

В. С. ДЕРНОВА, И. Ф. КОВАЛЕВ,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

**ИНТЕНСИВНОСТИ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ТЕТРАХЛОРИДОВ
ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ**

В настоящей работе изучены спектры комбинационного рассеяния (к.р.) и инфракрасного (и.-к.) поглощения тетрахлоридов элементов IV группы MCl_4 ($M = C, Si, Ge, Sn, Pb, Ti$). Ранее были измерены частоты и вычислены коэффициенты потенциальной энергии молекул рассматриваемых соединений (¹⁻¹²) *. Для CCl_4 и $GeCl_4$, кроме того, экспериментально исследованы абсолютные интенсивности в спектрах к.р. (¹³⁻¹⁶) и произведен расчет электрооптических параметров (^{15, 17}). Для $SiCl_4$ и $SnCl_4$ в литературе имеются сведения лишь об относительных интенсивностях линий (^{18, 19}).

Таблица 1

Основные параметры линий в спектрах к.р. молекул ряда MCl_4

M	Тип колебания	Обозначение	Частота, см ⁻¹ , $\nu_{\text{выч}} = \nu_{\text{эксп}}$	Степень деполаризации		Полуширина δ , см ⁻¹	Стандартная интенсивность R	$(5b^2 + 13g^2) \cdot 10^8$ см ⁴ ·г ⁻¹
				$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{выч}}$			
C	A	ν_1	459	0,06	0		1,17	26,84
	E	ν_2	217	0,87	0,86		0,14	3,25
	F_2	ν_3	790	0,85	0,86		0,40	9,28
Si	F_2	ν_4	313	0,85	0,86		0,20	4,70
	A	ν_1	424	0,04	0	5,0	1,48	34,12
	E	ν_2	149	0,75	0,86	10,4	0,16	3,89
Ge	F_2	ν_3	609	0,62	0,86	29,6	0,26	6,00
	F_2	ν_4	219	0,74	0,86	7,4	0,17	3,87
	A	ν_1	396	0,08	0		2,16	49,65
Sn	E	ν_2	134	0,86	0,86		0,36	8,20
	F_2	ν_3	453	0,76	0,86		0,45	10,33
	F_2	ν_4	172	0,76	0,86		0,15	3,52
Ti	A	ν_1	366	0,03	0	5,8	4,43	101,74
	E	ν_2	104	0,70	0,86	14,9	0,36	8,20
	F_2	ν_3	401	0,73	0,86	16,6	1,24	28,44
Ti	F_2	ν_4	128	0,75	0,86	15,6	0,32	7,25
	A	ν_1	390	0	0	6,3	7,94	182,33
	E	ν_2	120	0,68	0,86	11,0	0,50	11,43
Ti	F_2	ν_3	501	0,72	0,86	37,1	1,01	23,24
	F_2	ν_4	141	0,69	0,86	11,9	0,28	6,43

Примечание. Для CCl_4 значения $\rho_{\text{эксп}}$ взяты из (¹³); $GeCl_4$ — из (¹⁴).

Нами измерены абсолютные интенсивности, степени деполаризации и ширины линий к.р. $SiCl_4$, $SnCl_4$ и $TiCl_4$ (табл. 1). С учетом полученных значений частот и среднеквадратичных амплитуд, а также результатов исследований других авторов (¹⁻¹²), вычислены силовые коэффициенты и нормированные формы колебаний для молекул ряда MCl_4 (табл. 2). В первом приближении валентно-оптической теории (²⁰) произведен расчет

* Цитируются работы, опубликованные за последние годы.

электрооптических параметров и поляризаций (табл. 3). При расчете молекул CCl_4 и GeCl_4 использованы значения интенсивностей (14 , 15), исправленные на температурный фактор.

Регистрация спектров к.р. производилась при 30° в жидкой фазе фотоэлектрическим способом на приборе ДФС-12. В качестве эталона выбрана линия 802 см^{-1} циклогексана.

Т а б л и ц а 2

Частоты (см^{-1}) и силовые коэффициенты (10^6 см^{-2}) молекул MCl_4

Молекула	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$r(\text{M}-\text{Cl}), \text{ \AA}$	K_q	h	$K_\alpha - O_\alpha$	$l_\alpha - O_\alpha$	$a_\alpha - b_\alpha$
CCl_4	459	217	790	313	1,77	6,330	0,380	2,100	0,178	1,245
SiCl_4	424	149	609	219	2,01	5,449	0,309	1,540	0,239	0,479
GeCl_4	396	134	453	172	2,10	4,890	0,223	1,200	0,156	0,350
SnCl_4	366	104	401	128	2,30	4,338	0,138	0,970	0,148	0,250
PbCl_4	327	90	348	93	2,43	3,626	0,056	0,635	0,035	0,226
TiCl_4	390	120	501	141	2,18	4,933	0,153	0,850	0,020	0,372

