектрах КАРС позволило измерить также ряд спектроскопич. констант.

А. Т. Суходольский

SF₆UF₆

Ji, u, u.

①

1 omnick 11254

1980

94: 55238c Coherent Stokes and anti-Stokes Raman spectra of the ν_1 (A₁) and ν_2 (E) bands of sulfur hexafluoride and uranium hexafluoride. Cahen de Villardi, J.; Clerc, M.; Isnard, P.; Weulersse, J. M. (Dep. Genie Isot., Cent. Etud. Nucl. Saclay, 91190 Gif/Yvette, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84(2), 319-33 (Eng). Coherent Stokes and anti-Stokes Raman scattering were used to study the ν_1 and ν_2 spectral band profiles of UF₆ and SF₆. Most of the obsd. SF₆ "hot" bands are assigned, leading to evaluations of the anharmonicity consts. X_{ij} : $X_{12} = -(2.80 \pm 0.30) \text{ cm}^{-1}$, $X_{14} = -(1.00 \pm 0.15) \text{ cm}^{-1}$, $X_{15} = -(1.00 \pm 0.15) \text{ cm}^{-1}$. For UF₆, the tentative assignment of the "hot" bands is made: $X_{12} = -(1.80 \pm 0.30) \text{ cm}^{-1}$, $X_{13} = -(1.60 \pm 0.30) \text{ cm}^{-1}$, $X_{14} = -(0.20 \pm 0.10) \text{ cm}^{-1}$, $X_{15} = -(0.25 \pm 0.10) \text{ cm}^{-1}$, and $X_{16} = -(0.10 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$. Parameters such as the vibration-rotation coupling consts. are detd. For SF₆: $\alpha = (7 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ for the ν_2 band and $\alpha = -(1.02 \pm 0.01) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for the ν_1 band. The calcd. spectral profiles of the coherent Stokes or anti-Stokes spectra, which are in good agreement with exptl. results, give values for the resonant and nonresonant parts of the susceptibility in both mols. They also show, in some cases, the influence of neighboring combination bands.

C. A. 1981 94, 18

смущен 9865 1980

SF₆

Cox D. M.; et al.

лазерн.
спектр.

J. Mol. Spectrosc.
1980, 81, 207-215

SF₆

ommu 9568

1980

93:16076k The $\nu_2 + \nu_6$ absorption and emission of multi-photon-excited sulfur hexafluoride. Fuss, W. (Projektgruppe Laserforsch., Max-Planck-Ges., D-8046 Garching, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1980, 71(1), 77-82 (Eng). IR spectra in the 3 μ m range of SF₆ show that certain anharmonicities are equal in magnitude. In this way equidistant bands of multiplets are generated, if ν_3 quanta are successively replaced by $\nu_2 + \nu_6$ quanta. When excited by a CO₂ laser at 944.2 cm⁻¹, the mol. 1st climbs up the ladder of ν_3 multiplet bands, then ν_2 and ν_6 increase by 1 unit, subsequently ν_3 is again raised by several units, and so on, alternately, up to $\approx$ 20th step. The evidence for this path is that it allows the assignment of the recently obsd. absorption and emission features of highly excited SF₆ whose spectral position is not dependent on the height of excitation.

X11-2042

(3 ν_3)

CA 1980 93 v2

SF₆

оптими 9568

1980

18 Б259. $\nu_2 + \nu_6$ поглощение и испускание многофотонно возбужденного гексафторида серы. Fuss W. The $\nu_2 + \nu_6$ absorption and emission of multiphoton-excited SF₆. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 71, № 1, 77—82 (англ.)

При облучении SF₆ (I) лазером CO₂ на частоте 944,2 см⁻¹ с интенсивностью до 5 квантов света на молекулу составная полоса $\nu_2 + \nu_6$ при 992 см⁻¹ не сдвигается и не изменяет своей интенсивности в отличие от полосы ν_3 при 948 см⁻¹, на которую аналогичное облучение оказывает сильный эффект. Это явление можно объяснить в предположении, что эффективной кросс-ангармоничности $x_{23} + x_{36} + \Delta$ (включая вклад Δ , обусловленный резонансом Ферми) между уровнями ν_3 и $\nu_2 + \nu_6$ близка к нулю. Однако, анализ ИК-спектра I в области полосы $3\nu_3$, а именно составной полосы

(2i)

XII-2042

X 1980 X 18

$2\nu_3 + \nu_2 + \nu_6$ показал, что сделанное выше предположение должно быть модифицировано введением допущения о том, что нек-рые постоянные ангармоничности равны по величине. В этом случае эквидистантные уровни мультиплета могут генерироваться при последовательной замене квантов с частотой ν_3 на кванты с частотой $\nu_2 + \nu_6$. При возбуждении I лазером CO_2 на частоте $944,2 \text{ см}^{-1}$ сначала происходит заселение мультиплета полосы ν_3 , после чего происходит увеличение колебательных квантов ν_2 и ν_6 на единицу. Затем ν_3 вновь возрастает на несколько единиц и так далее, до 20 квантов на молекулу. Т. обр., ν_3 поглощение I сдвигается обратно в коротковолновую сторону за счет $\nu_2 + \nu_6$ перехода. Такое объяснение позволяет объяснить нек-рые особенности в недавно исследованных спектрах поглощения и испускания высоко возбужденных молекул I.

По резюме

SF₆

ommica 9962

1980

Garg S.K., et al.

гущина
связи.
АМР-
анализ

J. Mag. Resonance,
1980, 39, 317-323.

SF₆

N₂O

NO

(3)

⊕ ⊗

Ж 1981 N 19

1980

19 Б100. Измерение потенциалов ионизации молекул с помощью $(e, 2e)$ спектроскопии. Giardini-Guidoni A., Fantoni R., Camilloni R., Stefani G. Measurements of ionization potentials of molecules by $(e, 2e)$ spectroscopy. «Adv. Mass. Spectrom. Vol. 8A. Proc. 8th Int. Conf., Oslo, 1979». London, 1980, 71—78 (англ.)

Кратко обсуждены теор. основы метода $(e, 2e)$, спектроскопии, приведена схема эксперим. установки и рассмотрены способы извлечения из эксперим. данных информации о потенциалах ионизации (ПИ) и симметрии орбиталей исследуемых молекул. Для молекул SF₆, N₂O и NO измерены $(e, 2e)$ спектры в различных симм. копланарных (для SF₆) и некопланарных (для N₂O и NO) геометриях эксперимента. Измерения проведены при энергии первичного пучка электронов, равной 2,6 кэВ, при этом разрешение спектрометра было ~2,6 эВ. С помощью полученных эксперим. данных определены значения ПИ (в области от 10 до 50 эВ) и симметрии МО. Во всех случаях обнаружено хорошее согласие с лит. данными фотоэлектронной спектроско-

нии. Кроме того, в $(e, 2e)$ спектрах найдены сателлитные линии (2 для SF_6 и по 4 для N_2O и NO), для большинства из к-рых удалось определить симметрию и на этой основе предложить отнесение. Проведено сопоставление угловых распределений абс. значений интенсивностей пиков в спектрах N_2O и NO (при изменении угла между перв. пучком и плоскостью регистрации электронов) с теор. предсказаниями. Рассмотрены пики соотв-щие ионизации 2π , 2σ , 1σ и 2π , 3σ , 2σ , 1σ MO молекул N_2O и NO . Найдено, что эксперим. зависимости для N_2O по форме хорошо воспроизводятся расчетом с использованием волновых ф-ций Мак Липа (IBM «J. Res. Dev.», 1967, 1), однако при этом абс. величины недооцениваются на $\sim 20\%$. Для NO показано, что теор. данные, полученные с помощью волновых функций из работы Kouba и др. («Int. J. Quantum Chem.», 1971, 5, 539), плохо согласуются с экспериментом.

О. А. Басченко

соп
при

1980

SF₆N₂O

NO

(y)

✓ 94: 23756f Measurement of ionization potentials of molecules by (e, 2e) spectroscopy. Giardini-Guidoni, A.; Fantoni, R.; Camilloni, R.; Stefani, G. (Com. Naz. Energ. Nucl., Cent. Frascati, 00044 Rome, Italy). *Adv. Mass Spectrom.* 1980, 8A, 71-8 (Eng). Results on the valence states of SF₆, N₂O, and NO are reported and discussed. The app. used consisted of a scattering chamber contg. an electron gun, 2 electrostatic analyzers, and a gaseous beam, and measurements were performed with an incident energy of ≈ 2.6 keV and an energy resolu. of ~ 2.6 eV. Abs. cross section were detd. with respect to the He 1 s state.

(+2) 

C.A. 1981. 94 n 4

SF₆
SeF₆
TeF₆

кв. иск.
расчет.

(+2)

17

2 1980 N13

13 Б24. Нерелятивистские и релятивистские расчеты молекул гексафторидов халькогенов: SF₆, SeF₆, TeF₆, PoF₆. Gröndevik P., Rosen A., Fricke B., Morovic T., Sepp W.-D. Non-relativistic and relativistic molecular calculations for the chalcogen hexafluorides: SF₆, SeF₆, TeF₆, PoF₆. Contributed Papers from the XIVth European Congress on Molecular Spectroscopy, Frankfurt, Sept., 1979, Part 2. «J. Mol. Struct.», 1980, 60, 381—386 (англ.)

В рамках нерелятивистского и релятивистского методов Хартри—Фока—Слэйдера с использованием базиса численных атомных функций, процедуры самосогласования по заряду и вычисления матричных элементов секулярного уравнения методом ДВМ рассчитано электронное строение гексафторидов халькогенов: SF₆, SeF₆, TeF₆ и PoF₆. При сравнении данных релятивистских

1980

9257
Фтмч

и нерелятивистских расчетов получена информация о релятивистских сдвигах уровней и их спин-орбитальных расщеплениях. Для SF_6 потенциалы ионизации валентных МО, рассчитанные в приближении переходного состояния, сопоставлены с данными аналогичных расчетов неэмпирич. и др. X_α -методами. Показано, что все рассмотренные методы приводят практически к одинаковой последовательности уровней в SF_6 , причем энергии ионизации, полученные в рамках X_α -методов, хорошо согласуются с данными расчетов в многочастичных приближениях. В релятивистских расчетах для первых потенциалов ионизации в SF_6 , SeF_6 , TeF_6 и PoF_6 получены значения 14,5; 14,5; 13,8 и 12,7 эВ соответственно.

И. А. Тополь

SF₆

от тиска 9257

1980

7 Д135. Нерелятивистские и релятивистские молекулярные расчеты гексафторидов халькогенов SF₆, SeF₆, TeF₆, PoF₆. Non-relativistic and relativistic molecular calculations for the chalcogen hexafluorides: SF₆, SeF₆, TeF₆, PoF₆. Grundevik P., Rosén A., Fricke B., Morovic T., Sepp W.-D. — Contributed Papers from the XIV th European Congress on Molecular Spectroscopy, Frankfurt, Sept., 1979. Part 2. — «J. Mol. Struct.», 1980, 60, 381—386 (англ.)

Релятивистским Х α -методом дискретного варьирования рассчитана электронная структура октаэдрич. молекул SF₆, SeF₆, TeF₆, PoF₆ с использованием миним. базиса. С утяжелением центрального атома наблюдается сужение F 2s полосы и уменьшение величины первого потенциала ионизации с 14,5 до 12,7 эв. Проведен также нерелятив. расчет в расширенном базисе с включением 3d, 4s, 4p, 4d, 4f орбиталей атома S для молекулы SF₆. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися эксперим. и теоретич. данными. Библ. 18.

А. Ф. Шестаков

Ф. 1980 и 7

SF₆

1980

✓ 94: 20784c Stepwise bond dissociation energies of sulfur hexafluoride. Kiang, Teddy Tian (Stanford Univ., Stanford, CA USA). 1980. 93 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. 8024682. From Diss. Abstr. Int. B 1980, 41(5), 177°

(Do)

C. A. 1981. 94 N4

SF₅--F

ommucl 9788

1980

SF_x-F

(20)

'93: 32614q Stepwise bond dissociation energies in sulfur hexafluoride. Kiang, T.; Zare, R. N. (Dep. Chem., Stanford Univ., Stanford, CA 94305 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102(12), 4024-9 (Eng). The F₅S-F and F₃S-F bond dissociation energies are determined from studies of the chemiluminescent reactions of SF₆ and SF₄ with metastable Ca and Sr atoms under single-collision conditions. These results are combined with known heats of formation to deduce the following stepwise bond dissociation energies: (F₅S-F) = 91.1 ± 3.2; (F₄S-F) = 53.1 ± 6.0; (F₃S-F) = 84.1 ± 3.0; (F₂S-F) = 63.1 ± 7.1; (FS-F) = 91.7 ± 4.3; (S-F) = 81.2 ± 1.6 kcal/mol. The zigzag pattern of these successive bond dissociation energies is discussed in terms of bonding theory.

CA 1980 93 N 4

SF₆

Ломтик 10336

1980

Rim R., et al.

интенсив.
полос,
J₁

J. Chem. Phys., 1980, 73 (1)
36-41.

SF₆

Lemmon 9533

1980

SF₅

Lifshitz C; et al.

(Do; Ae)

J. Chem. Phys., 1980,

72 (1), 789-90

Страница 10058

1980

SF₆

1 Д388. Спектр SF₆ в области полосы 3v₃, полученный с разрешением, ограниченным доплеровским уширением. Doppler-limited spectroscopy of the 3v₃ band of SF₆. Pine A. S., Robiette A. G. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 2, 388—402 (англ.)

Изучены спектры ИК-поглощения газообразной SF₆ при t-рах 295 и 160° К в области 3,5 мк. В качестве источника зондирующего излучения использовано разностное излучение двух лазеров: аргонового и на красителе с шириной линии ~3 МГц. Калибровка частот выполнена по спектрам N₂O. Интерпретация спектра выполнена в предположении, что только одна активная в поглощении компонента l=1 дает вклад в спектр. Сравнением рассчитанного и наблюдаемого спектров определены параметры молекулы в состоянии 3v₃. Сильное увеличение констант использованного при интерпретации гамильтониана Морс-Байи при переходе от основного тона к обертону связано с взаимным возмущением состояний l=1 и l=3 за счет ангармоничности, определены параметры ангармоничности. С подуровнем l=3 предположительно связана группа линий, расположенная на ~10 см⁻¹ выше центра наблюдаемой полосы. Библ. 38.

спектр

V₃; м.м.

Ф.1981 N1

SF₆

оттиски 10058

1980

2 Б196. Спектроскопия полосы $3\nu_3$ SF₆ в доплеровском пределе. Pine A. S., Robiette A. G. Doppler-limited spectroscopy of the $3\nu_3$ band of SF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 2, 388—402 (англ.)

На лазерном спектрометре с перестраиваемой частотой измерен в области частот $2819,5\text{—}2831,5\text{ см}^{-1}$ с разрешением около $0,002\text{ см}^{-1}$ ИК-спектр полосы $3\nu_3$ SF₆ при T -рах 160 К и 295 К. Интенсивность спектра при T -ре 160 К приблизительно в 3 раза выше, чем при T -ре 295 К. Разрешение структуры спектра при T -ре 160 К немного лучше, чем при T -ре 295 К, и ограничено доплеровским уширением. На основе упрощенной модели для переходов к $l=1$ F_{1u} подуровню верхнего состояния определены эффективные колебательно-вращательные параметры полосы $3\nu_3$. Для центра полосы получено значение $m=2827,5678\text{ см}^{-1}$ и для удвоенной вращательной постоянной с учетом кориолисова взаимодействия получено значение $n=0,1065\text{ см}^{-1}$. В результате диагонализации соотв-щей части колебательно-вращательного гамильтониана определены параметры ангармоничности $G_{33}=1,0\text{ см}^{-1}$, $T_{33}=-0,2\text{ см}^{-1}$, $X_{33}=-1,83\text{ см}^{-1}$ С. Н. Мурзин

М.И

X.1981V2

SF₆

000000 10058

1980

93:16056d Doppler-limited spectroscopy of the $3\nu_3$ band of sulfur hexafluoride. Pine, A. S.; Robiette, A. G. (Lincoln Lab., Massachusetts Inst. Technol., Lexington, MA 02173 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 80(2), 388-402 (Eng). The strongest portion of the $3\nu_3$ band of SF₆ was recorded at $T = 160$ and 295 K with Doppler-limited resolu. using a tunable laser difference-frequency spectrometer. The structure in this band was identified with the P, Q, and R branches of one F_{1u} sublevel (with essentially $l = 1$ character) within the $3\nu_3$ vibrational manifold. Preliminary effective rotational consts. were obtained for this band from which the anharmonic parameters X_{32} , G_{32} , and T_{33} can be estd. The role of hot bands and of the other anharmonic sublevels is discussed in relation to prior interpretations of low resolu. spectra and of the initial isotope selective stages of CO₂ laser photodissocn. of SF₆.



CA 1980 93 N2

SF₆

поверхн.
потенц.
энергии

1980
11 Б27. Многофотонное поглощение SF₆: классическое траекторное исследование. Poppe D. Multiphoton absorption of SF₆: a classical trajectory study. «Chem. Phys.», 1980, 45, № 3, 371—382 (англ.)

С целью выяснения механизма многофотонного поглощения выполнены траекторные исследования динамики молекулы SF₆ в сильном монохроматическом поле частоты ν . Поверхность потенциальной энергии молекулы SF₆ аппроксимировалась суперпозицией шести функций Морзе (колебания связей SF) и восемью экспоненциальными функциями отталкивания между связями SF. Потенциал содержал шесть параметров, определенных из условия оптим. воспроизведения частот нормальных колебаний, равновесного расстояния

ТОМ 2
211

2: 1980. N 14

τ_{SF} и энергии диссоциации по связи SF. Частота поля ν считалась близкой к активному в ИК-спектре колебанию ν_3 (880 см^{-1}), зависимость дипольного момента связи SF от расстояния считалась экспоненциальной. Вычисления проведены для больших напряженностей поля, обеспечивающих диссоциацию молекулы за время ~ 1 псек. (ограничение налагаемое условием малой ошибки при интегрировании многомерной траектории в течение 50—500 периодов колебаний связи). По вычисленным траекториям определялась средняя переданная энергия ΔE как функция начальной энергии молекулы E и энергии излучения I , а также как функция расстройки $\nu - \nu_3$. При увеличении I переданная энергия растет квадратично (при малых E), а затем происходит «расплывание», приводящее к широкому распределению молекул по энергиям. Этот эффект обязан ангармоничности колебаний. Как функция $\nu - \nu_3$ энергия ΔE максимальна при смещении частоты облучения от ν_3 в длинноволновую сторону.

Е. Е. Никитин

SF₆

1980

1 Д238. Многофотонная диссоциация SF₆ в молекулярном пучке. Multiphoton dissociation of SF₆ by a molecular beam method. Schulz P. A., Sudbo Aa. S., Grant E. R., Shen Y. R., Lee Y. T. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 9, 4985—4995 (англ.)

Методом пересекающихся пучков — лазерного и молекулярного изучена динамика ИК-многофотонного возбуждения и диссоциации молекул SF₆. Исследовано влияние различных условий: начального колебательного возбуждения; продолжительности лазерных импульсов; величины лазерной энергии; лазерной частоты на ход изучаемых процессов. Проведенные эксперименты позволили получить количеств. информацию для различных процессов, сопровождающих многофотонную ионизацию. На основе полученных эксперим. данных построена феноменологич. модель многофотонной диссоциации и возбуждения. Указывается, что аналогичные модельные расчеты могут быть также проведены для многих других многоатомных молекул. Библ. 34. А. П. Калинин

многофотон.
диссоц.

Ф. 1981 № 1

1980

SF₆

(23)

- 93: 122991q Temperature reversible site structural change for sulfur hexafluoride isolated in an argon matrix. Swanson, Basil I.; Jones, Llewellyn H. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1980, 73(2), 986-7 (Eng). An IR study of the ν_3 region for SF₆ in Ar (Ar/SF₆ = 10,000) at 8 and 20 K demonstrated unusual temp. reversible dynamics of the trapping sites for SF₆ isolated in an Ar matrix. The reversible absorbance changes with temp. are a result of an effective change in the structure of the trapping site. The most appealing explanation for this effective site structure change is that it results from dynamic averaging between low symmetry sites, somewhat analogous to chem. exchange obsd. in NMR spectroscopy. Another explanation is that with increasing temp. a change in min. energy site structure occurs as in a displacive structural phase change. In either case, the obsd. effect occurs at local sites and does not result from a transformation of the entire Ar lattice. The 3 highest frequency bands are assigned to 3 components of the triply degenerate ν_3 mode for SF₆ trapped in a single low symmetry site.

CA 1980 93 N 12

1980

SF₆SO₂H₂Sэнергет.
структ.
молекул.

⑫ ☒

№ 1980. N11

11 Б32. Самосогласованный расчет и анализ формирования химических сдвигов рентгеновских K_{α} -линий серы в молекулах SF₆, SO₂ и H₂S. Ведринский Р. В., Просандеев С. А., Павлов А. Н., Ковтун А. П. «Теор. и эксперим. химия», 1980, 16, № 1, 19—25

Методом ССП X_{α} рассеянных волн выполнено систематич. исследование энергетич. структуры молекул SF₆, SO₂ и H₂S. Электронная релаксация на поле вакансии учтена методом переходного оператора. В результате введения поправки, уточняющий вклад обменного взаимодействия в энергию уровня и подбора радиусов атомных сфер удалось получить согласующиеся с экспериментом значения хим. сдвигов основных уровней, K_{α} -рентгеновских и KLL-оже-электронных линий, а также их абс. значения. Исследовано изменение формы парц. плотностей валентных электронов при пере-

ходе от одного хим. соединения к другому. До радиуса 0,8 Å форма s - и p -электронных плотностей сохраняется с точностью 5%, а d -электронные плотности — 20%. Влияние изменения парц. d -плотности на хим. сдвиг K_{α} -линий серы пренебрежимо мало. Исследована связь интегральной интенсивности K_{α} -полосы с локальной парц. p -плотностью. Предложена методика определения парциальных s - и p -электронных плотностей из данных по хим. сдвигам K_{α} -линий и интегральной интенсивности K_{β} -полосы.

Автореферат

SF₆

1981

2 Д772. SF₆ в Хе матрице. Релаксация колебательной энергии. SF₆ in a xenon matrix. Vibrational energy relaxation. Abouaf-Marguin L., Boissel P., Gauthier-Roy B. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 1, 495—496 (англ.)

Методом двойного ИК-резонанса исследована релаксация колебательно-возбужденных молекул ³²SF₆ в Хе-матрице при 7 К. Установлено, что молекулы SF₆ могут находиться в матрице в двух различных состояниях, возбуждаемых излучением P34 и P32 CO₂-лазера. В обоих случаях скорость релаксации SF₆ одинакова в пределах погрешности эксперимента и описывается двумя экспоненц. ф-цией с приблизительно одинаковыми амплитудами компонент, характеризующихся постоянными затухания (5±1) и (16±3) мкс. С. Литке

спектр
в матрице

Ф. 1982, 18, №2.

1981

SF₆

/ 95: 70260h Sulfur hexafluoride in a xenon matrix: vibrational energy relaxation. Abouaf-Marguin, L.; Boissel, P.; Gauthier-Roy, B. (Univ. Paris-Sud, CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(1), 495-6 (Eng). IR double resonance measurements were carried out to obtain the vibrational energy relaxation time of SF₆ isolated in solid Xe; this relaxation time, at 7 K, is in the μ s range. Laser-excited SF₆ isolated in a Xe matrix shows fast intramol. V-V transfer. There is no clear evidence of intermol. V-V transfer between the 2 categories of mols. which seem involved in this system.

