

УДК 535.375.001.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, В. С. ДЕРНОВА,
И. Ф. КОВАЛЕВ, Н. В. КОЗЛОВА. Р. Г. МИРСКОВ, В. Ф. МИРОНОВ

**ИНТЕНСИВНОСТИ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ ТЕТРАИОДИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IVB ГРУППЫ**

Тетраиодиды элементов IVB группы вследствие их склонности к фотохимическим реакциям спектроскопически изучены менее детально по сравнению с тетрахлоридами и тетрабромиды. Получены частоты и качественные оценки интенсивностей и степеней деполяризации CJ_4 , GeJ_4 , SnJ_4 (¹⁻³) и SiJ_4 (⁴). Применение лазерного источника возбуждения позволило выполнить более детальное исследование частот и поляризаций в спектрах к.р. GeJ_4 и SnJ_4 в кристаллическом состоянии и растворах (⁵). Нами исследованы спектры к.р. SiJ_4 , GeJ_4 и SnJ_4 в растворах CCl_4 ($\sim 0,07 M$) и CS_2 ($\sim 0,4 M$). Спектры регистрировались на спектрометре «Coderg» при воз-

Таблица 1

Основные параметры линий в спектрах к.р. молекул ряда MJ_4

M	Тип колебания	Обозначение	Частота, cm^{-1} (вычисл. = эксперим.)	Степень деполяризации		Полуширина δ , cm^{-1}	Стандартная интенсивность R	$(5b' + 13a'') \cdot 10^4$, $cm^2 \cdot g^{-1}$
				$R_{выч}$	$R_{эксп. ист}$			
C	A_1	ν_1	178	0,00			(2,40)	(29,7)
	E	ν_2	90	0,86			(0,08)	(1,0)
	F_2	ν_3	555					
Si	F_2	ν_4	123					
	A_1	ν_1	168	0,00	0,10	2	5,64	126,7
	E	ν_2	63	0,86	0,85	—	0,20	4,6
Ge	F_2	ν_3	405	0,86	0,86	(7)	1,20	27,5
	F_2	ν_4	94	0,86	0,85	4	0,53	12,2
	A_1	ν_1	159	0,00	0,02	2	15,80	354,9
Sn	E	ν_2	60	0,86	0,84	—	0,47	10,8
	F_2	ν_3	264	0,86	0,84	7	2,87	65,8
	F_2	ν_4	80	0,86	0,85	3	1,27	29,1
Sn	A_1	ν_1	149	0,00	0,05	2	20,50	460,6
	E	ν_2	47	0,86	0,86	—	0,80	18,4
	F_2	ν_3	216	0,86	0,85	6	4,69	107,6
	F_2	ν_4	63	0,86	0,85	3	1,20	27,5

Примечание. $R_{эксп. ист}$ взяты из (¹); $R_{эксп. ист}$ приведены к естественному возбуждающему свету; в скобках приведены вычисленные по уравнениям (1) и (2) значения параметров.

буждении линией 6328 Å He—Ne-лазера. Для исключения погрешностей, связанных с возможностью поглощения возбуждающего и рассеянного света в окрашенных растворах исследуемых образцов, применялся внутренний эталон — линия 313 см^{-1} CCl_4 . Результаты сравнивались с полученными также при использовании внешнего эталона — линии 802 см^{-1} C_6H_{12} . В табл. 1 приведены данные для циклогексановой шкалы. Измерены частоты

Таблица 2

Силловые коэффициенты (10^6 см^{-2}) и среднеквадратичные амплитуды колебаний (Å) молекул ряда MJ_4