Т а б л и ц а 3

Электрооптические параметры молекул ряда MCl_4

Электрооптические параметры	CCl_4	SiCl_4	GeCl_4	SnCl_4	PbCl_4	TiCl_4
$A = \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_1} + 2 \frac{\partial a_{12}}{\partial q_1} \right) + 3 \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_2} + 2 \frac{\partial a_{12}}{\partial q_2} \right), \text{ \AA}^2$	8,88	10,02	12,18	17,30	24,17	23,16
$B = a_{11} - a_{12}, \text{ \AA}^3$	2,40	3,05	4,52	4,96	6,13	5,54
$C = \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q_1} \right) - \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q_2} \right), \text{ \AA}^2$	5,27	5,07	6,06	9,87	—	8,66
$D = \frac{1}{r_{\text{C-H}}} \left[\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \alpha_{12}} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \alpha_{12}} \right) - \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \alpha_{34}} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \alpha_{34}} \right) \right], \text{ \AA}^2$	0,57	0,54	-0,21	1,50	—	0,16

Как и следовало ожидать, силовые коэффициенты убывают по значению с увеличением порядкового номера атома М. Параметры K_q , относящиеся к растяжениям связей $\text{M}-\text{Cl}$, почти линейно уменьшаются с возрастанием межъядерного расстояния. Хорошей иллюстрацией ослабления взаимодействия между координатами в тетраэдрической системе MCl_4 является сопоставление отношений между значениями L_{34} и L_{33} форм колебаний $\nu(F_2)$. Соответствующие величины понижаются от 85% в CCl_4 до 10% в PbCl_4 . При сопоставлении интенсивностей линий в спектрах тетрагидридов элементов IV Б группы ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) наблюдается в среднем и закономерное повышение в направлении от CCl_4 к SnCl_4 .

Интенсивности в спектре TiCl_4 оказываются существенно более высокими. Это обусловлено нахождением титана в IV А группе и, следовательно, другим распределением электронов во внешних оболочках М и N атома Ti, а также вдоль связи $\text{Ti}-\text{Cl}$. Электронное облако также тетраэдрической молекулы TiCl_4 подвержено большей деформации при колебаниях. Экспериментальные значения степеней деполяризации близки к теоретическим для сферического волчка. Симметрия тензора поляризуемости волн типа A_1 практически является сферической. Для колебаний вырожденных типов значения следа тензора производной поляризуемости малы. Линии, соответствующие симметричным валентным колебаниям $\nu_1(\text{M}-\text{Cl})$, являются наиболее узкими. Их полуширина колеблется в пределах $5-6,5 \text{ см}^{-1}$. Наиболее широкой среди изученных является двойная линия $\nu_3(F_2)$ в спектре TiCl_4 . Ее расщепление связывается с возможностью ассоциации, что подтверждается спектроскопическими (21) и криоскопи-

ческими (²²) исследованиями. В табл. 1 приведена суммарная интенсивность двух компонентов $\nu_3(F_2)$ без внесения поправок на крылья, что могло привести к занижению величины указанного параметра. Измеренные нами степени депolarизации линий к.р. $TiCl_4$ близки к полученным при лазерном возбуждении спектра (²¹). Уширение и двойной характер линии $\nu_3(F_2)$ отмечается и в спектре $SiCl_4$, что также, по-видимому, связано с его ассоциацией (²²). В среднем спектроскопические свойства связи Si—Cl в молекулах $SiCl_4$ и CH_3SiCl_3 (²³) мало различаются. Электрооптические параметры (табл. 3) вычислены при выборе знаков для следа и анизотропии тензора производных поляризуемости $+ - + +$. Параметр A каждой из молекул определяется следом тензора производной поляризуемости. С увеличением атомного номера элемента M параметр A систематически возрастает. Электрооптические параметры B , C и D вычисляются через анизотропию указанного тензора. Эллипсоид поляризуемости связи $M-Cl$ в рассматриваемом ряду молекул становится более вытянутым, что подтверждается возрастанием параметра $a_{11} - a_{12}$.

Между электрооптическими параметрами A и B и рефракциями связей $M-Cl$ (R_D) наблюдаются хорошие линейные соотношения. Корреляционные уравнения, полученные с использованием метода наименьших квадратов, имеют вид:

$$A = 4,75R^D - 23,33, \quad (1)$$

$$B = 1,07R_D - 4,57. \quad (2)$$

В первом случае среднее квадратичное отклонение вычисленных значений от экспериментальных составляет 0,01, а во втором 1,38. Коэффициенты корреляции соответственно равны 1 и 0,98.

Параметр B , вычисленный для $GeCl_4$ отклоняется от установленной зависимости. По-видимому, значение интенсивности линии $\nu_2(E)$ в спектре $GeCl_4$ несколько завышено. Увеличение интенсивности этой линии приводит также к понижению параметра D . В связи с этим при расчете $GeCl_4$ получается отрицательное значение D . При выводе корреляционного соотношения (2) данные для $GeCl_4$ не учитывались. Увеличению интенсивности линии $\nu_3(F_2)$ соответствует возрастание главным образом параметра C , увеличению интенсивности $\nu_4(F_2)$ — возрастание D . В табл. 3 указаны параметры A и B молекулы $PbCl_4$, предвычисленные на основе корреляционных соотношений (1) и (2). Рассчитанные интегральные интенсивности R линий $\nu_1(A_1)$ и $\nu_2(E)$ оказываются равными соответственно 8,65 и 0,49.