OK check
& ampuse

CA 1981, 95, N8

SF₅-F9 F₆

О. М. М. М. М. 11833 1981

Энергия
диссоциации;




12 Д284. Ион-молекулярные реакции с SF₆. Определение ионизационного потенциала (SF₅), потенциала появления (SF₅/SF₆) и энергии диссоциации (SF₅-F). Ion-molecule reactions of SF₆. Determination of I. P. (SF₅), A.P. (SF₅⁺/SF₆), and D(SF₅-F). Babcock Lucia M., Streit Gerald E. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 10; 5700—5706 (англ.)

Описанный ранее прибор (Streit G. E., Newton T. W. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, 3178), основанный на методе послесвечения в потоке с масс-спектрометрич. регистрацией продуктов, применен для исследования ион-молекулярной реакции: $SF_6 + CF_3^+ \rightleftharpoons SF_5^+ + CF_4$ (1). В качестве буферного газа использован He. Определены относит. содержание ионов SF₃⁺, SF₄⁺ и SF₅⁺ из реакции SF₆+He⁺ и показано, что больше всего образуется ионов SF₃⁺. Из равновесной реакции (1) при больших кол-вах CF₄ определен потенциал появления

SF_5^+ (A.P.)
 SF_6 (A.P.)

ф. 1981, 18, N 12. →

(ПП) SF_5^+ из SF_6 ($14,62 \pm 0,09$ эВ), а из реакции перезарядки ионов SF_5^+ на молекулах с известными потенциалами ионизации (ПИ) определен ПИ для SF_5 ($10,5 \pm 0,1$ эВ). Путем комбинирования ИП и ПП вычислена энергия диссоциации для связи $\text{SF}_5\text{—F}$ ($4,1 \pm 0,13$ эВ). Это значение хорошо согласуется с измеренной методом хемилюминесценции и с рассчитанной теоретически.

И. Флакс



1981

Молекулярная
спектроскопия

SF₆

(метод)
определения
спин. вев

ср. 1982,
18, №1.

1 Д65. Метод нахождения ядерной спиновой статистики в молекулярной спектроскопии. A method for nuclear spin statistics in molecular spectroscopy. Balasubramanian K. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 12, 6824—6829 (англ.)

Методом спиновых проекционных операторов получены производящие ф-ции для системы ядерных спинов. Указанные операторы генерируют неприводимые представления, перекрываемые ядерными спиновыми ф-циями a_1^b, a_2^b, a_i^b , где a_i — число возможных спиновых состояний ядер b_i определенного вида в молекуле. С помощью полученных производящих ф-ций можно определить статистич. веса ровибронных уровней любой многоатомной молекулы. В качестве примера рассмотрены молекулы ³³SF₆, ¹³C-трифенилена и трифенилена, в которых протоны заменены на D. Для ¹³C-трифенилена существует 1 073 741 824 ядерных спиновых ф-ций, с помощью которых определены статистич. веса ровибронных уровней $A_1', A_2', E', A_1'', A_2''$ и E'' , равные 178 940 928, 178 973 696, 357 913 600, 178 940 928, 178 973 696 и 357 913 600 соответственно. Указано, что предложенный метод может быть обобщен также на случай нежестких молекул. Библ. 41. Б. Д. Ф.

SF₆

1981

Lk check

A
+2

' 95: 159031u Structure of the molecular spectra of supercooled hexafluorides of some elements, obtained by a spectrometer based on injection lasers. Baronov, G. S.; Britov, A. D.; Karavaev, S. M.; Karchevskii, A. I.; Kurbatov, L. N.; Kulikov, S. Yu.; Merzlyakov, A. V.; Sivachenko, S. D. (USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 1981, 45(8), 1500-3 (Russ). High-resoln. IR spectra of supercooled supersonic gaseous streams of SF₆, WF₆, and UF₆ were studied using tunable laser diodes at 940, 710, and 625 cm⁻¹, resp. The max. of Q-branches of the ν_3 absorption band were found at 713.263, 713.891, 714.205, and 714.519 ± 0.005 cm⁻¹ for natural abundance W isotopes (mass nos. 186, 184, 183, and 182, resp.) in WF₆, and at 628.330, and 627.680 ± 0.005 cm⁻¹ for ²³⁵U, and ²³⁵U isotopes, resp., in UF₆. Some information and design and performance tests results obtained by the previously described spectrometer (Kurbatov, L.N., et al., 1979) are given.

C.A. 1981, 95, N18.

SF₆

1981

' 98: 206804x High-resolution infrared laser spectroscopy of overcooled hexafluorides of heavy elements. Baronov, G. S.; Britov, A. D.; Karavaev, S. M.; Karchevskii, A. I.; Kulikov, S. Yu.; Merzlyakov, A. V.; Sivachenko, S. D.; Shcherbina, Yu. I. (USSR). *Kvantovaya Elektronika* (Moscow) 1981, 8(7), 1573-6 (Russ). A spectrometer using tunable injection lasers was used to study the ν_3 band of SF₆, WF₆, and UF₆. To eliminate hot bands superimposed on fundamental ν_3 transitions, the gases were overcooled in a supersonic jet. The gas under study constituted 1% of a mixt. with He. In the supersonic jet, the rotational temp. of mols. drops to 40 K. The isotopic structure of the ν_3 band of the overcooled WF₆ was resolved, 4 Q branches corresponding to 186, 184, 183 and 182 isotopes were obsd. The isotopic shift was 0.31 cm⁻¹/amu. For the UF₆, Q branches of the ν_3 band of isotopes with at. wts. of 238 and 235 were obtained. The isotopic shift was 0.650 ± 0.005 cm⁻¹. The fine structure of the Q branch was resolved, the position of the max. of which for UF₆ is 627.680 cm⁻¹.

(13)

IX(2) WF₆, UF₆

@.A. 1983, 98, v24

SF₆

Ommuck 13011

1981

структура,
Электрон.

спектрал.

Bartell L. S., Kacher M. A.
et al.,

J. Chem. Phys., 1981, 75,
N 6, 2736 - 2741.

SF₆

OMMICK 13010

1981

95: 141500m Electron diffraction studies of laser-pumped molecules. I. Characterization of system and analysis of data. Bartoll, L. S.; Kacner, M. A.; Gontes, S. R. (Dep. Chem., Univ. Michigan, Ann Arbor, MI 48109 USA). *J. Chem. Phys.*

1981, 75(6), 2730-5 (Eng). The feasibility of investigating the vibrational excitation of laser-pumped mols. in a supersonic jet by electron diffraction was investigated. Studies of SF₆ confirm that diffraction patterns can be measured, reproducibly, to a part per thousand of the total intensity, or better, and hence can be analyzed to yield useful information about laser-induced changes in intramol. motions, provided adequate account is taken of certain systematic errors. Procedures for discriminating between bona fide and spurious signals are outlined. Methods are described for characterizing the gas flow and d. profile in the microjets issuing from a small tubular nozzle, and for measuring the distribution of radiant energy in the focused IR beam used to irradiate the gas jet.

Зексфорд.
гуп фангу.

C. A. 1981, 95, N16.

⑦1 Оджас (Ханкарт
-see: замисел
г.м., ескары)
17

1981

SFe

Рi, Иi. А;

11 Д1192. Резонансный когерентный переходный процесс в газе в поле стоячей волны. Беляев М. В., Василенко Л. С., Скворцов М. Н., Чеботарев В. П. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1981, 81, № 2, 526—539 (рез. англ.)

Теоретически и экспериментально исследовано затухание поляризации в присутствии поля стоячей электромагн. волны на доплеровски уширенном переходе. Показано, что в направлении, противоположном распространению возбуждающего импульса, поляризация затухает не на частоте возбуждающего поля, как обычно, а на частоте перехода. Это позволяет использовать переходной процесс как для исследования релаксационных процессов, так и в спектроскопии сверхвысокого разрешения без доплеровского уширения. С помощью резонансного когерентного переходного процесса измерены релаксационные константы затухания дипольного

Ф. 1981, 18, ИИ.

момента при столкновениях в SF_6 ($\lambda = 10,6$ мкм). Этим методом уверенно разрешена структура перехода $Q(38)$ ($\lambda = 10,6$ мкм) линий $F_1^0 + E_0 + F_2^0$ полосы $0 \rightarrow \nu_3$ молекулы SF_6 внутри доплеровской линии поглощения.

Резюме

ОТТИСК 10930 4981

SF₆

UF₆

2, 1 м. н.

(+1) X

сп. 1981. N 7

7 Д88. Выражения постоянных центробежного искажения гексафторидов через частоты гармонических колебаний. Определение некоторых кубических постоянных ангармоничности. Expression des constantes de distorsion centrifuge des hexafluorures en fonction des fréquences harmoniques. Détermination de quelques constantes cubiques du potentiel. Berger H., Abou-majd A. «J. phys. Lett. (France), 1981, 42, № 3, 55—57 (франц.; рез. англ.)

Приведены выражения квартичных центробежных постоянных (D_s , D_t) и α -постоянных колебательно-вращательного взаимодействия через частоты колебаний и основные молекулярные параметры для октаэдрич. молекул типа $XY_6(O_h)$. Для молекул SF₆ и UF₆ вычислены значения D_s и D_t : результаты для SF₆ согласуются с эксперим. данными. По измеренным значениям α -постоянных оценены значения четырех кубич. постоянных ангармоничности для SF₆. М. Р. Алиев

Отдел 10950 1981

SF₆

UF₆

(M. H.)

(+1)



13 B237. Выражения для постоянных центробежно-го искажения гексафторидов в зависимости от частот гармонических колебаний. Определение некоторых кубических силовых постоянных. Berger H., Abou-majd A. Expression des constantes de distorsion centrifuge des hexafluorures en fonction des fréquences harmoniques. Détermination de quelques constantes cubiques du potentiel. «J. phys. Lett.» (France), 1981, 42, № 3, 55—57 (франц.)

При помощи эффективного гамильтониана для многоатомных молекул в представлении Амата—Голдсмита—Нильсена с учетом упрощений, введенных Хехтом («J. Mol. Spectrosc.», 1960, 5, 355, 389), установлена аналитич. связь между вращательными и силовыми постоянными для молекул XY₆ типа сферич. волчка. Получены функциональные выражения для тензорной D_i и скалярной D_s постоянных центробежного искажения в зависимости от вращательной постоянной B_e и частот ω_1 , ω_2 и ω_5 гармонич. колебаний. Полученные ф-лы



2. 1981. N13

применены для расчета центробежных постоянных мо-
 лекул SF_6 (I) и $^{238}\text{UF}_6$ (II). Для I и II, соотв., ис-
 пользованы значения частот в см^{-1} $\omega_1=787(1)$ и $672(6)$,
 $\omega_2=654(2)$ и $540(6)$, $\omega_5=529(7)$ и $200(6)$ и получены
 значения центробежных постоянных $D_t=-1,86(16) \cdot$
 10^{-10} и $-7,3(6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, $D_s=6,36(7) \cdot 10^{-9}$ и $2,8(1) \cdot$
 10^{-9} см^{-1} . В случае D_t для I получено очень хорошее
 согласие с эксперим. значением, определенным из
 спектра насыщения поглощения полосы ν_3 , $D_t =$
 $-1,90(23) \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. В случае D_s для I значение
 согласуется с данными спектроскопии КР. С учетом
 существующих эксперим. данных для I вычислены 4

из 22 кубич. постоянных потенциальной функции в см^{-1}
 $C_{111}=-14$, $C_{122}=-32$, $C_{133}=-56$ и $C_{144}=-3$. С. М.

SF₆

UF₆

noem.

usenpos. faesne.

(+1) ☒

ommuck 10930

1981

94: 92747r Expression for centrifugal distortion constants of hexafluorides as a function of harmonic frequencies. Determination of some cubic potential constants. Berger, H.; Aboumajd, A. (Lab. Spectron. Mol., Fac. Sci., 21100 Dijon, Fr.). *J. Phys., Lett. (Orsay, Fr.)* 1981, 42(3), 55-7 (Fr). For spherical XY₆ mols. the expressions for the centrifugal distortion consts. are given as a function of harmonic frequencies; application is made to SF₆ and UF₆. Four cubic consts. of SF₆ were calcd. from the rotational consts.

C.A. 1081.24 N12

SF₆

1981

9 Д79. Индуцированное столкновениями поглощение в высокосимметричной молекуле SF₆. Collision-induced absorption in a highly symmetric molecule — SF₆. Birnbaum George, Sutter Herbert. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 1, 21—32 (англ.)

Выполнен расчет индуцированного столкновениями спектра поглощения молекулы SF₆ в плотном газе и жидкости в области 10—180 см⁻¹ с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Результаты расчетов сопоставлены с эксперим. данными и показано, что наилучшее согласие с экспериментом получается при условии, что индуцированный дипольный момент возникает за счет гексадекапольного момента (дальнодействующее взаимодействие) и сильного анизотропного перекрывания (ближний порядок). Дипольный момент перекрывания сильно зависит от межмолекулярного расстояния и описывается потенциалом Леннард-Джонса (7—28), который хорошо описывает также другие равновесные свойства газа SF₆. Такой момент особенно важен для описания ВЧ-крыла полосы поглощения. Проведено

Спектр
поглощения

ф. 1981 № 9

сравнение спектра индуцированного поглощения с деполяризованным рассеянием и оценена величина гексадекапольного момента.

М. Р. Алиев

31.05.
апр.

1981

SF₆

18 Б246. Индуцированное столкновениями поглощение в высокосимметричных молекулах — SF₆. Birnbaum George, Sutter Herbert. Collision-induced absorption in a highly symmetric molecule — SF₆. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 1, 21—32 (англ.)

Дан анализ ИК-спектров поглощения газообразного ($T=298\text{ K}$) и жидкого (273 и 233 K) гексафторида серы в области $12\text{--}250\text{ см}^{-1}$. В спектре SF₆(газ) наблюдались полосы 94 и 177 см^{-1} , интенсивность которых линейно зависела от плотности вещества (ρ), и широкая полоса в области $12\text{--}80\text{ см}^{-1}$, где поглощение менялось как ρ^2 . Полосы 94 и 177 см^{-1} отнесены к колебаниям $\nu_4\text{--}\nu_5$ и $\nu_3\text{--}\nu_1$ (с подкладывающейся полосой $\nu_5\text{--}\nu_6$). В спектре (жидк.) наблюдались полосы 90 и 150 см^{-1} (отнесение аналогично спектру в газовой фазе) и менее интенсивная широкая полоса в области $12\text{--}180\text{ см}^{-1}$, связанная с поглощением индуцированным столкновениями. После разложения суммарного контура поглощения и исключения поглощения, связанного с полосами $\nu_4\text{--}\nu_5$ и $\nu_3\text{--}\nu_4$ вычислены спектральные инварианты α_1 и γ_1 полосы индуцированной столкновениями. Появление этой широкой полосы объясняется двумя причинами —

2.

X 1981 N 18

гексадекапольным взаимодействием молекул и анизотропным перекрыванием (теория рассмотрена в приложении). Рассчитаны вклады обоих факторов в величину α_1 при t -рах 198, 273 и 233 К. Найдено, что дипольный момент SF_6 индуцированный перекрыванием быстро меняется с межмолек. расстоянием (потенциал Леннарда—Джонса 7—28). Из спектра SF_6 (газ) вычислены гексадекапольная энергия и гексадекапольный момент SF_6 .
В. М. Ковба

1981

SF₆

U.K. Chetani

✓ 94: 200009n Collision-induced absorption in a highly symmetric molecule sulfur hexafluoride. Birnbaum, George; Sutter, Herbert (Natl. Bur. Stand., Washington, DC 20234 USA). *Mol. Phys.* 1981, 42(1), 21-32 (Eng). The far-IR. absorption spectra of gaseous (298 K) and liq. (273, 233 K) SF₆ obtained by A. Rosenberg and B. (1970) were analyzed in terms of recent theor. developments. Anal. of the band shapes indicates that hexadecapole-induced absorption accounts for only the low-frequency portion of the collision-induced band. The major part of the absorption is attributed to a much shorter range mechanism such as anisotropic overlap. The resulting induced dipole, which varies rapidly with intermol. sepn. and is consistent with a (7-28) interaction energy, gives a good description of the liq. spectra. Collision-induced absorption and depolarized light scattering by SF₆ were compared. Decompn. of the spectrum yielded a hexadecapolar energy, $\Phi^2/\sigma^9 = 2.7 \times 10^{-24}$ J and a hexadecapole moment, $\Phi = 18 \times 10^{-60}$ Cm⁴ for $\sigma = 0.468$ nm (σ = collision diam.).

C-A. 1981, 24, N24

SF₆

Литтлс 13102/1981

9 Б210. ИК-спектр SF₆ в Ag-матрице, измеренный с помощью диодного лазера. Bristow Neil J., Poliakoff Martyn, Davies Paul B., Hamilton Peter A. IR diode laser spectrum of SF₆ isolated in an Ar matrix. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, № 3, 462—465 (англ.)

ИК-спектр
в матрице

Спектр поглощения полосы ν_3 молекулы SF₆ в Ag-матрице исследован на многомодовом диодном лазерном спектрометре с разрешением 10^{-3} см⁻¹. В измеренном спектре не обнаружено доп. разрешенных деталей по сравнению с фурье-спектром SF₆ (Swanson B. I., Jones L. H., «J. Chem. Phys.», 1981, 74, 3205). Измерены волновые числа центров и ширины 7 полос.

В. М. Михайлов

Х. 1982, 19, №9.

SF₆

Amuck 13102

1981

' 96: 60197m IR diode laser spectrum of sulfur hexafluoride isolated in an argon matrix. Bristow, Neil J.; Poliakoff, Martyn; Davies, Paul B.; Hamilton, Peter A. (Dep. Chem., Univ. Nottingham, Nottingham, UK NG7 2RD). *Chem. Phys. Lett.* 1981, 84(3), 462-5 (Eng). The IR diode laser spectra, resolu. 10^{-3} cm⁻¹, of the ν_3 mode of ³²SF₆ in Ar matrixes confirm the findings of earlier Fourier-transform IR studies, show that there is no further resolvable detail in this region of the spectrum, and provide the 1st direct measurements of the linewidth.

UK chemp
b

Uampuse

c. A. 1982, 96, N 8

SF₆

1981

Breuer Y., et al

V_i

J. chim. phys. et phys.-chim.
bid., 1981, 78, n° 2, 119-125

● (cur H₂) III

SF₆

1981

/96: 151785t Sub-Doppler optoacoustic spectroscopy. Buchwald, M. I.; Sorem, Michael S. (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1981, 288(Proc. Los Alamos Conf. Opt.), 308-9 (Eng). Sub-Doppler resolu. at 10 μ m in SF₆ was achieved using the optoacoustic effect. A single-frequency continuous wave CO₂ laser was used and audio frequency intermodulation was measured using lock-in detection. The 10P16 line was used to resolve a portion of the SF₆ ν_3 Q-branch.

онмоакычм.
чекмп)

C. A. 1982, 96, N 18

SF₆

1981

3 Б264. Лазерное возбуждение SF₆. Спектроскопия и эффекты распространения когерентных импульсов. Laser excitation of SF₆: spectroscopy and coherent pulse propagation effects. Cantrell C. D., Makarov A. A., Louisell W. H. «Photoselect. Chem. Pt 1». New York e. a., 1981, 583—624 (англ.)

спектр

Обзор, посвященный теор. исследованиям особенностей распространения когерентных лазерных импульсов в газообразной SF₆ (I). Показано, что при прохождении мощных лазерных импульсов через I возникают «боковые полосы», частоты к-рых определяются возбуждаемыми лазерным пучком состояниями. Обсуждается вопрос о влиянии «боковых полос» на многофотонное возбуждение I и особенности лазерной спектроскопии сверхвысокого разрешения в области полосы ν₃ I. Библ. 92. А. В. Бобров

X, 1983, 19, N 3

SF₆

1981

№2 Д1559. Лазерное возбуждение SF₆: спектроскопия и эффекты когерентного распространения. Laser excitation of SF₆: spectroscopy and coherent pulse propagation effects. Cantrell C. D., Makarov A. A., Louisell W. H. «Photoselect. Chem. Pt 1». New York e a., 1981, 583—624 (англ.)

Теоретически рассмотрены эффекты когер. распространения мощного импульсного излучения, квазирезонансного колебательно-вращательным переходам многоатомных молекул (SF₆). Проведено совместное решение ур-ний Максвелла для поля излучения (в приближении медленно меняющихся амплитуд и оптически тонких сред) и ур-ний для матрицы плотности среды с учетом вырождения уровней. Показано, что взаимодействие волны накачки и волн, индуцируемых макроскопич. поляризацией среды, приводит к существенному обогащению спектра проходящего излучения, что естественным образом объясняет возможность заселения ряда колебательно-вращательных подуровней мо-

м.п., ν_i ;

Р. 1983, 18, №2

лекулы. Подробно обсуждены возможные отличия когер. эффектов от явлений, связанных с внутри- и межмолекулярными релаксациями. Проведен обзор ряда теоретич. и эксперим. работ по исследованию полосы ν_3 молекулы SF_6 , приведен ряд ее спектроскопич. характеристик. Библ. 92. Х. В.

SF₆⁻

Отмечен 12443 1981

5 Б330. Многофотонно индуцированное инфракрасным излучением отщепление электрона от SF₆⁻.
Drzaic Paul S., Brauman John I. Infrared multiphoton induced electron detachment from SF₆⁻.
«Chem. Phys. Lett.», 1981, 83, № 3, 508—511. (англ.)

процесс
отщепления
электрона

Исследован процесс отщепления электрона от газ. SF₆⁻ (I) под действием мощного ИК-излучения импульсного CO₂-лазера (длительность импульса — 150 нс, энергия импульса ~11 Дж, использовали линию P(24) с частотой 940,6 см⁻¹). I получали путем облучения SF₆ пучком электронов в кювете для изучения ионного циклотронного резонанса. ИК-облучение производили с регулируемой (~50—400 нс) задержкой по отношению к воздействию пучка электронов. Исследование зависимости конечной I от времени задержки при различных давлениях (10⁻⁵—10⁻⁷ мм) показало, что отщепление электрона происходит в отсутствие столкновений только от колебательно-возбужденного I, процесс носит многофотонный характер. Отщепление электрона от I и его диссоциация в основном состоянии в отличие от нейтрального SF₆ не происходит.

А. В. Бобров

X. 1982, 19, N5

SF₆

1981

8 Л1045. Изучение методом вынужденного комбинационного рассеяния молекул SF₆, возбужденных излучением CO₂-лазера. Stimulated Raman Studies of CO₂-laser-excited SF₆. Esherick P., Grimley A. J., Owyong A. «Laser Spectrosc. 5. Proc. 5 Int. Conf., Jasper, 29 June — 3 July, 1981». Berlin e. a., 1981, 229—232 (англ.)

спектр

Исследованы спектры комб. усиления молекул SF₆, возбуждаемых CO₂-лазером в области полосы ν_1 в реактивной газовой струе при $t \approx 80$ К путем зондирования пробным пучком излучения CO₂-лазера в области полосы ν_1 774 см⁻¹. Показано, что распределение интенсивности в компонентах вращательной структуры полосы комб. усиления ν_1 может быть использовано для оценки перераспределения населенности по набору состояний молекул SF₆. Обсуждены вариации интен-

ср. 1984, 18, № 8

сивности полос комб. усиления в области частот колебания ν_1 в зависимости от меры истощения излучения накачки. Отмечено, что метод комб. усиления может быть использован для анализа изменения интенсивности полос «горячих» переходов $\nu_1 + \nu_3 \leftarrow \nu_3$. Сделан вывод о возможности использования метода комб. усиления для исследования нестационарных процессов в молекулах в газовой фазе. Библ. 11. 3. В. Н.



SF₆

1981

laser
properties

| 96: 43339s Stimulated Raman studies of carbon dioxide-
laser-excited sulfur hexafluoride. Esherick, P.; Grimley, A.
J.; Owyong, A. (Sandia Natl. Lab., Albuquerque, NM 87185
USA). *Springer Ser. Opt. Sci.* 1981, 30(Laser Spectrosc.),
229-32 (Eng). Preliminary results are reported on the use of
stimulated spectroscopy (SRS) for high-resoln. studies of
transient species; specifically, SF₆ mols. excited by a CO₂ laser
were used as a prototype system for examg. these capabilities.
The Raman spectrum of dynamically cooled SF₆ is shown in the
region of its ν_1 fundamental near 774 cm⁻¹. The very regular $J(J$
+ 1) functional form of the spectrum makes this Q-branch
spectrum ideal for monitoring the redistribution of population
among the rotational states. The selective depletion is shown of
the ν_1 fundamental when pumped by the P(14) line of the
grating tuned CO₂ TEA laser. Also investigated were the effects
of using the P(18) line of CO₂ to pump the ν_3 band in the
vicinity of P(33). In addn. to detecting depletion of the ground
state populations, SRS techniques can also yield both spectroscopic
and dynamic information on the excited species.

C.A. 1982, 96, N6

SF₆

1981

9 Б256. Начало молекулярного квазиконтинуума в SF₆. Galbraith H. W., Ackerhalt J. R. Onset of the molecular quasicontinuum in SF₆. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, № 3, 458—461 (англ.)

Развита новая модель колебательной V—V-релаксации в молекуле SF₆, основанная на учете всех 1- и 2-го порядков операторов резонансной V—V-связи в разложении молек. гамильтониана. Учтена октаэдрич. симметрия колебательного гамильтониана молекулы.

В. М. Михайлов

Спектр

Х. 1982, 19, № 9.

оптический 11073

1981

SF₆

14 Б136. Вызванная лазерным излучением предиссоциация кластеров SF₆. Geraedts J., Setiadi S., Stolte S., Reuss J. Laser induced predissociation of SF₆ clusters. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 78, № 2, 277—282 (англ.)

предиссоц.
связи.

На установке, состоящей из формирователя молек. пучка, высокоэффективного ионизатора молекул (электронным ударом), масс-анализатора и лазера на CO₂, исследовано взаимодействие лазерного излучения с кластерами (SF₆)_n (n=0, 1, 2...). Измерены зависимости ионных токов SF₅⁺ и SF₅⁺·(SF₆)₂ в масс-анализаторе от частоты лазерного излучения в диапазоне $\nu=910-980$ см⁻¹ для различных значений давл. и т-ры перед соплом формирователя молек. пучка при мощностях лазерного излучения в точке пересечения с пучком (45 см от сопла) 35 Вт. Измерения выполнены для пучка из чистого SF₆, а также для смесей SF₆ с He и Ar. В полученных спектрах для SF₅⁺ и SF₅⁺.

2. 1981. №14

$\cdot\text{SF}_6$ обнаружены два хорошо разрешенных пика, отстоящих друг от друга на $\Delta\nu \approx 20 \text{ см}^{-1}$, а также более сложная слабая структура. Пики приписаны соотв. симм. и антисимм. комбинациям локализованного вырожденного колебания ν_3 димера. В спектрах, измеренных по кластерным ионам, обнаружен дополнительный узкий пик, сдвинутый на $\approx 10 \text{ см}^{-1}$ относительно основных пиков в сторону больших частот.

Е. Николаев

SF₆

А.И.

2.1981. №13

13 B238. Колебательная лестница ν_2 в SF₆. Pat-
terson C. W., Krohn B. J., Pine A. S. ν_3 vibratio-
nal ladder of SF₆. «Opt. Lett.», 1981, 6, № 1, 39—41
(англ.)

Измерен в области частот 2826—2842 см⁻¹ с разре-
шением, близким к доплеровскому, 0,002 см⁻¹ спектр
3 ν_3 полосы газообразного SF₆ при давл. около 1 мм и
т-ре 160° K. Анализ спектра выполнен с использовани-
ем гамилтониана в представлении Хехта (K. Hecht,
«J. Mol. Spectrosc.», 1960, 5, 355) с учетом влияния
ангармонизма. На основе эксперим. данных для 700 ли-
ний 10 ветвей 3 ν_3 полосы определены три константы
ангармонизма $X_{33} = -1,7426$ см⁻¹, $T_{33} = -0,24635$ см⁻¹
и $G_{33} = 0,9188$ см⁻¹. Полученные значения констант
согласуются в ряде случаев с величинами, ранее оце-
ненными из анализа силового поля молекулы, измерен-
ными методом двойного резонанса и методами спектро-
скопии низкого и высокого разрешения. Однако нек-рые
ранее сообщавшиеся оценки констант ангармонизма
являются неверными. Значения констант X_{33} , T_{33} и G_{33}
использованы для вычисления уровней колебательной
энергии $n\nu_3$ состояний SF₆ со значениями n вплоть до 8.
Полученные результаты позволяют предсказать вероят-
ные каналы многофотонного возбуждения ν_3 колеба-
тельной моды SF₆ при облучении CO₂-лазером.

С. Н. Мутзин

SF₆

Оттиск 11237 1981

9 Д497. Спектроскопия двойного резонанса с высоким разрешением перехода $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ в SF₆. High-resolution double-resonance spectroscopy of $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ transitions in SF₆. Patterson Chris W., McDowell Robin S., Moulton Peter F., Mooradian A. «Opt. Lett.», 1981, 6, № 2, 93—95 (англ.)

лазерная
спектроскоп.

Методом двойного ИК—ИК-резонанса с использованием СО₂-лазера с пиковой интенсивностью ≤ 1 кВт/см² для накачки и перестраиваемого диодного лазера (≤ 5 мВт/см²) в качестве сигнального исследована вращательная структура «горячей» полосы $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ молекулы SF₆. Идентифицированы линии более 45 линий «октаэдрической» тонкой структуры однофононных колебательно-вращательных переходов с $J \leq 67$ между ν_3 ($l=1$) и $2\nu_3$ ($l=0; 2$). Ряд линий между 945,41 и 946,03 см⁻¹ предположительно отнесен двухфотонным переходам в состояние $2\nu_3$ (E_g). М. Р. Алиев

Ф. 1981/19

1981

SF₆

95: 70088v Theory of hyperfine and superfine levels in symmetric polyatomic molecules. II. Elementary cases in octahedral hexafluoride molecules. Harter, William G. (Sch. Phys., Georgia Inst. Technol., Atlanta, GA 30332 USA). *Phys. Rev. A* 1981, 24(1), 192-263 (Eng). A simple approx. theory was developed for high- J spin-rotational levels and very-high-resoln. spectra of octahedral XY₆ (X spin-Zero, Y spin-1/2) mols. The structure and theory of SF₆ spectra is reintroduced, and the properties of rotational energy level and spectral clusters are explained in terms of angular-momentum uncertainty relations and axis tunneling. An analogy between axis tunneling and nuclear-spin tunneling was used to provide a simple quasiparticle picture of hyperfine effects in strong (case-2) rotational clusters. Analogous types of clusters within clusters are discussed using the theor. model. The possibility emerges for new and very sensitive type of spectra which is called superhyperfine structure. This structure has some remarkable similarities with NMR

Cnckmp

CA 1981, 95, N8

spectra, and it might be an even more revealing indicator of internal mol. dynamics than NMR. Model Hamiltonians are represented in all elementary types of cluster bases and some examples are solved using tableau techniques. Level correlations between case-1 and case-2 clusters are sketched. Nomograms for visualizing laser-satn.-absorption spectra are introduced, and examples of case-1 to case-1 and case-2 to case-1 transitions are given.

SF₆

1981

22
94: 183108z Doppler-free two-photon spectroscopy of the $2\nu_3$ band of sulfur hexafluoride. Herlemont, F.; Lyszyk, M.; Lemaire, J. (Lab. Spectrosc. Hertzienne, Univ. Lille I, F-59655 Villeneuve D'Ascq, Fr.). *Appl. Phys.* 1981, 24(4), 369-74 (Eng). High-resoln. spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF₆ is reported by means of Doppler-free 2-photon transitions. Parts of spectra were measured with an accuracy of 10^{-2} . This technique applied to SF₆ should lead to an assignment of the spectra involved.

C.A. 1981, 94, N 22

1981

SF₆

19 Б299. Двухфотонная спектроскопия без доплеровского уширения полосы $2\nu_3$ молекулы SF₆. Herlemont F., Lyszyk M., Lemaire J. Doppler-free two-photon spectroscopy of the $2\nu_3$ band of SF₆. «Appl. Phys.», 1981, 24, № 4, 369—374 (англ.)

М.П.

Методом двухфотонной спектроскопии без доплеровского уширения исследована часть ИК-полосы $2\nu_3$ молекулы SF₆. Эксперимент выполнен с помощью волноводного CO₂ лазера с внутрирезонаторной ячейкой. Спектр измерен с относительным разрешением 10^{-9} . Исследования выполнены только на линиях Р-ветви 10 мкм полосы лазера. Приведена часть спектра полученного с 10 Р (16) линией генерации лазера при давлении SF₆ 10 мТорр. Отмечено, что в эксперименте реализуется тот случай двухфотонной спектроскопии обертоновой полосы $O-2\nu_i$ с двумя фотонами одной частоты, когда уровень ν_i находится в квазирезонансе с промежуточным, виртуальным уровнем. Это обстоятельство предпочтительно с точки зрения увеличения интенсивности двухфотонного поглощения. Измерены получастоты двухфотонных переходов наблюдаемых с 10 Р (16) линией

Х. 1981, N19

лазера, даны их интенсивности через обычные условные обозначения (сильная, слабая и т. д.). Коэф. поглощения линий SF_6 , близких к 10 Р (14) линии лазера, измерен в зависимости от интенсивности лазерного излучения. В логарифмич. масштабе эта зависимость выражается линейной функцией. В. М. Михайлов

SF₆

1981

2 Д617. Ферми-резонанс $\nu_3/\nu_2 + \nu_6$ в SF₆ и его отношение к многофотонному возбуждению. The $\nu_3/\nu_2 + \nu_6$ Fermi resonance in SF₆ and its relevance to multiphoton excitation. Hodgkinson D. P., Robiette A. G. «Chem. Phys. Lett.», - 1981, 82, № 2, 193—195 (англ.)

Предложена модель многофотонного возбуждения молекулы SF₆ излучением CO₂-лазера, описывающая процесс поглощения первых ~10 квантов. Согласно этой модели происходит эффективная резонансная передача возбуждения в молекуле SF₆ от колебания ν_3 в колебания ν_2 и ν_6 в процессе типа $n\nu_3 \rightarrow (n-1)\nu_3 + (\nu_2 + \nu_6)$. Процесс исследован количественно и показано, что макс. эффективность передачи возбуждения достигается при поглощении на одно колебание ~5 квантов ИК-излучения. М. Ю. Н.

Vi;

ф. 1982, 18, №2.

SF₆

Отклик 12084

1981

ν_3 ;

1 Д363. Многофотонное возбуждение колебательно-вращательных состояний в моде ν_3 молекулы SF₆. Multiphoton excitation of vibration-rotation states in the ν_3 mode of SF₆. Hodgkinson D. P., Taylor A. J., Robiette A. G. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1981, 14, № 11, 1803—1814 (англ.)

Теоретически исследуется многофотонное возбуждение колебательно-вращательных состояний моды ν_3 молекулы SF₆ на начальном этапе возбуждения, когда уровни энергии дискретны. Делается попытка объяснения высокой эффективности поглощения нескольких фотонов, несмотря на то, что ангармонизм потенциала взаимодействия приводит к расстройке резонанса. Предлагается модель, в которой дополнительно к сферически- и октаэдрически-симметричным ангармонич. расщеплениям трехкратно-вырожденной ν_3 -моды учитывается колебательно-вращательное (корнелисово) взаимодействие. В колебательно-вращательном базисе строится матрица гамильтониана, учитывающего кроме

Ср. 1982, 18, №1

указанных выше взаимодействий еще и взаимодействие с лазерным излучением. Симметрия системы позволяет значительно редуцировать матрицу. Получены уровни энергии и заселенности колебательно-вращательных уровней. Найдено, что с учетом указанных выше взаимодействий получается вполне реалистич. модель многофотонной ионизации, в частности предсказывается заметная вероятность возбуждения в колебательное состояние $v=3$ в широком интервале частот лазера.

А. А. Зембеков

SF₆

1981

8 Б82. Анализ корреляции данных в применении к электронографии. Holder C. H., Gregory D., Fink M. Data correlation analysis applied to electron diffraction. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 11, 5318—5322 (англ.)

Предложен метод учета корреляции эксп. данных в электронографии при использовании в кач-ве системы регистрации интенсивности рассеяния сцинтилляц. счетчиков. Метод иллюстрируется на примере обработки 8 серий данных для молекулы SF₆, полученных при энергии электронов 54 кэВ. — В. Спиридонов

геометр,
структура

X. 1982, 19, 48

SF₆

и.к. спектр
преобраз.

1981
Hudgens J. W.,
et al.

J. Chem. Phys., 1981,
74, N 2, 1510-1511.

●
(ср. C₂F₅Cl; III).

SF₆

1981

Isnard Patrick.

These doct.-sci. Univ. Paris
-sud, 1981, 194 p., ill.

Vi;

(cur. ● CH₄ ; III)

SF₆

1981

7 Б1507. Кратковременное распределение населенностей в газе SF₆, возбуждаемом лазером на CO₂. Kogei G., Levin I. Transient population distribution of SF₆ gas excited by a CO₂ laser. «J. Appl. Phys.», 1981, 52, № 8, 4915—4920 (англ.)

спектр

Представлен метод, позволяющий вычислять распределение населенностей из наблюдаемой флуоресценции или спектра поглощения. Колебательное распределение может быть рассчитано для любой молекулы, если известны ее спектр и спектроскопич. константы. Возможно также рассчитать спектр, если известна функция распределения населенностей (ФРН). Рассчитан спектр излучения SF₆ в области ν_3 , включая как тепловое, так и нетепловое распределения молекул. Сначала выводится выражение для спектра излучения возбужденного газа, использующее его ФРН, затем это выражение используется для получения распределения населенностей из эксперим. данных по флуоресценции. Вычисления проведены с помощью ЭВМ. Для проверки предвари-

X. 1982, 19, N 7.

тельно проведены два модельных расчета. Приведены ФРН при t -рах 300 и 480 К при возбуждении лазером до уровня 1,33 фотона на молекулу. ФРН имеет два максимума при колебательных энергиях вблизи 1000 и 4000 см^{-1} , т. е. образуются два ансамбля молекул: возбужденные (горячие) и невозбужденные (холодные). Возбуждаются 37,7% всех молекул, при этом они поглощают 3,53 фотона на молекулу. Средняя энергия горячих молекул 3582,2 см^{-1} , и они находятся в состояниях $3\nu_3 + 2\nu_6$, $2\nu_3 + 5\nu_6$, $2\nu_3 + 3\nu_5$ и т. д.

Л. И. Лившин

SF₆

Ommick 13060

1981

Zuijs G., et al.

Раман.
спектр,
Vi,
м.н.

Chem. Phys., 1981, 62,
N 1-2, 217-229.



SF₆

1981

8 Б212. Силовые постоянные и постоянные центробежного искажения молекул некоторых октаэдрических гексафторидов. Potential constants and centrifugal distortion constants of some octahedral hexa fluoride molecules. Manivannan G., Sengodan V., Srinivasacharya K. G. «Indian J. Phys.», 1981, B55, № 2, 171—174 (англ.)

М.П.

Вычислены силовые постоянные и постоянные центробежного искажения D_J , D_K , D_{JK} , R_5 , R_6 и δ_J для SF₆, SeF₆, WF₆, IrF₆, UF₆, NpF₆, PuF₆ на основе лит. данных о колебательных частотах и структурных параметрах. Найдено, что D_J положительна для всех молекул.

В. М. Михайлов

(46) 

Х. 1983, 19, N 8.

SF₆

1981

цен. ност.,
ност. цен-
проф. ност.
расмех

(+6)



[96: 110442k Potential constants and centrifugal distortion constants of some octahedral hexafluoride molecules. Manivannan, G.; Sengodan, V.; Srinivasacharya, K. G. (Dep. Phys., Gov. Thirumagal Mill's Coll., Gudiyattam, 632 604 India). *Indian J. Phys., [Part] B* 1981, 55B(2), 171-4 (Eng). The kinetic consts. method outlined by P. Thirugnanasambandham (1964), based on the E. B. Wilson, Jr., et al. (1955) group theory is used to evaluate the force consts. for SF₆, SeF₆, WF₆, IrF₆, UF₆, NpF₆, and PuF₆, by using the exptl. obsd. vibrational frequency data. These consts. are used to calc. the centrifugal distortion consts.

C. A. 1982, 96, N14.

SF₆

1981

12 Д589. Диодные лазерные спектры полосы $\nu_5 + \nu_6$ SF₆. Diode laser spectra of the $\nu_5 + \nu_6$ band of SF₆. Marchetti S. «Com. naz. energ. nucl. Cent. Frascati [Pap.]», 1981, № 31 p., 10 pp., ill. (англ.)

С помощью перестраиваемого лазерного диода получены спектры ИК-поглощения газообразной SF₆ в области 870—930 см⁻¹, захватывающей Q- и R-ветви полосы $\nu_5 + \nu_6$. Кориолисово расщепление линий ветви R не описывается принятыми аналитич. выражениями. Приведены константы полинома 2-й степени, описывающего частоты линий R-ветви в зависимости от числа J. Выполнено предварительное отнесение компонент J-мультиплетов. Структура ветви Q изученной полосы аналогична структуре ветви Q полосы ν_4 . М. В. Т.

$\nu_i, m-n;$

90. 1982, 18, N12

SF₆

[Ommuck 13779] 1981

' 96: 151687n Diode laser spectra of the $\nu_3 + \nu_6$ band of sulfur hexafluoride. Marchetti, S. (Com. Naz. Energ. Nucl., Cent. Frascati, 00044 Rome, Italy). *J. Phys. B* 1981, 14(24), L827-L829 (Eng). The weak IR absorption band $\nu_3 + \nu_6$ of ³²SF₆ was investigated using a diode-laser spectrometer. The $R(J)$ lines show a simple manifold for the Coriolis splitting which is different from the usual analytic model. Some spectral parameters were calcd.

ν_i ;

C.A. 1982, 96, N18

SF₆

Omnick 13249 1981

структурн
параметр

95: 229890z Mean amplitudes of vibration of sulfur hexafluoride and intramolecular multiple scattering. Miller, Bruce R.; Fink, M. (Dep. Phys., Univ. Texas, Austin, TX 78712 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(11), 5326-8 (Eng). Precise gas-phase electron diffraction data for incident electron energies of 43 and 54 keV were collected for SF₆ by counting techniques with emphasis toward a detn. of root-mean-squared amplitudes of vibration and as a case study for the necessity of correcting the scattering cross sections for intramol. multiple scattering. At first, the amplitudes and shrinkage values disagree with predicted values based on spectroscopic results. However, after corrections for the multiple scattering had been applied, the values changed significantly. The new structural parameters obtained are $r_a(\text{S-F}) = 1.5622(7) \text{ \AA}$, $l(\text{S-F}) = 0.0416(5) \text{ \AA}$, $r_a(\text{F-F}) (\text{cis}) = 2.2094(8) \text{ \AA}$, $l(\text{F-F}) = 0.0604(4) \text{ \AA}$, $r_a(\text{F-F}) (\text{trans}) = 3.1240(21) \text{ \AA}$, and $l(\text{F-F}) = 0.0551(17) \text{ \AA}$. The shrinkage values for the F-F trans distance changed from $-0.0003(2)$ to $+0.0018(2) \text{ \AA}$ due to the corrections and are now in agreement with the spectroscopic values. The success of the modified Glauber approxn. warrants an introduction of this formalism into routine structure detn. in electron scattering.

C.A. 1981, 95, N26.

SF₆

1981

УД Д405. ИК-спектр молекул SF₆, изолированных в Ag-матрице, полученный с помощью диодного лазера. IR diode laser spectrum of SF₆ isolated in an Ag matrix. Bristow Neil J., Poliakoff Martyn, Davies Paul B., Hamilton Peter A. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, № 3, 462—465 (англ.)

Исследован ИК-спектр ($935,8-938,8 \text{ см}^{-1}$) молекул SF₆ (I), изолированных в Ag-матрице при $t \approx 10 \text{ K}$, в световом пучке диодного лазера при спектральном разрешении 10^{-3} см^{-1} и диаметре светового пятна 1 см. Проведено сопоставление длинноволн. ИК-спектров матрично-изолированных молекул I и ИК-спектров I в пучке диодного лазера. Идентифицированы 7 компонент ИК-полосы колебания ν_3 I. Измерены полуширины ИК-полос I. Обсуждены изменения частот и полуширин ИК-полос I при нагревании матрицы до $t \approx 32 \text{ K}$. Отмечено, что узкая спектральная ширина и высокая скорость регистрации спектра в пучке излучения диодного лазера позволяют сделать вывод об отсутствии тонкой структуры ИК-полос молекул I при их матричной изоляции.

И. В. А.

ИК спектр
в матрице

Ф. 1982, 18, №5.

SF₆

1981

5 D533. Образование молекулярного квазиконтинуума в SF₆. Onset of the molecular quasicontinuum in SF₆. Galbraith H. W., Ackerhalt J. R. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, № 3, 458—461 (англ.)

Предложена новая модель для описания процессов колебательной релаксации в высоковозбужденных колебательных состояний молекулы SF₆, основанная на представлении потенц. поверхности молекулы, определенной при исследовании обертона 3ν₃. При расчете квазиконтинуума колебательных состояний учтена октаэдрич. симметрия гамильтониана и роль операторов колебательных взаимодействий, определяющих возникновение континуума. Рассчитана плотность сильно взаимодействующих состояний. Показано, что квазиконтинуум возникает вблизи состояния 8ν₃. Число состояний, взаимодействующих с данным в области континуума ≈ 70, а их плотность ~ 1,2/см⁻¹. Результаты, полученные с этой моделью, сильно отличаются от предсказаний модели кватового обмена, что объясняется высокой симметрией молекулы и спецификой резонанса Ферми.

М. В. Т.

расчет
квазикон-
тинума
колебательн
состояний

ф. 1982, 18, №5.

SF₆

1981

6 Д1296. Интерпретация измерений внутримолекулярного переноса энергии без столкновений и скорости дефазировки в молекулах SF₆. Interpretation of measurements of collisionless intramolecular energy-transfer and dephasing rates for SF₆. Judd O. P., Lyman John L. «Opt. Lett.», 1981, 6, № 12, 595—597 (англ.)

Дан обзор работ по измерению скорости внутримолекулярного переноса энергии в молекулах SF₆ (I) при отсутствии столкновений молекул в газовой фазе. Изложены теоретич. модели процесса размена энергии по колебательным состояниям молекул I. Отмечено, что времена энергетич. релаксаций в I меняются от 30 пс до 3 мкс в зависимости от типа колебательного возбуждения в I. Обсуждены процессы однородной и неоднородной дефазировки колебаний I. Установлены критерии когер. отклика молекул I. Показано, что флуктуации интенсивности и фазы световой волны возбуждающего излучения и конечная спектральная ширина излучения накачки существенно влияют на точность измерения релаксационных параметров в I при малых давлениях газа. Библ. 13.