Для молекулы $SiCl_4$ нами измерены интегральные интенсивности и.к. полос $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$. Полоса $\nu_3(F_2)$ 609 cm^{-1} записана для раствора CCl_4 и в газовой фазе с помощью прибора ИКС-14. Интегральные интенсивности соответственно равны $2380 \cdot 10^{-9}$ и $2255 \cdot 10^{-9}$ $cm^2/молек \cdot сек$, полуширины 9,8 и 9,0 cm^{-1} . Полоса $\nu_4(F_2)$ 219 cm^{-1} измерена на приборе «Перкин — Эльмер» 621. Ее интенсивность — $120 \cdot 10^{-9}$ $cm^2/молек \cdot сек$. Обработка спектрограмм производилась в первом случае по Йогансену (²⁴), во втором — методом интегрирования.

Значения $(\partial\mu/\partial Q_3)_0$ и $(\partial\mu/\partial Q_4)_0$ при расчете получаются равными с точностью до знака 1,9486 и 0,4378 $D/\text{Å}$. Электрооптические параметры (в $D/\text{Å}$)

$$\frac{\partial\mu}{\partial q_1} - \frac{\partial\mu}{\partial q_2} = \pm 7,26, \pm 4,49,$$

$$\sqrt{2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial x_1} - \frac{\partial\mu}{\partial x_3} \right) - \frac{\mu}{r_{C-H}} = \pm 1,72, \mp 2,54.$$

По-видимому, надо отдать предпочтение значениям $+4,49$ и $-2,54$, которые получаются при выборе знаков для $\partial\mu/\partial Q_i$ соответственно $+ -$. Последние результаты неплохо согласуются с данными других исследователей (²⁵).

Исходные тетраглориды — химически чистые препараты, дополнительно очищенные перегонкой на эффективной колонке. Все операции с ними проводились с принятием предосторожностей от контакта с влагой воздуха.

Саратовский педагогический институт
Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
17 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. T. Ney, W. D. Winn, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3463 (1948). ² М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **1**, 1949. ³ И. Н. Годнев, А. С. Свердлин, Н. И. Ушанова, Оптика и спектроскопия, **2**, 704 (1957). ⁴ K. Venkateswarlu, V. Somasundaram, M. G. P. Krishna, Zs. Phys. Chem. (DDR), **212**, 145 (1959). ⁵ М. А. Александровская, И. В. Ригина, И. Н. Годнев, Оптика и спектроскопия, **7**, 844 (1959). ⁶ И. Н. Годнев, А. М. Александровская, Оптика и спектроскопия, **10**, 27 (1961). ⁷ И. Ф. Ковалев, Сборн. Физические проблемы спектроскопии, **1**, Изд. АН СССР, 1962, стр. 360. ⁸ Ю. А. Пентин, Э. Г. Тетерин, Сборн. Физические проблемы спектроскопии, **1**, Изд. АН СССР, 1962, стр. 357. ⁹ S. J. Cyvin, J. Grunvoll, B. N. Cyvin, Bull. Soc. chim. Belg., **73**, 52 (1964). ¹⁰ Y. Morino, Y. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 104 (1965). ¹¹ В. Krebs, A. Muller, A. Fadini, J. Mol. Spectr., **24**, 198 (1967). ¹² Л. В. Белявская, В. П. Морозов, ЖФХ, **43**, 854 (1969). ¹³ K. Venkateswarlu, G. Thyagarajan, Zs. Phys., **154**, 70 (1959). ¹⁴ С. В. Маркова, П. А. Бажулин, Сборн. Физические проблемы спектроскопии, **1**, Изд. АН СССР, 1962, стр. 433. ¹⁵ Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия, **17**, 374 (1964). ¹⁶ W. Holzer, J. Mol. Spectr., **25**, 123 (1968). ¹⁷ В. Н. Ярандина, Л. М. Свердлов, Изв. высш. учебн. завед., Физика, **8**, 157 (1969). ¹⁸ D. A. Long, T. V. Spencer et al., Proc. Roy. Soc., **240**, 499 (1957). ¹⁹ G. W. Chantry, L. A. Woodward, Trans. Farad. Soc., **56**, 1110 (1960). ²⁰ Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970; Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, Оптика и спектроскопия, **15**, 315 (1963). ²¹ J. E. Griffiths, J. Chem. Phys., **49**, 642 (1968). ²² М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, ДАН, **168**, 337 (1966); М. Г. Воронков, М. В. Позднякова, Л. А. Жагата, ЖОХ, **40**, 1425 (1970). ²³ И. В. Шевченко, И. Ф. Ковалев и др., ДАН, **184**, 824 (1969). ²⁴ А. В. Иогансен, Оптика и спектроскопия, **16**, 813 (1964).