И. В. А.

(обзор)

Ф. 1982, 18, № 6.

SF₆

1981

16 Б233. Диодные лазерные спектры полосы $\nu_5 + \nu_6$ SF₆. Marchetti S. Diode laser spectra of the $\nu_5 + \nu_6$ band of SF₆. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1981, 14, № 24, L827—L829 (англ.)

С использованием системы диодных лазеров, излучающих в области 870—930 см⁻¹, записаны Q и R ветви полосы поглощения $\nu_5 + \nu_6$ молекулы SF₆. Наблюдена типичная для ИК-полос молекул типа сферич. волчка мультиплетная структура R(J) линий, обусловленная кориолисовым расщеплением верхних уровней, к-рая однако не описывается приближенной моделью спектра данной Бруком и др. («J. Mol. Spectr.», 1979, 76, 301) для основных полос. Определены спектроскопич. параметры в приближенной ф-ле для частот линий R(J) ветви. Частично записанная Q ветвь оказалась подобной Q-ветви полосы ν_4 . В. М. Михайлов

Di, de. n.

X. 1982, 19, N 16.

SF₆

1981

8 Д498. Спектры SF₆ в области полосы $\nu_5 + \nu_6$, полученные с диодным лазером. Diode laser spectra of the $\nu_5 + \nu_6$ band of SF₆. Marchetti S. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1981, 14, № 24, L827—L829 (англ.)

Di, M. A.

С помощью диодного лазера изучен участок спектра ИК-поглощения газообразной SF₆ 870—930 см⁻¹, где расположены ветви Q и R полосы $\nu_5 + \nu_6$. Приведены фрагменты спектров для линии R(29) и участка R(57) — R(60). С помощью эталона Фабри—Перо и калибровки по линиям аммиака измерены частоты колебательно-вращательных линий. Их величины описаны полиномиальной ф-лой, приведены параметры этой ф-лы. Структура R(J)-мультиплетов используется для определения способа учета кориолисовых взаимодействий в гамильтониане.

М. В. Т.

ф. 1982, 18, п. 8.

SF₆

(ν_3)

1981
6 Д439. Лестница колебательных уровней ν_3 SF₆.
 ν_3 vibrational ladder of SF₆. Patterson Chris W.,
Krohn Burton, Pine A. S. «Opt. Lett.», 1981, 6,
№ 1, 39—41 (англ.)

Выполнен анализ колебательно-вращательной полосы $3\nu_3$ газообразной SF₆, зарегистрированной ранее с разрешением 0,002 см⁻¹. Интерпретация колебательных компонентов полосы проведена с использованием декартова базиса колебательных координат. Отнесение 700 колебательно-вращательных линий и анализ их частот проведен с гамильтонианом Хэтча. Близость найденных колебательно-вращательных постоянных к соответствующим величинам основного тона говорит об отсутствии возмущений полосы $3\nu_3$. Найденные из анализа гармонич. частота и ангармонич. постоянные X_{33} , T_{33} и S_{33} использованы для расчета возбужденных уровней колебания ν_3 до энергий $8\nu_3$. Обсуждаются пути ступенчатого возбуждения молекулы SF₆ излучением лазера CO₂. Библ. 26.

М. В. Т.

р. 1981/№ 6

SF₆

O.M. Miller 13249

1981

8 Б84. Средние амплитуды колебаний SF₆ и внутримолекулярное многократное рассеяние. Miller Bruce R., Fink M. Mean amplitudes of vibration of SF₆ and intramolecular multiple scattering. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 11, 5326—5328 (англ.)

геометрия,
структура

Методом газовой электронографии с регистрацией интенсивности рассеяния на сцинтилляц. счетчиках (см. пред. реферат) при энергиях электронов 43 и 54 кэВ изучена молекула SF₆. С учетом внутримолек. многократного рассеяния, к-рое оказывает заметное влияние на определяемые амплитуды колебаний и эффект сокращения, найдены след. значения межъядерных расстояний (r_a , Å) и амплитуд колебаний (l , Å):
 $r(\text{S—F}) = 1,5622(7)$, $l(\text{S—F}) = 0,0416(5)$, $r(\text{F—F})_{\text{дис}} = 2,2094(8)$, $l(\text{F—F})_{\text{дис}} = 0,064(4)$, $r(\text{F—F})_{\text{транс}} = 0,0551(17)$.
 В. Спиридонов

X. 1982, 19, ~8

SF₆

1981

5 Д47. Средние амплитуды колебаний SF₆ и внутримолекулярное многократное рассеяние. Mean amplitudes of vibration of SF₆ and intramolecular multiple scattering. Miller Bruce R., Fink M. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 11, 5326—5328 (англ.)

геометрия,
структура

Проведено электронографич. исследование структуры молекулы SF₆ в газовой фазе. С использованием различных методик по полученным электронограммам найдены средние значения межъядерных расстояний и среднеквадратичные амплитуды колебаний. Отмечено, что учет поправок многократного рассеяния важен для точного определения межъядерных расстояний в молекуле SF₆, для которых получены следующие значения:
 $r_a(\text{S—F}) = 1,5622(7) \text{ \AA}$, $r_a(\text{F—F}) (\text{cis}) = 2,2094(8) \text{ \AA}$ и $r_a(\text{F—F}) (\text{trans}) = 3,1240(21) \text{ \AA}$. А. И. Дементьев

ф. 1982, 18, №5.

SF₆

Оттиск 11973

1981

5 Б324. Анализ спектра поглощения высокого разрешения мультиплета $3\nu_3$ SF₆ с учетом взаимодействия колебаний. Patterson Chris. W., Krohn Burton J., Pine A. S. Interacting band analysis of the high-resolution spectrum of the $3\nu_3$ manifold of SF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 133—166 (англ.)

Записан спектр поглощения молекулы SF₆ в области между 2819 и 2341 см⁻¹ при $T=160$ К на перестраиваемом лазерном разностно-частотном спектрометре с разрешением, ограниченным доплеровским уширением. Анализ спектра проведен на основе теор. модели, учитывающей взаимодействие между l -колебательными подуровнями $3\nu_3$ мультиплета. Идентифицировано более 700 линий с $l \leq 33$ во взаимодействующих подполосах $l=1$ и $l=3$ полосы $3\nu_3$, включая линии запрещенных $\Delta R > 0$ переходов. В результате анализа определены десять спектроскопич. постоянных для состояния $3\nu_3$, в том числе с высокой точностью три

м-н;

Vi

X, 1982, 19, N5.

ангармонические постоянные X_{33} , $Ст_{33}$ и T_{33} . Величины постоянных оказались близки к величинам соотв-щих постоянных для колебательного состояния ν_3 , что указывает на возможность предсказания колебательных уровней $n\nu_3$ для нескольких значений n . Этот результат важен для понимания начальной стадии бесстолкновительной диссоциации SF_6 в сильном ИК-поле излучения CO_2 лазера. Анализ сил линий ровибронных переходов показал, что слабая подполоса $l=3[(2,10)]$ в представлении (n_{3x}, n_{3y}, n_{37}) имеет небольшой внутренний дипольный момент перехода и фактически заимствует свою интенсивность из сильной подполосы $l=1(3,00)$.

В. М. Михайлов.



SF₆

Ommuck 11973 1981

95: 141084d Interacting band analysis of the high-resolution spectrum of the $3\nu_3$ manifold of sulfur hexafluoride. Patterson, Chris W.; Krohn, Burton J.; Pine, A. S. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 88(1), 133-66 (Eng). The 2 IR-active vibrational bands of the $3\nu_3$ manifold of SF₆ were recorded at $T = 160$ K with near Doppler-limited resolu: using a tunable laser difference-frequency spectrometer. Most of the principal structure was identified, and over 700 lines with $J \leq 33$ were fitted with a model Hamiltonian which allows the $l = 1$ and $l = 3$ subbands to interact. The anal. yields the values of 10 spectroscopic consts. When earlier results for the ν_3 band are considered, the values of 8 addnl. consts. were derived. The effective harmonic frequency, ω_3^0 , and the 3 anharmonic coeffs.

(Ji)

M.N.

C.A. 1981, 95, N16.

X_{33} , G_{33} , and T_{33} , was detd. with high precision, so that the vibrational levels in the $n\nu_3$ ladder can be predicted accurately for several values of n . The Cartesian basis (n_{3x} , n_{3y} , n_{3z}) is the best representation for the vibrational sublevels. Anal. of the rovibrational line strengths reveals that the weak (2, 1, 0) band of $3\nu_3$ has a very small intrinsic dipole transition moment, so that this band derives most of its intensity by borrowing from the strong (3, 0, 0) band.

SF₆

Оттиск 11973

1981

3 Д426. Исследование взаимодействующих полос типа $3\nu_3$ в спектре SF₆, полученном с высоким разрешением. Interacting band analysis of the high-resolution spectrum of the $3\nu_3$ manifold of SF₆. Patterson Chris W., Krohn Burton J., Pine A. S. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 133—166 (англ.)

Исследованы две активные в ИК-поглощении колебательные полосы из системы полос $3\nu_3$ молекулы SF₆. Спектр газа SF₆ при t -ре 160 К получен с помощью лазерного спектрометра с разрешением, ограниченным доплеровской шириной линий. Отнесение линий в спектре проведено на основе модельного гамильтониана, учитывающего взаимодействие подполос $l=1$ и $l=3$. Идентифицирована 771 линия с $J \leq 33$, их частоты приведены в таблице. Определены параметры модельного гамильтониана, на их основе вычислены теоретич. значения частот и интенсивностей линий, также приведенные в таблице. Рассчитанные и эксперим. частоты линий находятся в хорошем согласии. Найденные с высокой

Vi, M. N.

ср. 1982, 18, №3.

точностью гармонич. частота колебания ν_3 и постоянные ангармоничности позволили рассчитать схему уровней $n\nu_3$ вплоть до $n=5$. Для классификации колебательных уровней использована декартова система координат: (n_{3x}, n_{3y}, n_{3z}) . Отмечено, что подполоса $(2,1,0)$ $3\nu_3$ обладает малым собственным дипольным моментом перехода и ее наблюдаемая интенсивность в основном обусловлена ее взаимодействием с интенсивной подполосой $(3,0,0)$. Библ. 40. Н. Ф.

1981

SF₆

ГБ1241. Участие гексафторида серы в реакциях органических молекул. Pola Josef. Účast fluoridu sírového při reakcích organických molekul. «Chem. listy» 1981, 75, № 2, 168—179 (чеш.; рез. англ.)

Обзор. Рассмотрено участие SF_6 в р-циях орг. молекул с целью привлечь внимание к новым применениям этого неорг. соединения в хим. орг. синтезе. Показано, что SF_6 может служить инертным компонентом газ. р-ций, сенсibilизатором или реагентом в р-циях, индуцируемых излучением CO_2 -лазера, тушителем колебательно- или электронновозбужденных состояний при фотолизе УФ-излучением, акцептором электронов и Кт в радиационно-хим. р-циях и средой или реагентом в обычных хим. реакциях. Библ. 67. Резюме

?



2.1981.ММ

SF₆

1981

2 Д1150. Инфракрасный анализ с помощью лазерно-оптико-акустического метода. Infrared analysis by laser optoacoustic techniques. Patel N. D., Maggo V. K., Kartha V. B. «Proc. Symp. Infrared Technol. and Instrum., Bombay, March 5—7, 1980». S. 1., 1981, 436—441 (англ.)

Кратко описывается лазерная оптико-акустич. система и приводятся полученные с ее помощью данные. В качестве источника излучения использовался непрерывный перестраиваемый CO₂-лазер мощностью 0,2—1,1 Вт, работающий на P- и R-ветвях в области 10,6 мкм. Получен спектр ИК-поглощения SF₆ в полосе ν_3 . SF₆ при давлении 0,5 мм рт. ст. смешивался с азотом, общее давление смеси 760 мм рт. ст. Два максимума поглощения на P₁₆ и P₃₂ соответствуют поглощению молекул ³²SF₆ и ³⁴SF₆. Чувствительность детектирования ³⁴SF₆ составляет 10⁻⁶, но может быть повышена за счет использования резонансных ячеек и электронного оборудования лучшего качества.

Н. П. К.

ИК спектр
помощен.

Ср. 1983, 18, №2

SF₆

1981

лк чект
в. деатру-
лзе

95: 15490v On the observation and origin of kinetic isotope effects in exchange dephasing: motional collapse of vibrational structure for sulfur hexafluoride isolated in a xenon matrix. Swanson, Basil I.; Jones, Llewellyn H. (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1981, 80(1), 51-4 (Eng). High-resoln. IR spectra of SF₆ in a Xe matrix gave evidence for dynamic exchange among trapping sites on the IR time scale. A ³²S-³⁴S kinetic isotope effect was obsd. and attributed to differences in the dephasing mode frequencies and the resulting disparity in coupling to the phonon bath.



C.A. 1981, 95, N2.

SF₆

Immune 11898 1981

94: 16512ix Matrix-molecule interactions, dynamics, and exchange phenomena in low temperature matrixes: sulfur hexafluoride in argon and krypton. Swanson, Basil I.; Jones, Llewellyn H. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 74(6), 3205-15 (Eng). High resolu. IR studies of argon/SF₆ and krypton/SF₆ matrixes at 10,000/1 show an unexpected amt. of structure; 10-12 peaks are obsd. in Ar and 6 or more peaks in Kr matrixes for the ν_3 mode. Studies in which the deposition temps. are varied, in conjunction with the structure obsd. for combination modes and temp. reversible spectral changes, allowed differentiation between multiple trapping sites and site symmetry splittings. There are at least 6 different sites for monomeric SF₆ in Ar and at least 3 sites in Kr. Two sites in Ar and 2 in Kr exhibit site

cryst
L. matrix

C. A. 1981 94 N 20

symmetry splittings. Temp. dependence studies showed striking spectral changes wherein for 3 of these sites (1 in Ar and 2 in Kr) the peaks, due to site symmetry splitting, coalesce as the temp. is raised. The temp. dependence can be explained in terms of exchange dephasing involving 2 high energy fundamentals and a local phonon mode. The dynamics assocd. with motional collapse of the high energy fundamentals corresponds to rapid site-to-site exchange on a less than nanosecond time scale resulting in higher effective site symmetry as obsd. by IR. Unusual ^{32}S - ^{34}S isotope effects were also obsd. for the spectra of these low temp. matrixes.

SF₆

Отмиск 12537 1981

4 Д694. Стабилизация высокотемпературных матриц благородного газа. Stabilization of high-temperature noble gas matrices. Swanson Basil I., Jones L. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 2, 566—568 (англ.)

Предложен метод стабилизации матриц благородных газов при повышении т-ры за счет осаждения на поверхность матрицы менее летучего компонента, прозрачного в изучаемой области спектра. Метод иллюстрируется опытами с матрицами аргона с покрытием из ксенона. Такая матрица допускает отжиг при 40 К, в то время как без покрытия при т-рах выше 35 К аргон испаряется быстрее, чем за минуту. Предложенным методом изучены ИК-спектры SF₆, Ni(CO)₄, CH₃F и CO в матрице Ar в области основных колебаний. Расширение температурного интервала заставляет пересмотреть гипотезы, касающиеся стабильности центров захвата и процессов димеризации молекул в матрицах благородного газа. Библ. 13. М.-В. Т.

ИК-спектр

✱
(+3)

95. 1982, 18, № 4.

SF₆

1981

2 Г302. Электроны и ионы в гексафториде серы.
Electrons and ions in sulphur hexafluoride. Teich T.H.
«Electron and Ion Swarms. Proc. 2 Int. Swarm Semin.,
Oak Ridge, Tenn., July 22—23, 1981.» New York, e. a.,
1981, 241—250 (англ.)

Предлагается краткий обзор современных методов определения параметров разряда и изучения процессов в гексафториде серы. К таким методам относятся: генерация очень больших электронных сгустков в однородном поле разрядного промежутка светом лазера в УФ-диапазоне, начальная ионизация всего разрядного промежутка очень короткими импульсами γ -излучения, масс-спектрометрия разрядов высокого давления, регистрация фотонов при пролете электронного сгустка через определенный малый элемент объема, вычисление коэф. ионизации, прилипания и скорости дрейфа элект-

ф. 1984, 18, №2.

ронов с помощью ур-ния Больцмана. Дается характеристика каждого метода и рассмотрены его возможности в определении различных параметров разряда. Представлена сводная таблица коэф., характеризующих физич. процессы в разряде в SF_6 с указанием условий разряда, метода измерения данного коэф. и ссылки на первоисточник.

А. С. Трубников
в однопод-

SF₆

1981

3 Б4527. Электроны и ионы в гексафториде серы. Electrons and ions in sulphur hexafluoride. Teich T.H. «Electron and Ion Swarms. Proc. 2 Int. Swarm Semin., Oak Ridge, Tenn., July 22—23, 1981». New York, e. a., 1981, 241—250 (англ.)

Обзор. Описаны новые методы получения характеристик ~~ионов~~ и электронов, необходимых для анализа процессов в разрядах в SF₆: создание лазерным излучением больших электронных роев, позволяющих изучать ионизацию тяжелых частиц, прилипание, дрейф электронов и ионов в плоскопараллельном разрядном зазоре в широком диапазоне значений E/N с хорошим временным разрешением; облучение разрядного объема γ -излучением малой (1—20 нс) длительности для определения дрейфовых скоростей и скорости рекомбинации в широком диапазоне давл.; дрейфовые трубы высокого давл. с масс-спектрометрией для изучения реакций ионов, их подвижностей; счет фотонов из разряда позволяет исследовать прохождение роя электро-

(обзор)

х. 1984, 19, № 3

нов через малый объем и определять дрейфовые скорости, продольный и поперечный коэф. диффузии. Значит. прогресс достигнут в развитии расчетных методов определения кинетич. коэф. для электронов в SF_6 . Рассмотрены процессы, происходящие при пробое и в разряде в SF_6 , приведена упрощенная схема р-ций образования ионов в разряде пониженного давл. Представлены зависимости дрейфовой скорости электронов и величины α/p_0 от E/p_c в SF_6 . Библ. 50. Ю. А. Лебедев



SF₆

1981

Turner J J.

Matrix Isol. Spectrosc.

Lect. and Discuss. NATO

UK-energiya

Adv. Study Inst., Montpel-

lier, July 17-31, 1980. Dordre-

cht e.a., ● 1981, 173-186.

(cu. N₂; III)

SF₆

1981

Valentini James J.,
et al.

СРР высоко-
кого
разреже-
ния.

Proc. SPIE-Int. Soc.
Opt. Eng. 1981, 288, 288-
292.

(сер. СН₄ ; III)

SF₆

1981

Zwanziger Ch., et al.

расши
терми
связи

Chem. Phys. Lett.,
1981, N 3, 486-489.

●
(см. М₂ S; III)

SF₆

[Ommuck 15149]

1980

Bloor G. E., Sherrod R. E.;

(Ae, Y)

neopem.
pacem

Y. Amer. Chem. Soc.,
1980, 102, N13, 4333-
4340. ●

SF₆

Ommick ~~15274~~
15274

1980

lek спектр
помощен.

Chakraborti P.K.,

Indian J. Phys., 1980,
54B, 444-454.

SF₆

1981

Спектр
поглощения
 ν_3 ,

11 Д485. Полоса ν_3 в спектре поглощения сверх-
охлажденных молекул SF₆. Absorption spectrum of the
 ν_3 band of supercooled CF₆. Baldacchini G., Mar-
chetti S., Montelatici V. «Com. paz. energ. nucl.
Cent. Frascati [Pap.]», 1981, № 4, 10 pp., ill. (англ.)
С высоким разрешением исследована полоса 10,6 мк
в спектре поглощения молекул SF₆, охлажденных до
т-ры 100 К в молекулярном пучке. Охлаждение значи-
тельно упрощает спектр, в котором при указанной т-ре
осталось лишь несколько линий. Библ. 18. В. С. Иванов

ор. 1982, 18, N 11

1981

SF₆

12 Д588. Спектр полосы ν_3 ³⁴SF₆, полученный с помощью диодного лазера. Diode laser spectrum of the ν_3 band of ³⁴SF₆. Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V. «Com. naz. energ. nucl. Cent. Frascati [Pap.]», 1981, № 24, 14 pp., ill. (англ.)

С помощью перестраиваемого диодного лазера получены спектры ИК-поглощения SF₆ с естественным изотопич. составом в сверхзвуковом молекулярном пучке при вращательной т-ре ~80 К. Измерены частоты колебательно-вращательных линий с $J \leq 22$ Р- и R-ветвей полосы ν_3 молекулы ³⁴SF₆. В качестве референтных использованы линии аммиака. Приведены частоты центров тяжести J-мультиплетов. Тонкая структура этих мультиплетов в значительной мере разрешена. Определена колебательная частота полосы $\nu_3 = 930,554 \text{ см}^{-1}$ и другие спектроскопич. постоянные этой полосы. Отмечено влияние изотопного замещения почти на все константы. Библ. 22.

М. В. Т.

Vi, M. N.

90. 1982, 18, N 12

SF₆

1982

3 Д318. Возбуждение и диссоциация молекул SF₆ в двухчастотном ИК-лазерном поле. Алимпиев С. С., Зикрин Б. О., Сартаков Б. Г., Хохлов Э. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1982, 83, № 5, 1634—1649 (рез. англ.)

Исследованы спектральные и энергетич. характеристики возбуждения и диссоциации молекул SF₆ в двухчастотном ИК-лазерном поле. Обнаружена зависимость квантовой эффективности двухчастотной диссоциации от частоты второго поля и уровня возбуждения в первом поле. Получены спектры линейного поглощения молекул SF₆, возбужденных в лазерном поле. Установлено существенное отличие параметров этих спектров от термических. Резюме

возбуждение
и
диссоциация в
двухчастотном
ИК-лазерном поле
р. 1983, 18, 138

SF₆

1982

1 Б188. Многофотонное возбуждение составной полосы $\nu_2 + \nu_6$ SF₆ в объеме и в импульсной свободной струе. Multiple photon excitation of the $\nu_2 + \nu_6$ combination band of SF₆ in a bulk and in a pulsed free jet. Arutin V. M., Bezuglova T. V., Makarov G. N. «Opt. Commun.», 1982, 42, № 4, 255—259 (англ.)

Исследовано многофотонное поглощение SF₆ (I) в области составной полосы $\nu_2 + \nu_6$ при комн. т-ре и различных давл. ($p = 0,01 - 10$ Торр), а также в свободной струе, когда происходит охлаждение I до $T_v = 160$ К и $T_R = 40$ К. Накачку осуществляли перестраиваемым импульсным СО₂-лазером при освещенностях $0,1 - 2,5$ Дж/см² (длительность импульса ~ 100 нс). Показано, что возбуждаются в основном низколежащие уровни $v = 3 - 5$). При этом число возбужденных молекул в $3 -$

спектр
поглощент,
I_i;

X. 1983, 19, N1

7 раз меньше, чем при возбуждении в области полосы ν_3 . Многофотонное поглощение пропорционально дипольным моментам соотв-щих переходов. Зависимость поглощенной энергии от освещенности для полосы $\nu_2 + \nu_6$ более резкая, чем для полосы ν_3 . В спектре многофотонного поглощения в области полосы $\nu_2 + \nu_6$ имеются достаточно резкие линии.

А. В. Бобров

SF₆

1982

Bartell L. S.

модельная,
структура.

J. Mol. Struct., 1982,
84, N 1-2, 117-127.

●
(ср. CF₄; III)

SF₆

[Ommuck 13428]

1982

(ν_3)

96: 76744y Diode laser spectrum of the ν_3 band of sulfur-34 hexafluoride. Baldacchini, G.; Marchetti, S.; Montelatici, V. (Cent. Frascati, Com. Naz. Energ. Nucl., 00044 Rome, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 91(1), 80-6 (Eng). A diode laser was used to measure the absorption spectrum of the ν_3 band of $^{34}\text{SF}_6$. This isotopic species, which is present in the natural sample (4.2%), was cooled in a mol. beam of pure SF_6 . Subbranches up to $J = 22$ were recorded and identified. The mol. parameters, detd. with a simple fitting procedure, were compared with those known of $^{32}\text{SF}_6$ and $^{33}\text{SF}_6$.

C.A. 1982, 96, N10.

SF₆

(Смлекс 13428) 1982

7 Д405. Полученный с диодным лазером спектр ³⁴SF₆ в области полосы ν_3 . Diode laser spectrum of the ν_3 band of ³⁴SF₆. Baldachini G., Marchetti S., Montelatici V. «J. Mol. Spectrosc.», 1982, 91, № 1, 80—86 (англ.)

М. П.

С помощью перестраиваемого диодного лазера получены спектры ИК-поглощения SF₆ природного изотопного состава, охлажденного в молекулярном пучке. Наблюдена полоса ν_3 молекулы ³⁴SF₆, приведены частоты ее колебательно-вращательных линий R и P-ветвей с J до 22. Разрешена октаэдрич. структура линий. Вращательная т-ра газа составляла 80 К. Рассчитаны параметры молекулы в состоянии ν_3 . Эти величины сравниваются с аналогичными для молекулы ³²SF₆. Отмечена значительная величина изотопич. эффектов. Библ. 22. М. В. Т.

ср. 1982, 18, N 7.

SF₆

(Смисск 13428 | 1982

12 Б185. Диодный лазерный спектр полосы ν_3 $^{34}\text{SF}_6$.
Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V. Diode laser spectrum of the ν_3 band of $^{34}\text{SF}_6$.
«J. Mol. Spectrosc.», 1982, 91, № 1, 80—86 (англ.)

С помощью диодного лазера получен спектр поглощения охлажденного в молек. пучке газ. $^{34}\text{SF}_6$ в области полосы ν_3 . Спектр получен от образца SF_6 с природным содержанием (4,2%) ^{34}S . Получены вращат. ветви вплоть до $j=22$ и проведен анализ их структуры. Вычислены молек. параметры и сопоставлены с известными для $^{32}\text{SF}_6$ и $^{33}\text{SF}_6$. С. С. Букалов

Vi, M. A.

X. 1982, 19, N 12.

SF₆

1982

2 Д588. Многофотонное возбуждение ИК-излучением гексафторида серы в молекулярном пучке. Infrared multiple photon excitation of sulfur hexafluoride in a molecular beam. Bassi D., Boschetti A., Scoles G., Scotoni M., Zen M. «Chem. Phys.», 1982, 71, № 2, 239—245 (англ.)

Исследованы спектры многофотонного возбуждения молекул SF₆ в сверхзвуковом пучке ИК-излучением перестраиваемого CO₂-лазера с энергией квантов ниже порога диссоциации молекулы. Энергия возбуждения измерялась с помощью быстродействующего сверхпроводящего болометра. Исследования проведены с молекулярными пучками чистого SF₆ и газовых смесей 10% SF₆+He и 10% SF₆+Ar при различных давлениях газа в камере источника пучка. Установлено, что спектры возбуждения сильно зависят от состава и давления газа. В частности, при повышении давления происходит уменьшение ширины спектров и понижение эффективности возбуждения. Этот эффект, по-видимому, связан с понижением вращательной t-ры молекул при формировании пучка. Библ. 29. А. В. Н.

спектр
многофотон.
возбуждения

ор. 1983, 18,
N 2

SF₆

1982

Bieri, Gerhard, Asbrink
Leif, et al.

u. n., J.

J. Electron Spectrosc. and
Relat. Phenom., 1982, 27,
N2, 129 - 148.

(u. H₂ S; iii)

SF₆

1982

Болдырев А. У., Зак-
шевский В. Г., и др.

и др.,
и др.;

ЖС. Структур. химия,
1982, 23, № 6, 30-34.

●
(См. SF₆ ; III)

SF₆

Om - 15456 1982

4 Д500. Сверхтонкая и гипертонкая структура в полосе ν_3 $^{32}\text{SF}_6$. Superfine and hyperfine structures in the ν_3 band of $^{32}\text{SF}_6$. Bordé Jacques, Bordé Christian J. «Chem. Phys.», 1982, 71, № 3, 417—441 (англ.)

Проведено детальное теоретич. рассмотрение сверхтонких и гипертонких расщеплений в полосе ν_3 SF_6 . Рассмотрены входящие в гамильтониан операторы и связь входящих в них констант с молекулярными параметрами. Показано, что из-за недиагональных членов гамильтониана гипертонких взаимодействий возникает смешение колебательно-вращательных состояний разного типа симметрии. Вследствие этого сверхтонкие и гипертонкие эффекты должны рассматриваться одновременно и для детального расчета колебательно-вращательных спектров необходима диагонализация матрицы гамильтониана гипертонких взаимодействий. Развитая теория использована для интерпретации эксперим. данных и определения молекулярных постоянных. М. В. Т.

M. N;

Ф. 1983, 18, № 4.

SF₆

Om. 15456

1982

' 98: 62374g Superfine and hyperfine structures in the ν_3 band of sulfur-32 hexafluoride. Borde, Jacques; Borde, Christian J. (Lab. Phys. Lasers, Univ Paris-Nord, 93430 Villetaneuse, Fr.). *Chem. Phys.* 1982, 71(3), 417-41 (Eng). A 1st detailed account is presented of a theor. approach to reproduce obsd. superfine and hyperfine structures in the ν_3 band of SF₆; various obsd. and calcd. patterns of superfine clusters exhibiting hyperfine effects are presented. The main operators of the Hamiltonian were derived and the assocd. consts. were related to mol. parameters. Owing to the off-diagonal terms in the hyperfine Hamiltonian, a mixing occurs between vibration-rotation states with different point-group symmetry species. As a consequence, superfine and hyperfine structures have to be considered simultaneously and hyperfine Hamiltonian matrixes connecting several vibration-rotation states need to be diagonalized to reproduce the spectra. A few typical examples from which several mol. consts. were detd. (e.g. t_{044} , c_4 are studied. For the 1st time, the sign of c_4 was obtained. Also and effective change, Δc_4 , was found between upper and lower levels which can be readily interpreted as a manifestation of the tensor spin-vibration interaction.

молекул
спектра,
 ν_3 зона

С. А. 1983, 98, N 8.

SF₆

Um. 15456

1982

9 Б225. Супертонкая и сверхтонкая структура полосы ν_3 $^{32}\text{SF}_6$. Superfine and hyperfine structures in the ν_3 band of $^{32}\text{SF}_6$. Bordé Jacques, Bordé Christian J. «Chem. Phys.», 1982, 71, № 3, 417—441 (англ.)

Проведено теор. обсуждение тонких и сверхтонких эффектов, экспериментально обнаруженных при исследовании вращательной структуры полосы ν_3 молекулы $^{32}\text{SF}_6$. Основное внимание уделено одновременному описанию супертонкой структуры, обусловленной расщеплением вращательных кластеров и сверхтонких эффектов, связанных с наличием ядерных спинов. Обсуждена форма эффективного гамильтониана, записанного с учетом сверхтонких взаимодействий. Установлена связь эффективных параметров с молек. постоянными. Применение теор. моделей проиллюстрировано на примере описания СТС линии $R(28) A_2^0$, центрированной на частоте 28,464691306 ТГц. СТС данной линии исследована экспериментально с разрешением ≈ 1 кГц.

Б. И. Жилинский

Vi, M. N;

X. 1983, 19, N 9

SF₆

1982

11 Д503. Одновременный ИК-переход в молекулах SF₆ в жидком кислороде. Simultaneous infrared transition of SF₆ in liquid oxygen. Brodbeck C., Bouanich J.-P., Nguyen-Van-Thanh Rossi I. — Invited Papers from the 15 European Congress on Molecular Spectroscopy, Norwich, Sept., 1981. — «J. Mol. Struct.», 1982, 80, 261—264 (англ.)

ИК-переход,
интегральная
интенсивн.

Получены ИК-спектры (2400—2500 см⁻¹) молекул SF₆ (I), растворенных в жидком кислороде при t-ре 78 К. Исследованы интегр. интенсивность, полуширина и сдвиг частоты одновременного (коллективного) перехода, включающего колебание ν_3 молекул I и колебание молекул O₂, при изменении плотности молекул I в растворе. Отмечено, что полоса одновременного перехода и полоса перехода $2\nu_1 + \nu_3$ молекул I при t-ре 78 К спектрально разделены на ~ 15 см⁻¹. Определено значение интегр. коэф. поглощения ИК-полосы од-

ор. 1982, 18, N 11

новрем. ν_3 перехода. Показано, что увеличение плотности молекул в растворе приводит к увеличению относит. интенсивности и полуширины ИК-полосы одновременного перехода. Сделан вывод, что одновременный переход в данной системе обусловлен наведением дипольного момента в молекулах O_2 в процессе колебания ν_3 молекул I. И. В. А.

SF₆

Оттиск 14444

1982

12 Д104. Вычисление силовых постоянных и средних колебательных амплитуд октаэдрических молекул XY_6 с использованием частот и ζ -постоянных. Calculation of force constants and mean amplitudes of vibration of octahedral XY_6 molecules using frequencies and zeta constants. Chinnappan V. A., Natarajan A. «Pramana. J. Phys.», 1982, 18, № 6, 501—509 (англ.)

Сил. пост.,
М. А.

На основании теории (Jagannathan R. et al. Ind. J. Pure, Appl. Phys.», 1980, 18, 964) получены ф-лы, выражающие изотопич. инварианты I октаэдрич. молекул XY_6 через массы атомов, частоты колебаний и постоянные Кориолиса ζ . По известным I вычислены элементы матриц силовых постоянных F , коэф. влияния N и форм колебаний в координатах симметрии. Эти величины использованы для вычисления средних квадратичных амплитуд колебаний и средних амплитуд колебаний l расстояний между связанными и между несвязанными атомами. Численные значения I , F , N , ζ и l при 0 и 298 К приводятся для гексафторидов S, Mo, Se, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, U, Np, Pu и Rh. — М. А. Ковнер

✓
(112)

Op. 1982, 18, № 12

MoF₆, SeF₆, TeF₆,

WF₆, ReF₆, OsF₆, IrF₆, PtF₆
UF₆, NpF₆, PuF₆, RhF₆



SF₆

Om. 15608 1982

3 Д225. Расчет сечений прилипания электрона в процессах SF₆⁻/SF₆ и Cl⁻/CFCI₃ при энергиях 0—100 мэВ. Calculation of SF₆⁻/SF₆ and Cl⁻/CFCI₃ electron attachment cross sections in the energy range 0—100 meV. Chutjian Ara. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 18, 3518—3521 (англ.)

Сечения прилипания электрона в процессах SF₆⁻/SF₆ и Cl⁻/CFCI₃ рассчитаны в рамках локальной теории прилипания, развитой в работах О'Малли (O'Malley T. F., «Phys. Rev.», 1967, 155, 59). Молекулы SF₆ и CFCI₃ описывались моделью, в которой каждая норм. мода рассматривалась независимо в гармонич. приближении. Термы связанных состояний SF₆(X¹A_{1g}), SF₆⁻(X²A_{1g}) и CFCI₃(X¹A₁) аппроксимировались потенциалами Леннард-Джонса (6, 12) с параметрами из спектроскопических и термодинамич. данных. Состояние CFCI₃⁻(X²A₁) бралось чисто отталкивательным. В расчетах учитывались термически заселенные колебательные

спектр,

М.П.



ор. 1983, 18, №3

и вращательные уровни. Отмечено хорошее согласие с экспериментами при энергии электронов 5—100 мэВ. Предсказывается резкое возрастание сечений прилипания вблизи порога с шириной 1,5 мэВ. А. И. Р.

SF₆

Ac;

(H) ~~W~~

C. A. 1982,
97, N16

1982

97: 136164s Negative ion formation from sulfur hexafluoride on hot surfaces. Delmore, J. E. (Idaho Natl. Eng. Lab., Exxon Nucl. Idaho Co., Idaho Falls, ID 83401 USA). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1982, 43(1), 71-8 (Eng). The formation of neg. ions from SF₆ on a series of hot surfaces (Lab.6, ZrC, Hf, W, Re) was studied. The relative ionization efficiency vs. temp. profiles for the major ions (SF₆⁻, SF₅⁻) produced a max. at a temp. (T_c) that correlated with the electron current (~50 μA) emitted by the filaments. The temp. required to obtain this electron current depended on the work function of the filament, and varied from 1493 to 2173 K. This is interpreted as the electron current at which charge d. defocusing becomes appreciable. The intensity of SF₆⁻ correlated with the electron current up to 50 μA, indicating an electron-attachment mechanism. The mechanism for SF₅⁻ was less clear, although it did not correlate with the emitted electron current, and probably had an appreciable component from SF₆ decompn. followed by surface ionization. This is consistent with the low electron affinity of SF₆ (<0.5 eV), the high electron attachment rate of SF₆, and the high electron affinity of SF₅ (2.9 eV). This ionization process was also studied for suitability as the source of ions for S isotope ratio measurements. Precisions of better than 0.005% for ³²S/³⁴S could be obtained using Lab.6 ionizers.

SF₅

SF₆

1982

6 Д427. Конкуренция колебательных уровней nv_3 и $(n-1)v_3+v_2+v_6$ при бесстолкновительном многофотонном возбуждении $^{32}\text{SF}_6$. Concurrence of the nv_3 and $(n-1)v_3+v_2+v_6$ vibrational ladders in the collisionless multiphoton excitation of $^{32}\text{SF}_6$. Di Lauro C., Latanzzi F., Sanna G. «Chem. Phys.», 1982, 73, № 1—2, 215—221 (англ.)

Рассчитаны вероятности переходов при многофотонном бесстолкновительном возбуждении молекулы SF₆ на частоте линии 944,2 см⁻¹ лазера CO₂. При расчете использован базис эффективных колебательно-вращательных состояний последовательности nv_3 и $(n-1)v_3+v_2+v_6$ при $n \leq 7$ с учетом резонанса Ферми между ними. Программа расчетов составлена на основе описанного ранее метода, вычисления велись при значениях вращательного квантового числа R_3 , равных 20, 30, 40 и 50, мощность лазерного излучения считалась

спектр

Ор. 1983, 18, № 6

равной 10^8 Вт/см² как для однофотонного, так и для многофотонного возбуждения. Зависимость результата от мощности излучения в диапазоне от 10^6 до 10^9 Вт/см² исследована для случая $R_3=30$. Показано, что вероятности переходов на уровни последовательности $(n-1)v_3+v_2+v_6$ при $n \geq 6$ становятся сравнимы с вероятностями переходов на уровни основной последовательности nv_3 , причем этот эффект сильнее проявляется в случае многофотонных переходов и растет с мощностью лазера. Н. Ф.

SF₆

1982

7 Б293. Монофотонное поглощение SF₆. Численный анализ метода матрицы плотности. Multiphoton absorption of SF₆: a numerical analysis of the density-matrix approach. Dilonardo M., Petrocelli G., Capitelli M. «Chem. Phys.», 1982, 70, № 3, 247—255 (англ.)

Проведен численный анализ метода матрицы плотности для расчета спектра многофотонного поглощения (МФП) SF₆ при возбуждении одним и двумя лазерами. Метод матрицы плотности применен в рамках т. н. модели горячей бани с обратной связью («Chem. Phys. Lett.», 1979, 66, 461). В этой модели временная эволюция первых уровней активной моды ν_3 SF₆ ($\nu_3 < 3$) описывается ур-ниями Блоха для матрицы плотности, эволюция более высоких колебательных уровней, принадлежащих квазиконтинууму, описывается некогерентными скоростными ур-ниями для полной заселенности. Обе системы ур-ний, связанные между собой через ур-ние для колебательного уровня 3, решены численно в приближении вращающейся волны. Результаты получены при рассмотрении 4-уровневой системы с потерями из верхнего уровня и при рассмотрении четырехуров-

Vi, M. N;

X. 1983, 19,
N 7

невой системы, связанной с 46 уровнями, описывающими квазиконтинуум состояний молекулы. Особое внимание уделено анализу влияния величины ангармонич. связи накачиваемой моды ν_3 и оставшихся мод SF_6 (I) и влияния различных путей вращательного возбуждения (II) на МФП SF_6 . Результаты показывают, что МФП сильно зависит от обоих механизмов влияния I и II при возбуждении одним лазером, тогда как эта зависимость становится слабой при возбуждении двумя лазерами. Полученные результаты сравнены с результатами расчета МФП SF_6 др. авторами. Отмечается, что простая ангармонич. модель спектра уровней моды ν_3 SF_6 м. б. улучшена включением др. квантовых чисел, описывающих различные связи в SF_6 и эта улучшенная модель энергетич. спектра м. б. включена в рассмотренный метод расчета МФП. Возникающие при этом вычислительные трудности могут быть преодолены выбором колебательного пути возбуждения, к-рый дает максим. скорость возбуждения, как и в случае путей вращательного возбуждения. Заключается, что модель «горячей бани с обр. связью» м. б. уверенно использоваться для описания эксперим. результатов по МФП многоатомных молекул.

В. М. Михайлов

SF₆

1982

2 Д589. Многофотонное поглощение молекулы SF₆: численный анализ методом матриц плотности. Multi-photon absorption of SF₆: a numerical analysis of the density-matrix approach. Dilonardo M., Petrocelli G., Capitelli M. «Chem. Phys.», 1982, 70, № 3, 247—255 (англ.)

многофотон.
поглощение

Приведены результаты численных расчетов по методу матриц плотности спектров ИК многофотонного по-

оп. 1983, 18, № 2

глощения (ИКМФП) молекул SF_6 для случаев облучения одним или двумя лазерами. Расчеты выполнены для двух различных вариантов четырехуровневой модели. В первом варианте осуществлялся учет энергетич. потерь на верхнем уровне, а во втором — учет взаимодействия четырехуровневой системы с квазиконтинуумом молекулы, состоящим из 46 уровней. В расчетах учтено влияние ангармонич. связывания колебания ν_3 , возбуждаемого при накачке, с остальными колебаниями молекулы SF_6 и влияние вращательных переходов на ИКМФП. Установлено, что учет этих факторов приводит к существенным изменениям спектра ИКМФП в случае облучения одним лазером, тогда как при облучении двумя лазерами влияние этих факторов незначительно. Библи. 17. В. А. Е.

SF₆

Ummerck 14776

1982

Ae;

Dolmore J.E.,

Int. J. Mass Spectrom
and Ion. Phys., 1982,
43, N1, ● 71-78.

SF₆⁻

1982

12 Б1157. Изучение фотоотщепления электрона от аниона гексафторида серы. Замечания о структуре SF₆⁻. Drzaic Paul S., Brauman John I. Electron photodetachment study of sulfur hexafluoride anion: comments on the structure of SF₆⁻. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 1, 13—19 (англ.)

Предпринята неудачная попытка обнаружения фотоотщепления электрона (ФОЭ) от аниона SF₆⁻ в газовой фазе масс-спектрометрич. методом ионного циклотронного резонанса, при помощи к-рого генерировали, удерживали и регистрировали ионы. Процесс ФОЭ не обнаружен при действии видимого света от разрядно-дуговой лампы или лазерных источников. Проведены теор. расчеты сечений ФОЭ в зависимости от длины волны света в предположении, что процесс ФОЭ представляет собой дипольно-разрешенный переход с высшей занятой МО аниона в континуум электрона, описываемый плоской волной. Показано, что для иона SF₆⁻ с той же октаэдрич. структурой, что и структура молекулы SF₆, сечение ФОЭ должно быть

геометр.,
структура

X. 1982, 19, N 12.

большим. Отсутствие процесса ФОЭ показывает, что геометрия SF_6^- должна существенно отличаться от геометрии SF_6 , что согласуется с известным из лит-ры наличием кинетич. барьера для процесса электронного переноса от SF_6^- в газофазных ион-молек. р-циях. Расчеты на основании статистич. теории мономолек. распада показывают, что время жизни SF_6^- с искаженной геометрией и рыхлой структурой по отношению к процессу автоотщепления электрона соответствует экспериментально наблюдаемой величине, тогда как для SF_6^-* с геометрией совпадающей с геометрией нейтр. молекулы, эта величина оказывается на несколько порядков ниже. Предложены две возможные геометрич. модели аниона SF_6^- с искаженной структурой: 1) октаэдрич. анион SF_6^- с существенно ослабленными хим. связями S—F по сравнению с нейтр. молекулой; 2) ион-молек. ассоциированный комплекс $(\text{SF}_5 \cdot \text{F})^-$.

В. Е. Скурат

SF₆

1982

4 Д501. Двойной ИК-резонанс SF₆ с перестраиваемым лазером. Ч. 3. Наблюдение переходов $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ и колебательной релаксации в состоянии $\nu_3 = 1$. Infrared double resonance of SF₆ with a tunable diode laser. III. Observations of $2\nu_3 \rightarrow \nu_3$ transitions and collisional relaxation in $\nu_3 = 1$. Dubs M., Harradine D., Schweitzer E., Steinfeld J. I., Patterson C. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 8, 3824—3839 (англ.)

М.А;

С помощью перестраиваемого диодного лазера получены спектры ИК-поглощения газообразной SF₆ в области полосы ν_3 при одновременной накачке по этому же колебанию излучением лазера CO₂ с модулированной добротностью. Спектры получены при $t \approx 100$ К и давлении SF₆ $(1-2,5) \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в слое 32 см. Интенсивность излучения накачки составляла 3,4 кВт/см², ширина линии пробного лазера была 9 МГц. Рассчитана форма линий двойного ИК-резонанса (ДР) в условиях сравнимой величины доплеровского уширения

Ф. 1983, 18, № 4.

и связанной мощностью накачки частоты Раби для различной структуры уровней при разных взаимных направлениях распространения излучений пробного и накачки. Отмечено хорошее согласие с эксперим. данными. Изучены случаи ДР на переходе $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ при накачке линиями $P(18) \rightarrow P(22)$ лазера CO_2 . Получены спектры ДР при временных задержках пробного сигнала по отношению к импульсу накачки в присутствии буферных газов He, Ar и CH_2F_2 . Отмечена синхронность изменений всех линий полосы ν_3 , что указывает на отсутствие строгих запретов для вращательных переходов. Закономерности связаны с процессами колебательной релаксации в рамках 4-уровневой схемы, измерены времена колебательной релаксации. Библ. 37. Ч. II см. Galbraith H. W. et al. «Phys. Rev.», 1982, A26, 1528. М. В. Т.

SF₆

1982

7 Б292. Инфракрасный двойной резонанс в SF₆ с перестраиваемым диодным лазером. III. Наблюдение переходов $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ и столкновительной релаксации в состоянии $\nu_3=1$. Infrared double resonance of SF₆ with a tunable diode laser. III. Observations of $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ transitions and collisional relaxation in $\nu_3=1$. Dubs M., Harradine D., Schweitzer E., Steinfeld J. I., Patterson C. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 8, 3824—3839 (англ.)

Vi, M. N.

Методом ИК-спектроскопии двойного резонанса с использованием перестраиваемого диодного лазера низкой мощности и импульсного CO₂-лазера высокой мощности [P(14)—P(22)] с высоким разрешением измерены спектры поглощения SF₆ в области перехода $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$. Наблюдено большое число вращательных переходов и выполнено их отнесение. Рассчитанный спектр полосы $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ в пределах $\pm 0,003$ см⁻¹ согласуются с экспериментальным. Показано, что как $l=0 \leftarrow 1$, так и $\nu_3=l=2 \leftarrow 1$ компоненты перехода $2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ имеют сравнимые силы осцилляторов. Отмечено, что смешивание R-под-

Ж. 1983, 19,
47

состояний в состоянии $2v_3$ становится существенным. Найдено, что скорости релаксации уровней $2v_3$ на непозбужденные вращательные уровни основного колебательного состояния и сверхзаселенных под действием лазера уровней состояния $1v_3$ приблизительно равны и составляют ~ 35 нс. Предположено отсутствие ограничений на процесс релаксации между уровнями ТС в основном колебательном состоянии. Специфич. характер временной зависимости сигнала двойного резонанса для четырехуровневого процесса, обусловленного столкновительным взаимодействием, объяснен в предположении, что начальная релаксация отдельных уровней I в состоянии v_3 происходит не на др. вращательные уровни в том же состоянии, а на определенные вращательные уровни других колебательных состояний, к-рые могут столкновительно смешиваться с v_3 . С. Б. Осин

SF₆

Om. 14932

1982

1 Д533. Абсолютные интенсивности комбинационных полос в ИК-спектре SF₆. The absolute intensities of the binary combination bands in the infrared spectrum of SF₆. Dunn Douglas S., Scanlon Kerin, Overend John. «Spectrochim. acta», 1982, A38, № 8, 841—847 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения газообразной SF₆ в области 200—4000 см⁻¹. Измерены интенсивности основных полос ν_3 и ν_4 и 10 комбинационных полос 2-го порядка, включая разностные $\nu_3 - \nu_2$ и $\nu_2 - \nu_6$. Величины интенсивностей использованы для определения вторых производных дипольного момента молекулы по норм. координатам. Учет вклада механич. ангармоничности в интенсивность выполнен с использованием различных вариантов силового поля. В ряде случаев найденные параметры электрооптич. ангармоничности не зависят от выбора параметров механич. ангармоничности, в первую очередь это относится к производным $\partial^2 \mu / \partial q_1 \partial q_1$ и $\partial^2 \mu / \partial q_2 \partial q_4$. Библ. 15.

М. В. Т.

9. 1983, 18, N1

SF₆

Om. 14932

1982

97: 226023z The absolute intensities of the binary combination bands in the infrared spectrum of sulfur hexafluoride. Dunn, Douglas S.; Scanlon, Kerin; Overend, John (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *Spectrochim. Acta, Part A* 1982, 38A(8), 841-7 (Eng). The intensities of all the fundamentals and binary combination bands in the IR spectrum of SF₆ were measured. Ests. of the cubic normal-coordinate force consts. detd. from an anharmonic Urey-Bradley force field were used to compute the contributions to the combination intensities from the 1st derivs. of the dipole moment. These, in turn, were used to obtain exptl. values of the 2nd derivs. of the mol. elec. dipole moment with resp. to the normal coordinates.

из статьи,
vi, химия-
сироомб

@. A. 1982, 97, N 26

SF₆ (v₃)

От. 14932

1982

3 Б218. Абсолютные интенсивности бинарных комбинационных полос в инфракрасном спектре SF₆. The absolute intensities of the binary combination bands in the infrared spectrum of SF₆. Dunn D. S., Scanlon K., Overend J. «Spectrochem. acta», 1982, A38, № 8, 841—847 (англ.)

Vi, см. поск

Измерен ИК-спектр SF₆ (4000—200 см⁻¹) в газ фазе. Определены абс. интегральные интенсивности полос основных колебаний и составных тонов. Проверен закон Бера для ν_3 , ν_4 (948,0 и 615,0 см⁻¹ соотв.) и для ряда комбинац. полос. Оценки кубич. силовых постоянных, сделанные ранее на основании ангармонич. силового поля Юри — Бредли, использованы для расчета вкладов в интенсивности комбинац. полос первых производных дипольного момента. Эти вклады, в свою очередь, использованы для расчета эксперим. значений вторых производных электрич. дипольного момента по нормальной координате.

Е. Разумова

X. 1983, 19, N 3

SF₆

10mmuck 160111

1982

лазерный
спектр

Eng R. S., Ku R. T.,
Spectrosc. Lett., 1982,
15, N10-11, 803-929.

SF₆

1982

17 Б202. Спектр вынужденного усиления комбинационного рассеяния высокого разрешения SF₆ в области полосы ν_1 . Esherick Peter, Owyong Adelbert. High-resolution stimulated Raman gain spectrum of the ν_1 band of SF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1982, 92, № 1, 162—169 (англ.)

Спектроскопия усиленного КР применена для исследования тонкой вращательной структуры полос ν_4 и $\nu_1 + \nu_6$ газ. SF₆ (I) (давл. ~3,8 торр). В кач-ве пробного лазера при возбуждении спектров использован непрерывный Кг⁺-лазер (λ 647,1 нм), накачку осуществляли перестраиваемым (в области ~616 нм⁻¹) импульсным лазером на красителе мощностью 1-2 МВт (с тремя усилителями), работающим при накачке от 2-й гармоники (λ 532 нм) Nd-АИГ-лазера, разрешение на спектрах ~0,0024 см⁻¹. Анализ спектров показал, что на обеих полосах не проявляется центробеж-

vi

X. 1982, 19, N 14.

ное искажение и тензорное расщепление, для полосы $\nu_1 + \nu_6$ наблюдали кориолисово расщепление первого порядка. Отмечается, что простота тонкой структуры полосы ν_1 позволяет использовать ее при определении населенности колебательных и вращательных уровней при мощном ИК-возбуждении или свободном расширении I. А. В. Бобров



SF₆

1982

96: 132465x High-resolution stimulated Raman gain spectrum of the ν_1 band of sulfur hexafluoride. Esherick, Peter; Owyong, Adelbert (Sandia Natl. Lab., Albuquerque, NM 87185

(ν_1)

USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 92(1), 162-9 (Eng). Rotationally resolved stimulated Raman gain spectra are reported of the ν_1 band of SF₆. The fundamental band exhibits a rigid-rotor type spectrum that is readily fit with a band origin of $\Delta\alpha = 774.5445$ and a single rotational term $\Delta\beta = -1.10376 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. The $\nu_1 + \nu_6$ hot band with band origin at 774.1820 cm^{-1} was also obsd. With an exptl. resolu. of 0.0024 cm^{-1} , there is no evidence for centrifugal distortion or tensor splitting in either band, although the $\nu_1 + \nu_6$ band does exhibit 1st-order Coriolis splitting as expected.

C.A. 1982, 96, N 16

SF₆

Om-16065

1982

12 Б249. Исследование методом вынужденного комбинационного рассеяния возбужденной CO₂-лазером SF₆.

Stimulated Raman investigation of CO₂-laser-excited SF₆.
Esherrick P., Grimley A. J., Owyong A.
«Chem. Phys.», 1982, 73, № 3, 271—282 (англ.)

Спектроскопия вынужденного КР (ВКР) применена для исследования колебательно-возбужденных молекул SF₆ (I) в свободно расширяющейся сверхзвуковой струе I. Возбуждение осуществляли перестраиваемым импульсным CO₂-лазером в области полосы ν_3 I (длительность импульса ~90—120 нс, энергия импульса ~150 мДж). При регистрации спектров ВКР накачка осуществлялась перестраиваемым импульсным лазером на красителе с тремя усилителями (длительность импульса ~10—12 нс, мощность ~1 МВт), а зондирование одномодовым криптоновым лазером (647,1 нм). Изменение заселенности основного состояния прослеживалось по интенсивности полосы ν_1 I (~774 см⁻¹), а за-

спектр,
Ii ;

X. 1983, 19, N 12

селенности возбужденных состояний по «горячей» полосе $\nu_1 + \nu_3 - \nu_3$ (~ 771 см⁻¹). Спектры регистрировали с высоким спектральным, временным и пространственным разрешением. Отмечено, что распределение заселенности вращательных подуровней возбужденного уровня $\nu_3 = 1$ отличается от больцмановского. Проведено сопоставление возможностей спектроскопии ВКР с возможностями абсорбц. и флуоресцентной спектроскопии. Подчеркивается возможность использования спектроскопии ВКР для исследования возбужденных колебательных состояний молекул.

А. В. Бобров:

SF₆

От. 16065

1982

6 Д1266. Изучение молекул SF₆, возбужденных излучением CO₂-лазера, методом вынужденного комбинационного рассеяния света. Stimulated Raman investigation of CO₂-laser-excited SF₆. Esherrick Peter, Grimley A. J., Owyong Addelbert. «Chem. Phys.», 1982, 73, № 3, 271—282 (англ.)

Измерен коэф. усиления пробного непрерывного излучения ($\lambda=647,1$ нм) в свободной реактивной струе газообразных молекул SF₆ в области стоксовой компо-

спектр,
М.П;

от. 1983, 18, № 6

ненты вынужденного комб. рас. на молекулах SF_6 излучения лазера на красителе ($P \sim 1$ МВт). Обнаружено существенное истощение вращательных подуровней основного электронного состояния молекул SF_6 при предварительном возбуждении этих молекул в струе импульсным излучением CO_2 -лазера. Наблюдены смещения линий комб. рас. молекул SF_6 вследствие оптич. эффекта Штарка при резонансе ИК-излучения с полосами переходов ν_3 из основного и колебательно-возбужденного ($\nu_1=1$) состояний этих молекул. Активизация линий комб. рас. «горячих» переходов $\nu_1+\nu_3-\nu_3$ в системе уровней молекул SF_6 приписана проявлению фотовозбуждения рассеивающих молекул в пучке мощного ИК-излучения в состояние $\nu_3=1$. Вычислена константа ангармоничности χ_{13} колебания молекул SF_6 , равная $-2,910 \pm 0,002$ см $^{-1}$. Библ. 36. 3. В. Н.

SF₆

Om

16065

1982

(u.n.)

/ 98: 98127t Stimulated Raman investigation of carbon dioxide=
laser-excited sulfur hexafluoride. Esherick, Peter; Grimley, A.
J.; Owyong, Adelbert (Sandia Natl. Lab., Albuquerque, NM 87185
USA). *Chem. Phys.* 1982, 73(3), 271-82 (Eng). Stimulated Raman
spectroscopy is used to probe the photoexcitation dynamics of
CO₂-laser-excited SF₆ in a mol. free-expansion jet. Time-dependent
depletion of rotational levels in the ground state is obsd. by
monitoring the ν_1 Raman spectrum at various delay times after the
CO₂-laser excitation pulse. Optical Stark shifts are also seen, at
short delay times, arising from resonances of the IR laser pulse with
 ν_3 transitions from both ground and $\nu_1 = 1$ states. Mols. excited to
the $\nu_3 = 1$ level are detected by scanning the $\nu_1 + \nu_3 - \nu_3$ hot band. A
direct detn. of the anharmonicity $X_{13} = -2.910 \pm 0.002$ cm⁻¹ is thus
obtained.

(Laser Phys.
Crimp)

C. A. 1983, 98, N 12.

SF₆

1982

pomoguesco
buaquid

96: 152658r Vibrational predissociation of sulfur hexafluoride dimers and trimers. Geraedts, J.; Stolte, S.; Reuss, J. (Fys. Lab., Kathol. Univ., Nijmegen, Neth.). *Z. Phys. A* 1982, 304(2), 167-75 (Eng). IR photodissocn. spectra of SF₆ clusters were studied. A He-seeded mol. beam was attenuated by crossing it with a line tunable continuous wave CO₂ laser of moderate power. In the electron bombardment beam ionizer ($E_{el} = 100$ eV) small neutral clusters fragmented predominantly to the main monomer mass (SF₅⁺). Predissocn. spectra were calcd. for clusters contg. ≤ 6 SF₆ mols. invoking the dipole-dipole resonance force to lift the degeneracy of the mol.-excited mol. interaction. Dimer and trimer concns. were detd. quant. for different mol. beam conditions.

(+2) 
 C.A. 1982, 96,  18. (SF₆)₂ (SF₆)₃
 (предсказуемо)

$(\text{SF}_6)_n$

$n=1-6$

Спектры

1982

1) 14 Б1155. Колебательная преддиссоциация димеров и тримеров SF_6 . Geraedts J., Stolte S., Reuss J. Vibrational predissociation of SF_6 dimers and trimers. «Z. Phys.», 1982, А304, № 2, 167—175 (англ.)

Исследованы спектры ИК-фотодиссоциации кластеров $(\text{SF}_6)_n$ в молек. пучке (МП) под действием непрерывного лазера на CO_2 . Т-ра в источнике МП была 233 К, давл. меняли от 1000 до 1850 мм МП содержал 5%

SF_6 в смеси с He. Содержание $^{34}\text{SF}_6$ составляет 4,2%. Лазер, перестраиваемый по линиям с помощью решетки, с прокачкой газа при давл. 30 мм давал максим. мощность линий от 5 до 45 Вт. Рассчитаны положения линий спектров кластеров $(\text{SF}_6)_n$ ($n \leq 6$) в предположении, что линия имеет лоренцову форму и вероятность ионизации пропорциональна n . Количественно измерено содержание димеров и тримеров при различных давл. в источнике. Л. И. Лившин

X. 1982, 19, N 14.

SF₆

Om. 15955

1982

98: 134373f Dimer spectroscopy. Geraedts, Jo; Waayer, Martin; Stolte, Stephen; Reuss, Joerg (Fys. Lab., Katholieke Univ., 6525 ED Nijmegen, Neth.). *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1982, 73 375-86 (Eng). A crit. review, with 16 refs., of the vibrational predissocn. of SF₆ clusters, of lineshape and satn. behavior, and also of hyperfine-structure measurements of H₂-rare gas van der Waals mols.

комбат.
прецедис.,

точка
структура



H₂-A

A-блаторожн.
20g

С. А. 1983, 98, N 16.

3F₆

от тиск

14974

дифракция
электронов

⊗

(+2)

ср. 1983, 18,
N 2

1982
2 Д11. Исследование горячих молекул методом дифракции электронов. I. Наблюдаемые и расчетные тепловые расширения молекул SF₆, CF₄ и SiF₄. Electron diffraction studies of hot molecules. I. Observed and calculated thermal expansions of SF₆, CF₄, and SiF₄. Goates Steven R., Bartell Lawrence S. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 4, 1866—1873 (англ.)

Исследована дифракция электронов на молекулах SF₆, CF₄ и SiF₄, быстро (10^{-5} — 10^{-6} с) нагреваемых с помощью CO₂-лазера с мощностью 40 Вт. Исследования проводились при т-рах до 1700 К (SF₆), 1000 К (CF₄) и 1200 К (SiF₄), при этом наиболее заметным эффектом нагрева молекул явилось возрастание среднеквадратичной величины амплитуды колебаний молекул. Наблюдалось также уменьшение интенсивности рассеяния электронов и существенное увеличение средней длины связи (тепловое расширение) молекул. Показано, что из всех предлагаемых моделей трактовки эффекта теплового расширения удовлетворительное согласие с экспериментом дает модель Юри—Брэдли, учитывающая ангармоничность. Отмечается, что рассмотренный метод дифракции может явиться перспективным методом исследования внутримолекулярных сил. И. Флакс

SF₆

Om. 14974

1982

97: 133894u Electron diffraction studies of hot molecules. I. Observed and calculated thermal expansions of sulfur hexafluoride, tetrafluoromethane, and tetrafluorosilane. Goates, Steven R.; Bartell, Lawrence S. (Dep. Chem., Univ. Michigan, Ann Arbor, MI 48109 USA). *J. Chem. Phys.* 1982, 77(4), 1866-73 (Eng). A new method is described for the rapid heating (10^{-5} - 10^{-6} s) of gas mols. for study by electron diffraction. Laser irradiation of the tip of a micro-nozzle makes it possible to determine structures, amplitudes of vibrations, and aspects of anharmonicity of mols. at temps. much higher than those at which decomposition occurs in conventional oven nozzles. The vibrations and thermal expansions of SF₆, CF₄, and SiF₄ were investigated up to 1700, 1600, and 1200 K, resp. Clear evidence for effects of anharmonicity was observed in amplitudes of vibration as well as mean bond lengths. Various models proposed for the treatment of increases in bond length were assessed, among which an anharmonic Urey-Bradley field accounted well for results. Comparisons are made with the predictions of R Heenan (1979) based on spectroscopic analyses. The diffraction approach offers a promising method for augmenting spectroscopy in the investigation of intramolecular forces.

M. GUPP.
APU H.C. L.

A
(+2)

C.A. 1982,
97, N 16

CF₄, SiF₄

SF₆

Om. 14975

1982

97: 133851c Electron diffraction studies of hot molecules. II. "Anharmonic shrinkage effects" in sulfur hexafluoride, tetrafluoromethane, and tetrafluorosilane. Goates, Steven R.; Bartell, Lawrence S. (Dep. Chem., Univ. Michigan, Ann Arbor, MI 48109 USA). *J. Chem. Phys.* 1982, 77(4), 1874-7 (Eng). Least squares refinements of diffraction intensities for SF₆, CF₄, and SiF₄ yielded nonbonded internuclear distances that lagged increasingly behind values expected from the bond lengths, the higher the temp. The observation that obsd. nonbonded shrinkages greatly exceed calcd. shrinkages cannot be attributed to a deficiency in the theor. expressions customarily invoked. It is explained, instead, by anharmonic effects in bending modes that give the illusion of anomalous shrinkage where it does not, in fact, exist. These effects, which skew the nonbonded distribution functions and displace the true mean distances from the peak max., contain heretofore unexploited information about anharmonic potential consts.

zn. guoppp.
zppzkm
cokpauek.

(12) 4

C.A. 1982, 97, N 16

SF₆

От. 14975

1982

2 Б105. Электронографические исследования горячих молекул. II. «Ангармонические эффекты сокращения» в SF₆, CF₄ и SiF₄. Electron diffraction studies of hot molecules. II. «Anharmonic shrinkage effects» in SF₆, CF₄, and SiF₄. Goates Steven R., Bartell Lawrence S. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 4, 1874—1917 (англ.)

геометрия,
структура

При обработке электронографич. данных для молекул SF₆, CF₄ и SiF₄ установлено, что найденные величины эффектов сокращения для межъядерных расстояний между несвязанными атомами значительно превосходят рассчитанные значения. По мнению авторов это можно объяснить ангармонич. эффектами в деф. кол. молекул, к-рые содержат важную информацию относительно ангармонич. постоянных силового поля молекулы. Часть I см. пред. реферат.

В. Спиридонов

☒
(+2)

X. 1983, 19, №2

SF₆

1982

Goates Steven Rex.

Diss. Abstr. Int. B

1982, 42(9), 3704.

Сверхкрит.
электро-
магнит.



(сер. XFn; III)

SF₆

1982

1 Д138. Исследование дискретным вариационным $X\alpha$ -методом электронного строения и сродства к электрону в ряду гексафторидов халькогенов. Гущев Г. Л., Клягина А. П. «Ж. неорганической химии», 1982, 27, № 9, 2173—2178

Дискретным вариационным $X\alpha$ -методом рассчитано электронное строение гексафторидов серы, селена и теллура. Обсуждена связь некоторых химич. свойств с вычисленным распределением электронной плотности. Предложено объяснение изменения сродства к электрону в ряду этих соединений. Резюме

Электрон.
строение,

As;



ср. 1983, 18, N1

SF₆

1982

1 Б29. Исследование дискретным вариационным Х α -методом электронного строения и сродства к электрону в ряду гексафторидов халькогенов. Гуцев Г. Л., Клягина А. П. «Ж. неорган. химии», 1982, 27, № 9, 2173—2178

Дискретным вариационным Х α -методом рассчитано электронное строение гексафторидов серы, селена и теллура. Обсуждена связь некоторых хим. св-в с вычисленным распределением электронной плотности. Предложено объяснение изменения сродства к электрону в ряду этих соединений.

Резюме

расчет
электрон.
строения



Х. 1983, 19, № 1.

SF₆

Om. 13697

1982

✓ 18 Б1216. Относительные энергии SF₆⁻ и SF₆ в зависимости от геометрии этих частиц. Hay P. Jeffrey. The relative energies of SF₆⁻ and SF₆ as a function of geometry. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 1, 502—504 (англ.)

Ae;

Ограниченным методом Хартри—Фока в приближении самосогласованного поля произведены расчеты потенц. кривых состояний SF₆ и SF₆⁻ в зависимости от расстояния S—F(R) для симм. валентной колебательной моды. Показано, что анион SF₆⁻ имеет большую длину связи S—F (1,710 А) по сравнению с молекулой SF₆ (вычислено 1,567 А, эксперим. значение 1,564 А). Адиабатич. сродство к электрону SF₆, вычисленное без учета нулевой энергии, равно 0,90 эВ. Расчет с учетом вклада диффузных р-функций атома F дает несколько большую величину 1,03 эВ. Известные из лит-ры эксперим. значения адиабатич. сродства к электрону молекулы SF₆ лежат в пределах от 0,32 до 1,10 эВ

✗

① SF₆⁻

геометр, структура

X. 1982, 19, N 18

(погрешность $\pm 0,1-0,2$ эВ), т. е. расчет лучше согласуется с наибольшими эксперим. значениями. Вертикальное сродство к электрону SF_6 (потенциальная энергия SF_6^- при равновесной геометрии SF_6) равно $-1,57$ эВ (в этой точке потенциальная кривая SF_6^- лежит выше потенциальной кривой SF_6). Точка пересечения обеих кривых находится при $R=1,61$ А и соответствует энергии на $\sim 0,23$ эВ выше дна потенциальной ямы для нейтр. молекулы. Поэтому тот факт, что молекула SF_6 захватывает электроны с нулевой энергией, показывает, что область пересечения потенциальных кривых попадает в зону распределения колебательных уровней основного состояния SF_6 . Однако для выяснения механизмов процессов, дающих $\text{SF}_5 + \text{F}^-$ или $\text{SF}_6^- + \text{F}$, требуются дальнейшие расчеты областей потенциальных поверхностей вдоль координат асимм. вал. кол. ν_3 , к-рые и приводят в конечном счете к диссоциации. Большая длина связи в SF_6^- согласуется с качеств. картиной, согласно к-рой электрон в отриц. ионе занимает разрыхляющую орбиталь $6a_{1g}$, состоящую из $3s$ -орбитали S и $2p$ -орбитали F. Снижение связывающего характера в отриц. ионе проявляется также в снижении частоты симм. вал. кол. SF_6^- (расчетное значение 652 см^{-1}) по сравнению с SF_6 (расчетное значение 844 см^{-1} , эксперим. — 769 см^{-1}). Значит. различие геометр. конфигураций SF_6 и SF_6^- объясняет большую величину порога фотоотщепления электрона от SF_6^- (расчетное значение $2,99$ эВ; эксперим. $3,3$ эВ), т. к. при равновесной геометрии SF_6^- потенц. энергия SF_6 на $2,99$ выше энергии SF_6^- .

В. Е. Скурат

SF_6^-

SF_6

геометрия,
структура

(X)
(H) SF_6

Отпуск 13697

1982

7 Д48. Относительные энергии SF_6^- и SF_6 как функции молекулярной геометрии. The relative energies of SF_6^- and SF_6 as a function of geometry. Hay P. Jeffrey. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 1, 502—504 (англ.)

Кривые потенц. энергии (КПЭ) SF_6^- и SF_6 рассчитаны методом ССП для полностью симметричного растяжения молекулы. Область диссоциации обеих молекул не исследовалась. Найдено, что: а) молекулярный ион SF_6^- имеет значительно большую длину связи (1,710 Å) в сравнении с молекулой SF_6 (1,564 Å); б) рассчитанное значение адиабатического электронного сродства оказалось равным 0,90 эВ без учета поправок на нулевые колебания; в) учет диффузной р-ф-ции на F приводит к увеличению сродства до значения 1,03 эВ; г) при равновесном расстоянии в SF_6 кривая ПЭ SF_6^- лежит выше на 1,57 эВ, но пересекает КПЭ SF_6 в точке $r=1,61$ Å с энергией 0,23 эВ выше минимума КПЭ SF_6 .
А. А. Зембеков

ф. 1982, 18, № 7. → (Ас, геометр., структура)

SF₆

Omnuck 13697 1982

романы.
Крувал

/96: 58120n The relative energies of sulfur hexafluoride(-) and sulfur hexafluoride as a function of geometry. Hay, P. Jeffrey (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1982, 76(1), 502-4 (Eng). The potential curves as a function of sym. stretch were computed for SF₆ and SF₆⁻ at the SCF level. The calcd. electron affinity of 0.90-1.00 eV and the photodetachment threshold of 3.0 eV appear to be in good agreement with existing exptl. data.



C.A. 1982, 96, ~8

SF₆

Om. 14566

1982

(Vi)

97: 153272t Nonlinear infrared spectroscopy of sulfur hexafluoride at 30 K. Hodgkinson, D. P.; Taylor, A. J.; Wright, D. W.; Robiette, A. G. (Theor. Phys. Div., AERE, Harwell/Didcot/Oxon., UK OX11 0RA). *Chem. Phys. Lett.* 1982, 90(3), 230-4 (Eng). Calcns. of nonlinear absorption by SF₆ at 30 K from a tunable IR laser are presented and compared with a recent expt. of S. S. Alimpiev et al. (1979, 1981). Theory and expt. agree qual. and there is reasonable quant. agreement on the positions and strengths of 2-photon Q-branch resonances which excite the $2\nu_3A_{1g}$ and E_g substates.

C.A. 1982, 97, N18.

SF₆

Отм. 14566 1982

12 Д1753. Нелинейная ИК-спектроскопия SF₆ при температуре 30 К. Non-linear infrared spectroscopy of SF₆ at 30 K. Hodgkinson D. P., Taylor A. J., Wright D. W., Robiette A. G. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 90, № 3, 230—234 (англ.)

С использованием гамильтониана, описывающего нижние колебательно-вращательные уровни состояния ν_3 молекул SF₆, рассчитаны спектры многофотонного поглощения при $T=30$ К. Результаты расчетов сопоставлены с результатами эксперим. исследования С. С. Алимпиева и др. («Opt. Commun.», 1979, 31, 309). Отмечено хорошее качеств. согласование результатов теории и эксперимента и хорошее количеств. согласование вычисленных и измеренных центров и сил осцилляторов двухфотонных резонансов Q-ветви, связанных с возбуждением подуровней $2\nu_3 A_{1g}$ и E_g .
Библ. 14. С. Ф. Шарлай

спектр

Фр. 1982, 18, №12

SF₆

(Оттиск 13893) 1982

1/16 Б831. Предпочтительная ориентация молекул, внедренных в низкотемпературные матрицы: SF₆ в ксене-
ноне. Jones Llewellyn H., Swanson Basil I.,
~~Fry H. A.~~ Preferred orientation of guest molecules in
low-temperature matrices: SF₆ in xenon. «Chem. Phys.
Lett.», 1982, 87, № 4, 397—399 (англ.)

Низкотем-
пературные
матрицы

Исследованы поляризац. эффекты в ИК-спектре высо-
кого разрешения (0,035 см⁻¹) SF₆ в матрице ксенона
при 10 К, (разбавление 1:1000). Обнаружено, что две
компоненты спектра SF₆ с центром при 933,0 см⁻¹ (ком-
поненты полосы ν_3) резко меняют соотношения интен-
сивностей при изменении поляризации ИК-излучения.
Обсуждены возможные объяснения этого явления свя-
занного, по-видимому, с выделенной ориентацией моле-
кул SF₆ в кубич. матрице ксенона. С. Г. Ческис

Х. 1982, 19, № 16.

SF₆

ommunik 13893 1982

1 96: 207653t Preferred orientation of guest molecules in low-temperature matrixes: sulfur hexafluoride in xenon. Jones, Llewellyn H.; Swanson, Basil I.; Fry, H. A. (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). Chem. Phys. Lett. 1982, 87(4), 397-9 (Eng). IR spectral observations of highly oriented SF₆ mols. on low-symmetry sites in Xe matrixes formed at 10 K are reported. This study offers proof of earlier interpretation of site-symmetry splitting and dynamic averaging of SF₆ in Xe matrixes.

uk cnekmp
b dampuze

C. A. 1982, 96, N 24.

SF₆

Оттиск 13893 1982

9 Д441. Предпочтительная ориентация примесных молекул в низкотемпературных матрицах: SF₆ в ксено-не. Preferred orientation of guest molecules in low-temperature matrices: SF₆ in xenon. Jones Llewellyn H.; Swanson Basil I., Fry H. A. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 87, № 4, 397—399 (англ.)

При т-ре 10 К с помощью фурье-спектрометра с высоким разрешением (0,035 см⁻¹) исследованы спектры ИК-поглощения полосы ν_3 (933 см⁻¹) молекул SF₆, изолированных в матрицах твердого Хе (степень разбав-

ИК спектр

ср. 1982, 18, 29

ления 1 : 1000). Осаждение проводилось на охлаждаемые до 10 К подложки CsJ. Установлено, что трехкратно вырожденное колебание ν_3 в матрицах Хе расщепляется на дублет (величина расщепления $0,3 \text{ см}^{-1}$). Поляризационные изменения указывают, что одна из компонент дублета поляризована в плоскости подложки, а другая — перпендикулярно этой плоскости. Высказано предположение, что наблюдаемое расщепление обусловлено анизотропией матричного окружения молекул SF_6 . Такая анизотропия возникает в результате упорядоченного осаждения пленок Хе на подложки при $t \sim 10 \text{ К}$. Сопоставление с результатами других работ позволяет предположить, что при осаждении происходит преимущественная ориентация направления (1,1,1) кубич. структуры Хе перпендикулярно поверхности подложки. В матрицах, полученных осаждением при 30 К, расщепление колебательных линий SF_6 не наблюдалось.

С. П.

SF₆

Om. 14899

1982

97: 133930c The temperature dependence of the molecular structure parameters in sulfur hexafluoride. Kelley, Michael H.; Fink, M. (Dep. Phys., Univ. Texas, Austin, TX 78712 USA). *J. Chem. Phys.* 1982, 77(4), 1813-17 (Eng). The importance of anharmonic vibrational effects in SF₆ was demonstrated by the dependence of the mol. structure on temp. The apparent interat. distances and mean vibrational amplitudes were measured at 200-500 K, and are compared with existing theories. Though the mean amplitudes were well modeled by the usual normal-coordinate anal., the increase with temp. of the apparent interat. distances was significantly greater than predicted either by harmonic-normal-mode anal. or the Morse potential function. However, the combination of these approxns. described the exptl. results quite well. Inclusion of stretching anharmonicity, nonbonded fluorine repulsions, and stretch-bend interactions in a modified Uray-Bradley potential also gave agreement for the bonded distance. However, the dependence on the temp. of the nonbonded distances is at present not adequately accounted for.

См. Крылова

C.A. 1982, 97, N 16

SF₆

Датумск 14899 1982

2 Д48. Температурная зависимость структурных параметров молекулы SF₆. The temperature dependence of the molecular structure parameters in SF₆. Kelley Michael H., Fink M. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 4, 1813—1817 (англ.)

Методом дифракции электронов измерены межатомные расстояния и средние амплитуды колебаний молекул SF₆ при т-рах 200—500 К. Показано, что температурная зависимость средних амплитуд колебаний удовлетворительно описывается в рамках гармонич. модели силового поля. Однако наблюдаемый рост межатомных расстояний значительно выше, чем рост, вычисленный для гармонич. потенциала или для ф-ции Морза. Учет ангармоничности валентных колебаний, взаимодействия несвязанных атомов фтора и взаимодействия валентных и деформационных координат в силовом поле Юри—Бредли приводит к лучшему согласию с экспериментом для температурной зависимости длин валентных связей, хотя сильное расхождение с экспериментом для расстояний между несвязанными атомами фтора сохраняется

М. Р. Алиев

структурн.
параметрыр. 1983, 18,
N 2

SF₆

Оттиск 14899

1982

/ 2 Б103. Температурная зависимость молекулярных структурных параметров в SF₆. The temperature dependence of the molecular structure parameters in SF₆. Kelley Michael H., Fink M. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 4, 1813—1817 (англ.)

Методом газовой электронографии изучена т-рная зависимость эффективных межъядерных расстояний и амплитуд колебаний молекулы SF₆ в т-рном интервале 200—500 К. Найдено, что т-рная зависимость амплитуд колебаний хорошо воспроизводится обычным решением колебательной задачи в гармонич. приближении, что не имеет места для эффективных межъядерных расстояний даже при использовании потенциальной ф-ции Морза. Однако, комбинация этих приближений удовлетворительно аппроксимирует эксперим. данные для межъядерных расстояний между связанными атомами. Такие же удовлетворительные результаты получены при использовании модифицированного поля Юри-Бредли с учетом ангармоничности вал. кол. отталкивания

геометрия,
структура

X. 1983, 19, № 2

между несвязанными атомами фтора и взаимодействия
растяжения связей и деформации валентных углов.
Вместе с тем ни одна из использованных моделей не
дает удовлетворительной аппроксимации r -ной зависи-
мости расстояний между несвязанными атомами.

В. Спиридонов

SF₆

1982

З Б1039. Уточнение метода МО ЛКАО Рюденберга—Малликена и расчет молекулы SF₆. Кирсанов В. В., Цхай В. А. «Теор. и эксперим. химия», 1982, 18, № 6, 654—665

Для матричных элементов одноэлектронного гамильтониана в приближении Рюденберга—Малликена получены более точные выражения, основанные на приближении Малликена и аппроксимации двухцентровых интегралов одноцентровыми. В кач-ве примера проведены расчеты электронного строения молекулы SF₆ при равновесном межъядерном расстоянии $R_{SF}=1,58$ А в базисе валентных АО слейтеровского типа с экспонентами по Клементи. Результаты расчетов сопоставлены с результатами метода Малликена—Вольфсберга—Гельмгольца, ППДП, X_α-РВ, неэмпирич. ССП, а также с эксперим. данными рентгеноэлектронной спектроскопии. Предложенная модифицированная схема по времени счета не более, чем на порядок, превосходит простейший метод МВГ и остается значительно экономичнее метода X_α-РВ, при этом результаты хорошо согласуются с экспериментом и с более точными неэмпирич. расчетами. А. Багатурьянц,

расчет

Х. 1984, 19, № 3

SF₆

1982

1 Д158. Уточнение метода МО ЛКАО Рюденберга —

Малликена и расчет молекулы SF₆. Кирсанов В. В.,
Цхай В. А. «Теор. и эксперим. химия», 1982, 18, № 6,
654—665

Полуэмпирический метод МО ЛКАО Рюденберга —
Малликена (РМ) для расчета электронной структуры
молекул и кластеров усовершенствован путем уточне-
ния аппроксимации матричных элементов гамильтонна-
на. Введена также аппроксимация 2-центровых 2-элект-
ронных кулоновских интегралов 1-электронными. Пред-
ставлены результаты расчета молекулы SF₆ модифици-
рованным методом РМ. Н. В.

расчет М.П.,
структуры

ср. 1984, 18, №1

SF₆

1982

198: 116076g Multiphoton IR excitation spectra of a sulfur hexafluoride molecule with the allowance for the share of particles interacting with the field. Kolomiiskii, Yu. R.; Marchuk, V. S.; Ryabov, E. A. (Inst. Spektrosk., Troitsk, USSR). *Kvantovaya Elektron. (Moscow)* 1982, 9(9), 1768-73 (Russ). A new method is suggested for detn. of the share of particles interacting with the field under multiphoton mol. excitation. The method is based on satn. of the IR absorption due to hastening of the rotational relaxation by the buffer gas. The true spectrum of the SF₆ mol. excitation in the IR laser field was measured using this method. Parameters of rotational and translational relaxation in the SF₆-N₂ system are estd.

CHENMP

@.A. 1983, 98, N14

SF₆

1982

2 Д512. Регистрация возбуждения молекулярного пучка лазером CO₂ по спонтанному комбинационному рассеянию. CO₂-laser excitation of a molecular beam monitored by spontaneous Raman effect. Luijks G., Stolte S., Reuss J. «Raman Spectrosc.: Linear and Nonlinear. Proc. Int. Conf., Bordeaux, 6—11 Sept., 1982». Chichester e. a., 1982, 255—256 (англ.)

По спектру комб. рас. измерена колебательная (по полосе ν_1) и вращательная (по полосе ν_2) т-ры молекулярного пучка SF₆, свободно расширяющегося через сопло диаметром 0,25 мм, в зависимости от расстояния от сопла, помещенного внутрь резонатора Ag⁺-лазера. Те же измерения проведены при накачке молекул SF₆ через полосу ν_3 излучением лазера CO₂. Установлено, что за время менее нескольких микросекунд устанавливается внутримодовое равновесие и далее при расширении струи колебательная т-ра не меняется. Изменения вращательной т-ры также не происходит. С помощью модуляционной техники измерена частота валентного колебания димера (SF₆)₂, равная 4 см⁻¹. М. В. Т.

16;

(+1)

р. 1983, 18,
N 2

SF₆

1982

Marowsky, G.; Schultz,
A.

(KAPC)

Proc. Int. Conf. Lasers
1981 (Pub. 1982), 430-2.

(see UF₆; III.)

SF₆

[Om. 15572]

1982

/ 98: 62411s Frequencies and probability of third-order transitions in the spectrum of sulfur hexafluoride. Melikova, S. M.; Shchepkin, D. N. (USSR). Opt. Spektrosk. 1982, 53(6), 1019-24 (Russ). The spectrum was studied of a soln. of SF₆ in liq. Ar in the region of 3rd-order with respect to the modes ν_1 , ν_2 , and ν_3 . In the region of 3 ν_3 , 2 bands were obsd. with frequencies 2816 and 2800 cm⁻¹. On the basis of exptl. values of the frequencies, parameters of anharmonicity were estd. and the structure of the vibrational levels of the ν_3 mode was cited.

Uk cncmp
p nampuse
 $\nu_1 \div \nu_3$

C.A. 1983, 98, N 8.

SF₆

Ом. 15572

1982

4 Д509. Частоты и вероятности переходов третьего порядка в спектре SF₆. Меликова С. М., Щепкин Д. Н. «Оптика и спектроскопия», 1982, 53, № 6, 1019—1024

Исследован спектр поглощения раствора SF₆ в жидком Аг при $t = 90^\circ \text{K}$ в области переходов 3-го порядка по модам ν_1 , ν_2 и ν_3 . В области $3 \nu_3$ наблюдались две компоненты на частотах 2816 см^{-1} и 2800 см^{-1} с отношением интенсивностей соответственно 1:100. Для подтверждения интерпретации были рассчитаны частоты и интенсивности с использованием простейшей ангармонической потенц. ф-ции (Морзе). На основании эксперим. значений частот оценены параметры ангармоничности $x_{33} = -1,4 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$, $g_{33} = 0,8 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$, $t_{33} = -0,4 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}$ и рассчитана структура колебательных уровней моды ν_3 . Автореферат

$\nu_i, \text{м.п.};$

Ф. 1983, 18, № 4.

SF₆

Om. 15572

1982

6 Б288. Частоты и вероятности переходов третьего порядка в спектре SF₆. Меликова С. М., Щепкин Д. Н. «Оптика и спектроскопия», 1982, 53, № 6, 1019—1024

Исследован спектр р-ра SF₆ в жидк. Аг в области переходов третьего порядка по модам ν_1 , ν_2 , ν_3 . В области $3\nu_3$ наблюдались две полосы с частотами 2816 и 2800 см⁻¹. На основании эксперим. значений частот оценены параметры ангармоничности и рассчитана структура колебательных уровней моды ν_3 . Показано, что применение простейшей «диагональной» потенциальной функции и «диагонального» разложения функции дипольного момента приводит к удовлетворительному согласию расчета с экспериментом при описании вал. кол. молекулы SF₆. Г. К.

$\nu_i, m, n;$

X. 1983, 19, n6

SF₆

1982

10 Б237. Многофотонное поглощение и структура колебательно-вращательных уровней в молекулах типа сферического волчка. The ro-vibrational structure of spherical top molecules and their multi-photon absorption.

Patterson C. W. «Abstr. Pap. presented Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, N. Y., March 8—13, 1982», S. 1. s. a., 688 (англ.)

Наблюдаемые регулярности в ИК-спектрах основных полос, обертонов и комбинац. тонов в тяжелых молекулах сферич. типа, таких как SF₆, UF₆, CF₄, SiF₄, объяснены на основе модели вращающейся вокруг выбранных внутренних осей симметрии молекулы. В рамках этой модели дан анализ спектров высокого разрешения обертонов молекул сферич. типа и объяснено многофотонное поглощение для первых нескольких скачков по колебательной лестнице. Наблюдено поведение типа локальной моды, являющееся основным для понимания динамики многофотонного поглощения в этих молекулах.

В. М. Михайлов

спектр

(+3) 

ж. 1983, 19,
N 10

SF₆

1982

(Di)

96: 132462u Doppler-limited spectrum and analysis of the $2\nu_1 + \nu_3$ band of sulfur hexafluoride. Pine, A. S.; Patterson, C. W. (Mol. Spectrosc. Div., Natl. Bur. Stand., Washington, DC 20234 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 92(1), 18-32 (Eng). The Doppler-limited spectrum of the $2\nu_1 + \nu_3$ band of SF₆ was recorded at 160 and 295 K using a tunable laser difference-frequency spectrometer. The lower temp. eliminates complications from hot bands and reduces the Doppler width, thereby enhancing the resolu. and ground-state intensities. An anal. of the band based on an isolated $l = 1$ $F_{1,2}$ mode yields rotational consts. in good agreement with those predicted from the ν_1 and ν_3 fundamentals. Small perturbations are obsd. indicating resonant crossings with nearby vibrations. The X_{11} anharmonic const. is obtained from the band center and previous measurements of ν_1 , ν_3 and $\nu_1 + \nu_3$; this is the final parameter needed to calc. the entire $m\nu_1 + n\nu_3$ combination ladder.

C.A. 1982, 96, N16

SF₆

1982

9 Д436. Спектр высокого разрешения и анализ полосы $2\nu_1 + \nu_3$ SF₆. Doppler-limited spectrum and analysis of the $2\nu_1 + \nu_3$ band of SF₆. Pine A. S., Patterson C. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1982, 92, № 1, 18—32 (англ.)

М-П.

Получены спектры ИК-поглощения газообразной SF₆ при т-рах 160 и 295 К в слое 64 м при давл. 2 мм рт. ст. в области ~4 мкм. Для регистрации использован лазерный спектрометр, работающий на разности частот генерации лазеров (аргонового со стабилизированной частотой и перестраиваемого на красителе). Разрешающая способность ограничивалась доплеровской шириной линий, точность определения частот составляла $5 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. Приведены частоты изолированных линий, использованные для дальнейшего анализа, и их отнесение к колебательно-вращательным переходам в полосе $2\nu_1 + \nu_3$ с J до 50 в ветвях R и Q и с J до 38 в

ф. 1982, 18; 19

ветви P . При интерпретации использован гамильтониан с включением недиагональных членов кориолисова взаимодействия подуровней. Расхождение рассчитанных частот с измеренными связано с неучетом дополнительных возмущений предположительно со стороны колебания $2\nu_3 + \nu_4$. По пиковым интенсивностям линий определены их интегр. интенсивности, из этих данных рассчитаны интегр. интенсивность полосы и матричный элемент дипольного момента перехода, равный $7,1 \cdot 10^{-4}$ ед. Дебая. Библ. 28. М. В. Тонков



SF₆

1982

17 B250. Спектр с разрешением ограниченным доплеровским уширением и анализ полосы $2\nu_1 + \nu_3$ SF₆. Pine A. S., Patterson C. W. Doppler-limited spectrum and analysis of the $2\nu_1 + \nu_3$ band of SF₆. «J. Mol. Spectrosc.», 1982, 92, № 1, 18—32 (англ.)

Спектр поглощения полосы $2\nu_1 + \nu_3$ SF₆ записан при т-рах 160 и 295 К с помощью перестраиваемого разностно-частотного лазерного спектрометра с разрешением ограниченным доплеровским уширением. Колебательно-вращательные переходы идентифицированы численным моделированием контура полосы и обработаны МНК, используя гамильтониан для невзаимодействующей $l=1$ F_{1u} моды. Полученные вращательные постоянные хорошо согласуются с постоянными для ν_1 и ν_3 полос. Определена постоянная ангармоничности X_{11} из данных о частотах центров полосы $2\nu_1 + \nu_3$ и измеренных ранее полос ν_1 , ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$. Обсуждены нек-рые резонансы пересечения близких колебательных состояний, к-рые приводят к малым возмущениям наблюдаемым в спектре. Из анализа ин-

Рi, ил.л -

Х. 1982, 19, N 17.

тенсивностей изолированных линий определен средний
дипольный момент перехода, $\mu_{113} = 7,1 \cdot 10^{-4} D$.

В. М. Михайлов



SF₆

1982

1 Д534. Расчеты ab initio первых и вторых производных функции электрического дипольного момента некоторых активных в ИК-поглощении мод SF₆. An ab initio calculation of first and second derivatives of the electric dipole moment function for certain infrared-active modes of SF₆. Scanlon Kerin, Eades Robert A., Dixon David A. «Spectrochim. acta», 1982, A38, № 8, 849—853 (англ.)

Рассчитаны ab initio колебательные частоты ω_3 и ω_4 , первые производные дипольного момента M по норм. координатам $\partial M_x / \partial Q_{3x}$ и $\partial M_x / \partial Q_{4x}$, а также его вторые производные $\partial^2 M_x / \partial Q_1 \partial Q_{3x}$ и $\partial^2 M_x / \partial Q_4 \partial Q_{3x}$ для молекулы SF₆. При расчетах использован двойной ζ -базис, дополненный набором d -ф-ций серы и L -матрица, рассчитанная по найденному из эксперимента силовому полю. Вычисленные по рассчитанным производным дипольного момента интенсивности ИК-полос удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Библ. 20. М. В. 7.

см. пост.

9. 1983, 18, №1

SF₆

Оттиск 15326 1982

2 Б81. Неэмпирический расчет первых и вторых производных функции электрического дипольного момента для некоторых колебаний SF₆, активных в инфракрасных спектрах. An ab initio calculation of first and second derivatives of the electric dipole moment function for certain infrared-active modes of SF₆. Scanlon K., Eades R. A., Dixon D. A. «Spectrochim. acta», 1982, A38, № 8, 849—853 (англ.)

геометрия,
структура,
и

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в приближении конечных разностей рассчитаны первые и вторые производные функции дипольного момента молекулы SF₆. Расчеты выполнены в двухэкспонентном базисе, дополненном 3d-функциями серы. Использованы нормальные координаты, а также эксперим. параметры силового поля и длины связи S—F (1,564 Å). Представлены результаты расчета гармонич. частот колебаний Q₃ и Q₄ 1084 и 648 см⁻¹ и их относит. интен-

Х. 1983, 19, № 2

сивности. Рассчитаны также вторые пр-ные функции
дипольного момента для сложных колебаний типа $Q_1 +$
 $+ Q_{3x}$ и $Q_{28} + Q_{4x}$, равные соотв. 0,0522 и $-0,0119$ е/ат.
ед. А. Проведено сопоставление полученных результа-
тов с лит. (в базисе ОСТ-3ГФ) и с эксперим. данными.
С. Долин



SF₆

Ом. 15811

1982

10 В233. Спектроскопия когерентного антистоксова комбинационного рассеяния SF₆ и UF₆. CARS spectroscopy of SF₆ and UF₆. Schütz A., Magowsky G. «Appl. Phys.», 1982, В29, № 4, 255—262 (англ.)

Изучены спектры КАРС газ. SF₆ (I) в стационарных условиях при давл. $p \sim 20$ Торр и различных T -рах ($T=196-347$ К) и UF₆ (II) ($p \sim 70$ Торр, $T \sim 300$ К) в области полос ν_1 (I) = 774 см^{-1} и ν_1 (II) = 667 см^{-1} , а также в расширяющейся сверхзвуковой струе. Спектры возбуждали двумя перестраиваемыми в области 550—590 нм импульсными лазерами на красителях, работающими при накачке от второй гармоники Nd—АИГ-лазера. Анализ контуров полос позволил выделить составные тоны и «горячие полосы», попадающие в область полос ν_1 . Отмечено сильное охлаждение I и II в струе (до $T_{\text{кол}} \sim 210$ К и $T_{\text{вр}} \sim 190$ К). Подчеркнута перспективность метода КАРС для исследования газов под давл. ~ 50 мТорр с высоким (~ 50 мкм) пространственным разрешением. А. В. Бобров

КАРС

(4) 

x. 1983, 19, N 10

SF₆

1982

Om. 15811

98: 43358p CARS spectroscopy of sulfur hexafluoride and uranium hexafluoride. Schultz, A.; Marowsky, G. (Uranit G.m.b.H., D-5170 Juelich, Fed. Rep. Ger.). *Appl. Phys., [Part] B* 1982, B29(4), 255-62 (Eng). CARS spectra of the ν_1 -band of SF₆ and UF₆ performed under (static) cell conditions and under supersonic jet expansion were recorded. The cooling behavior in supersonic jet expansions was demonstrated for both gases.

(D₁)

⊗ (H) UF₆

C. A. 1983, 98, N 6.

SF₆

Omnick 14662

1982

Siegbahn K.,

Rev. Mod. Phys., 1982,
54, n3, 709-728.

Электрон.
спектр

SF₆

1982

Smirnov V. V.

Raman Spectrosc.: Line-
ar and Nonlinear. Proc.
8 Int. Conf., Bordeaux,
6-11 Sept., 1982, Chichester
e. a., 1982, 259-268.

(cur. CH₄; III)

спектр
КАКР,
Vi;

SF₆

1982

1 Б102. Химия отрицательных ионов и сродство к электрону SF₆. Negative ion chemistry and the electron affinity of SF₆. Streit Gerald E. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 2, 826—833 (англ.)

Методом потока после разряда подробно исследованы ион-молек. р-ции с участием SF₆ и SF₆⁻ при комн. т-ре. Исследованные р-ции включают перенос заряда, диссоциативный перенос заряда и перенос заряда с р-цией. В кач-ве реагента использовались около 30 различных молекул. На основании анализа исследованных р-ций получены пределы для сродства к электрону (СЭ) $0,74 \text{ эВ} < \text{СЭ} < 1,09 \text{ эВ}$ и рекомендуемое значение $\text{СЭ} = 1,0 \pm 0,2 \text{ эВ}$. Отличие этой величины от оценки по порогу образования ионной пары из SF₆ (0,5 эВ) объяснено образованием возбужденных SF₆⁻ в пороговых экспериментах. Получены значения констант скоростей около 30 р-ций. Обнаружено, что большинство р-ций, в к-рых происходит переход SF₆ в SF₆⁻ или, наоборот, имеют скорости в 1,2—30 раз меньшие ланжевеновских, что объяснено сильным отличием длин связей в SF₆ и SF₆⁻.

Е. Николаев

Ac;

Х. 1983, 19, N1.

SF₆

1982

1 Д295. Химия отрицательных ионов и сродство к электрону для SF₆. Negative ion chemistry and the electron affinity of SF₆. Streit Gerald E. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 2, 826—833 (англ.)

В послесвечении разряда с протоком газа при комнатной т-ре исследованы ион-молекулярные реакции с участием SF₆ и SF₆⁻ и молекул CCl₄, CF₃J, CF₂ClBr, CHBr₃, C₂F₅Br, C₂F₄JBr, C₂F₄Br₂, C₂F₃Br₂Cl, NF₃, NOCl, NOF, NO₂F, F₂, Cl₂, Br₂, JCl, JBr, ClF₃, SOCl₂, SO₂Cl₂, O₂, NO₂, SO₂, HBr, HCl. Найдены или оценены константы скоростей реакций с участием иона SF₆⁻ и указанных молекул. Из анализа данных рекомендуется значение энергии сродства электронов для SF₆, равное 1,0 ÷ 0,2 эВ.

Б. Ф. Горднеев

Ае;

Ф. 1983, 18, № 1

SF₆

1982

1 97: 150958k Negative ion chemistry and the electron affinity of sulfur hexafluoride. Streit, Gerald E. (Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1982, 77(2), 826-33 (Eng). An extensive study of neg. ion-mol. chem. involving SF₆ and SF₆⁻ was made by using the room-temp. flowing-afterglow technique. Based on a series of limit detns., the recommended value of the electron affinity is E.A.(SF₆) = 1.0 ± 0.2 eV. The discrepancy between this value and several previous detns. of E.A.(SF₆) is discussed in terms of systematic exptl. conditions and the formation of an excited state of SF₆⁻. A larger no. of reaction rate coeffs. as well as qual. observations of reaction mechanisms are presented.

(Ae)

C.A. 1982, 97, N18

SF₆

От: 14907 1982

1 Д532. Улучшенное ангармоническое силовое поле молекулы SF₆ с учетом взаимодействия валентно не связанных атомов F. An improved anharmonic force field for SF₆ which includes F—F nonbonded interactions. Suzuki Isao, Overend John. «Spectrochim. Acta», 1982, A 38, № 7, 767—772 (англ.)

Сил. пост.

Рассчитано ангармоническое силовое поле молекулы SF₆ с учетом взаимодействия валентно не связанных атомов F. Взаимодействие атомов F описано с помощью потенциала типа Леннарда-Джонса, а все валентные взаимодействия — с помощью потенциала Морзе. Параметры модельных потенциалов определены с помощью процедуры подгонки расчетного и экспериментальных спектров. В. А. Е.

ср. 1983, 18, № 1

SF₆

Оттиск 14907 1982

2 Б185. Усовершенствованное ангармоническое силовое поле для SF₆, включающее взаимодействия несвязанных атомов F—F. An improved anharmonic force field for SF₆ which includes F—F nonbonded interactions. Suzuki Isao, Overend John. «Spectrochim. acta», 1982, A38, № 7, 767—772 (англ.)

V_i;

Смоделировано ангармонич. силовое поле SF₆ типа Юри—Бредли, в к-рое включены взаимодействия несвязанных атомов F, представленные потенциалом Леннард-Джонса 6:12. Чтобы смоделировать ангармоничность в валентных координатах, использована ф-ция Морзе. Все использованные параметры уточнены МНК. Согласно с эксперим. данными в этом приближении существенно лучше, чем без использования взаимодействий несвязанных атомов. Полученные параметры использованы для предсказания энергий возбужденных колебательных состояний $\nu_3: 2\nu_3(F_{2g}) = 1895,59$, $2\nu_3(E_g) = 1892,59$ и $2\nu_3(A_{1g}) = 1890,19$ см⁻¹; полученные результаты хорошо согласуются с эксперим. величинами.

Е. Разумова

X. 1983, 19,
112

SF₆

[Ommuck 14907] 1982

97: 171446g An improved anharmonic force field for sulfur hexafluoride which includes fluorine-fluorine nonbonded interactions. Suzuki, Isao; Overend, John (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *Spectrochim. Acta, Part A* 1982, 38A(7), 767-72 (Eng). An anharmonic force field for SF₆ in which nonbonded F-F interactions were explicitly included was explored. The F-F interaction force consts. were modeled with a Lennard-Jones potential using values of the parameters transferred from quadratic force-const. calcns. A Morse function was used to model the anharmonicity in the valence-bond stretching coordinates. The parameters of the model were adjusted by least squares to some of the available exptl. data and were used to predict energies of excited vibrational states in the ν_3 manifold.

ангарман.
ценотел
ноне

C.A. 1982, 97, N 20.

SF₆

1983

9 Б4334. Прямое наблюдение методом когерентного антистоксова комбинационного рассеяния возбужденных инфракрасным излучением колебательных состояний гексафторида серы. Direct CARS observation of IR-excited vibrational states of sulfur hexafluoride. Alimpi-ev S. S., Zikrin B. O., Holz L., Nikiforov S. M., Smirnov V. V., Sartakov B. G., Fabelinskii V. I., Shtarkov A. L. «Laser Spectrosc. 6». Berlin e. a., 1983, 336—337 (англ.)

Методом спектроскопии когерентного антистоксова КР изучена динамика убыли заселенности колебат. уровня ν_3 SF₆ при возбуждении импульсным лазером на CO₂ (длительность импульса 40 нс) при давл. 0,05—0,2 Торр и т-ре 150 К (уровень возбуждения $\sim 0,8$ квант/молекула). Показано, что время колебат. релаксации уровня ν_3 обратно пропорционально давл. SF₆ (оно составляет 31 ± 3 ; 17 ± 4 и 10 ± 5 нс·Торр для уровней ν_3 , $2\nu_3$ и $3\nu_3$ соотв.) и не зависит от давл. разбавляющего газа

спектр

X. 1985, 19, N9.

He (разбавление в отношении 1:9 при полном давл. 0,5 Торр). Имеется также более медленный процесс столкновит. релаксации с характеристич. временем ~ 700 нс·Торр, приводящий к дезактивации колебат. моды ν_3 и заселению уровней ν_4 , $2\nu_4$ и $\nu_3 + \nu_4$, что приводит к появлению в спектре новых линий.

В. Е. Скурат



SF₆

1983

4 Б1194. Когерентная спектроскопия высоких колебательных состояний многоатомных молекул. Спектральные характеристики квазиконтинуума. Амбарцумян Р. В., Ахманов С. А., Гладков С. М., Задков В. Н., Евсеев А. В., Каримов М. Г., Коротеев Н. И., Пурецкий А. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1983, 47, № 10; Материалы 11 Всес. конф. по когерент. и нелинейн. оптике, Ереван, 22—25 нояб., 1982, 1931—1939

(ν_i)

Методом активной спектроскопии КР света (АСКР) исследованы колебательно-возбужденные импульсным CO₂-лазером и термически возбужденные молекулы газ. SF₆. Проведен теор. расчет спектров АСКР моды ν_i термически возбужденных молекул SF₆. Дана оценка однородной ширины переходов в области колебательно-го квазиконтинуума молекулы SF₆. Из резюме

х. 1984, 19, 44

SF₆

1983

5 Л215. Теоретическое исследование квазиконтинуума SF₆. Однородная ширина линий, изотопная селективность, вращательный разогрев. Theoretical study of the SF₆ quasi-continuum. Homogeneous linewidth, isotopic selectivity, rotational heating. Angelié C., Millié P. «Chem. Phys.», 1983, 82, № 1—2, 171—197 (англ.)

Ширина линий
изотопн.
селективность

Из эксперим. данных по многофотонному поглощению SF₆ в области около 944,2 см⁻¹ теоретически рассчитана однородная ширина $\gamma(E^v)$ разложения гармонич. базиса колебательных состояний SF₆ в области квази-

ф. 1984, 18, № 5

континуума. Результат расчета показывает очень малую чувствительность к колебательно-вращательному распределению. Величина $\gamma(E^v)$ меняется от $1,1 \text{ см}^{-1}$ для $\langle q \rangle = 10$ до $6,3 \text{ см}^{-1}$ для $\langle q \rangle = 34$ (уровень диссоциации), где $\langle q \rangle$ — число поглощенных фотонов. По значениям $\gamma(E^v)$ найдены внутримолекулярные времена релаксации $\tau(E^v)$, равные $4,8 \text{ пс}$ при $\langle q \rangle = 10$ и $0,84 \text{ пс}$ при $\langle q \rangle = 34$. Рассчитана изотопич. чувствительность $A_{32/34}$ для возбуждения $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ при $944,2 \text{ см}^{-1}$, эта величина меняется от $2,8$ для $\langle q \rangle = 10$ до $1,35$ для $\langle q \rangle = 34$. Установлена связь разогрева вращательного ансамбля с величиной $\langle q \rangle$. Сравнение рассчитанного с найденной величиной $\gamma(E^v)$ спектра испускания с эксперим. данными для 1780 К показывает необходимость учета кориолисова взаимодействия для всех обертонов v_3 , включая квазиконтинуум. Обсуждается роль ангармонич. расщепления в образовании квазиконтинуума. Библ. 54.

М. В. Т.

SF₆

1983

21 Б84. Межмолекулярное многократное рассеяние электронов. I. Теория. Intermolecular multiple scattering of electrons. I. Theory. Bartell Lawrence S., Jin Anding. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 12, 7159—7164 (англ.)

Теоретически исследованы вопросы межмолек. рассеяния электронов в газе. Получены явные выражения ~~для дифференциальных сечений~~ рассеяния, соотв-щие двукратному, трехкратному и т. д. рассеянию и для парц. вкладов каждого из них в полную интенсивность. Выполнены иллюстративные расчеты интенсивностей рассеяния электронов при различных давл. в электронографич. исследовании лазерно-возбужденных молекул SF₆.

В. Спиридонов

Межмолекулярное
рассеяние
электронов
в
газе.

Х. 1983, 19, N21

SF₆

1983

11 Д74. Симметрично адаптированные функции. Молекулярные колебания. Symmetry-adapted functions. Molecular vibrations. Butler P. H., Ford A. M., Reid M. F. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1983, 16, № 6, 967—974 (англ.)

Предложен метод для построения симметрично адаптированных молекулярных ф-ций, связанных с данным набором $3-jm$ -символов. При этом не требуется использования матриц неприводимого представления или проекционных операторов, поскольку вся основная теоретико-групповая информация содержится в $3-jm$ -символах группы молекулярной симметрии. Найдены неприводимые базисные ф-ции для молекулярных колебаний. Отмечены преимущества предложенного метода при изучении взаимодействия колебательного и вращательного движений. В качестве примера рассмотрена молекула SF₆.

Б. Д. Ф.

расчет

Р. 1983, 18, N 11

SF₆

1983

Chen E. C. M., Wentworth
W. E.

See;

J. Phys. Chem., 1983, 87,
N1, 45-49.

(see NO; III)

SF₆

Om: 16798

1983

98: 169631r Relative intensities of P, Q, and R branches of ν_4 of sulfur hexafluoride. Chin, Steven; Person, Willis B. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 98(1), 258-61 (Eng). Intensities of the P, Q, and R branches in the FSF bending mode in ν_4 of SF₆ were measured. The baseline parallel to the drawn-in baseline was adjusted until the $(R + P)/Q$ ratio was close to 2.0. The value for the abs. intensity of the entire ν_4 band compares favorably with other values from the literature. The R-branch intensity is greater than the P-branch intensity of ν_4 in SF₆ by 38% ($R/P = 1.38$). This ratio is significantly greater than is expected just from the population difference and is due to Coriolis coupling with ν_3 .

Uremetec.
CNEKMP

C. A. 1983, 98, N 20

SF₆

1983

10 Д462. Сравнение методов расчета вероятности многофотонного возбуждения молекулы SF₆ в приближении вращающегося поля и по теории Флоке. Comparison of the Floquet and rotating-wave methods for multiphoton excitation of SF₆. Clary D. C. «J. Phys. Chem.», 1983, 87, № 5, 735—739 (англ.)

Сравнены численные расчеты вероятности двухфотонного возбуждения колебательно-вращательного перехода в полосе ν_3 молекулы SF₆ по теории Флоке и с применением приближения вращающегося поля излучения (ПВП). Для расчетов использован точный гамилтониан колебательной моды ν_3 молекулы. Показано, что как среднее число поглощенных фотонов, так и его зависимость от мощности возбуждения (в области 1—100 МВт/см²), полученных двумя методами, хорошо согласуются между собой. Отмечается, что метод ПВП требует много меньшего машинного времени и объема памяти ЭВМ.

Х. В.

ф. 1983, 18, N 10

SF₆

Om. 17997

1983

Dieremann H.,

срехмп

J. Phys. D: Appl. Phys.,
1983, 16, N 9, 1651-1671.

SF₆

[от. 19653]

1983

Dixbury G.,

Chem. Soc. Rev., 1983,

12, N 4, 453-477.

лазерный
спектр
высокого
разрешен.

SF₆

1983

/ 98: 62433a Diode laser spectroscopy of the fluoromercapto radical. Endo, Yasuki; Nagai, Keiichi; Yamada, Chikashi; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 97(1), 213-19 (Eng). The vibration-rotation spectra of the SF radical were obsd. by an IR diode laser spectrometer. The SF radical was generated directly in a cell by glow discharge in a mixt. of COS and CF₄. Zeeman modulation and discharge current modulation were used to discriminate SF lines from many lines of the reactants and other products. Thirty-two lines were assigned to the $v = 1 \leftarrow 0$ and $2 \leftarrow 1$ bands of both $^3\Pi_{1/2}$ and $^2\Pi_{3/2}$ spin states. A least-squares anal. of all the assigned lines provided precise values for mol. parameters in $v = 1$ and 2 and the 2 band origins, where ground-state consts. were constrained to microwave results. The harmonic frequency ω_e was 837.641(813) cm⁻¹, and the equil. bond length r_e was calcd. from the B_e rotational const. to be 1.596 244(22) Å With the error in parentheses, which included 2.5 std. deviations and the uncertainty of Planck's const.

Konef. - Gauss.
Cnrmf,
We, Be

C. A. 1983, 98, N 8.

SF₆

1983

Geraedts J., Stolte S.,
et al.

Vi;

Chem. Phys. Lett., 1983,
97, 12, 152-154.

( cur. C₄H₄; III)

$(SF_6)_2$ 1983
(обзор) Geraedts J., Stolte S.,
et al.
Helv. phys. acta, 1983, 56,
спектры N 1-3: Proc. 3. Gen. Conf.
Condensed Matter, Div.
EPS, Lausanne, 28-30
March, 1983, ● 529-540.
(Cu.H₂-Ne) III

SF₆

1983

' 99: 13133q Matrix spectroscopy in the gas phase: IR spectroscopy of argon clusters containing sulfur hexafluoride or fluoromethane. Gough, T. E.; Knight, D. G.; Scoles, G. (Cent. Mol. Beams Laser Chem., Univ. Waterloo, Waterloo, ON Can. N2L 3G1). *Chem. Phys. Lett.* 1983, 97(2), 155-60 (Eng). Optothermal (bolometric) detection and a line-tunable CO₂ laser were used, in conjunction with supersonic beams of dil. mixts. of SF₆ or CH₃F in Ar, to obtain the IR spectra of Ar clusters contg. these mols. The spectra obtained at the limit of large clusters are remarkably similar to the IR Ar matrix deposition spectra of the same mols.

comp b
Ar decomp

ⓧ (+1) CH₃F

C. A. 1983, 89, N2

SF₆

Om. 16346

1983

9 Д117. Электронная структура гексагалогенидов халькогенов. The electronic structure of chalcogen hexahalogenides. Gutsev G. L., Klyagina A. P. «Chem. Phys.», 1983, 75, № 2, 243—252 (англ.)

Электронный спектр гексагалогенидов халькогенов AH_6 с $A=S, Se, Te$ и $X=F, Cl$ вычислен дискретным вариационным методом с обменно-корреляционным потенциалом $X\alpha$ в базисе численных хартри-фоковских волн. функций. Рассматривается зависимость некоторых химических свойств этих соединений от предсказанных распределений электронной плотности. В частности, дается объяснение закономерному изменению электронного сродства в ряду гексагалогенидов халькогенов. В. К. Баженов

расчет
структур,
As;

(15) X

99.1983, 18, N 9

SeF₆, TeF₆, SCl₆,
SeCl₆, TeCl₆

SF₆

Дм. 16346

1983

13 Б16. Электронное строение гексагалогенидов халькогена. The electronic structure of chalcogen hexahalogenides. Gutsev G. L., Klyagina A. P. «Chem. Phys.», 1983, 75, № 2, 243—252 (англ.).

Дискретным вариационным X_α -методом в базисах численных хартри-фоковских sp - и spd -АО рассчитано электронное строение гексагалогенидов AX_6 , где $A = S, Se, Te$; $X = F, Cl$, и анионов AX_6^{2-} . На основе малликовских заселенностей проанализирована связь ряда хим. св-в исследованных молекул с изменениями распределений электронной плотности. Особенности хим. связи гипотетич. гексахлоридов AX_6 сопоставлены с характеристиками хим. связи в AF_6 и анионах PCl_6^- и $SbCl_6^-$, изоэлектронных SCl_6 и $TeCl_6$ соотв. В приближении переходного состояния рассчитаны Пт ионизации и сродство к электрону исследованных соединений. Исследованы изменения сродства к электрону вдоль ряда AX_6 . Обсужден ряд особенностей электронного строе-

электрон.
строение

8

Х. 1983, 19, N 13

$SCl_6, SeF_6, SeCl_6, TeF_6,$
 $TeCl_6, SCl_6^{2-}, SeCl_6^{2-}$

ния анионов AsCl_6^{2-} , определяющих их стабильность и стереохим. св-ва. В приближении переходного состояния вычислены энергии оптич. переходов в SeCl_6^{2-} и TeCl_6^{2-} , с использованием к-рых интерпретированы эксперим. спектры поглощения. Заниженные значения теор. энергий оптич. переходов объяснены локальным характером X_α -потенциала, неполностью учитывающим самодействие электрона. И. А. Тополь

TeCl_6^{2-}



SF₆

Om. 17384

1983

12 Д69. ~~Модельные собственные~~ значения обертонов валентных колебаний молекул SF₆, WF₆ и UF₆. Model stretching overtone eigenvalues for SF₆, WF₆, and UF₆.

Halonen L., Child M. S. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 2, 559—570 (англ.)

Показано, что 4-параметрическая потенц. модель для валентных колебаний октаэдрич. молекул XY₆ позволяет получить хорошее согласие между рассчитанными и известными эксперим. значениями колебательных частот молекул SF₆, WF₆ и UF₆. Проведен анализ колебательной структуры этих молекул для больших значений колебательной энергии. В результате этого анализа сделан, в частности, вывод, что для объяснения многофотонной ИК-диссоциации нет необходимости принимать во внимание ангармонич. резонансы. В. А. Морозов

Vi, расчет;

(+2) 

ср. 1983, 18, N 12