Обозначение	CJ_4	SiJ_4	GeJ_4	SnJ_4
$r(\text{M} - \text{J}), \text{Å}$	2,15	2,43	2,50	2,64
K_q	3,107	3,003	2,728	2,541
h	0,304	0,200	0,160	0,092
$K_\alpha - O_\alpha$	1,693	1,344	1,117	0,820
$l_\alpha - O_\alpha$	0,055	0,076	0,083	0,084
$a_\alpha - b_\alpha$	0,612	0,252	0,180	0,138
$\langle P \rangle_{\text{M}-\text{J}}^{1/2}$	0,0458	0,0532	0,0567	0,0689
	0,0628	0,0546	0,0536	0,0549
$\langle P \rangle_{\text{J} \dots \text{J}}^{1/2}$	0,0596	0,0789	0,0837	0,1040
	0,0850	0,1097	0,1190	0,1449

Примечание. Нижние строки среднеквадратичных амплитуд соответствуют результатам Сивина (15).

Таблица 3

Нормированные формы колебаний молекул ряда MJ_4

Молекулы	R_{11}	R_{22}	R_{33}	R_{34}	R_{43}	R_{44}
CJ_4	0,0887	0,0715	0,3441	-0,3059	0,0243	0,0776
SiJ_4	0,0887	0,0633	0,2345	-0,1720	0,0181	0,0722
GeJ_4	0,0887	0,0615	0,1619	-0,0963	0,0120	0,0768
SnJ_4	0,0887	0,0582	0,1381	-0,0642	0,0053	0,0677

Таблица 4

Электрооптические параметры молекул ряда MJ_4

Параметры	Обозначение	CJ_4	SiJ_4	GeJ_4	SnJ_4
$\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_1} + 2 \frac{\partial a_{12}}{\partial q_1} \right) + 3 \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_2} + 2 \frac{\partial a_{12}}{\partial q_2} \right), \text{Å}^2$	A	(18,4)	38,0	64,6	72,6
$a_{11} - a_{12}, \text{Å}^3$	B	(4,4)	7,7	12,2	16,8
$\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q_1} \right) - \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q_2} \right), \text{Å}^2$	C		15,8	28,0	34,5
$\frac{1}{r_{\text{C-H}}} \left[\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \alpha_{12}} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \alpha_{12}} \right) - \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \alpha_{34}} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \alpha_{34}} \right) \right], \text{Å}^2$	D		3,2	6,1	4,9

ты, степени деполяризации, ширины контуров, стандартные и абсолютные интенсивности. Вычислены силловые коэффициенты и среднеквадратичные амплитуды (табл. 2), формы колебаний (табл. 3) и электрооптические параметры (табл. 4).

Линии в спектрах к.р. тетраидидов в целом имеют более высокие интенсивности по сравнению с соответствующими в спектрах MCl_4 и MBr_4 . Интенсивности линий аналогичных форм возрастают в ряду молекул MJ_4 с увеличением атомного номера М, что может быть обусловлено увеличением объема электронного облака на связи и возможностью его большей деформации при колебаниях. Как и в других тетрагалогенидах, на долю

наиболее интенсивной поляризованной линии валентного колебания $M-Hal$ приходится 60–75% рассеянного света. Линия симметричного валентного колебания $\nu_s(M-Hal)$ в нашем случае в 4–5 раз интенсивнее соответствующего трижды вырожденного компонента.

Хотя ширина исследуемых контуров оценена приближенно, все же можно отметить их сужение по сравнению с тетрахлоридами и -бромиды. Можно думать об ослаблении эффектов хаотического вращательного движения молекул и, возможно, взаимодействия молекул с окружением. В соответствии с правилами отбора наиболее узкими и, в нашем случае, приблизительно равными по ширине оказываются линии поллосимметричных колебаний связей $M-J$. Линии, относящиеся к колебаниям типа $F_2(\nu_3)$, шире примерно в 3 раза. Их контуры так же симметричны, как и контуры линий соответствующих колебаний тетрабромидов и тетрахлоридов в растворах (⁶). Линии в спектрах тетраиодидов имеют склонность к сужению при переходе от SiJ_4 к GeJ_4 и SnJ_4 . Аналогичное явление наблюдалось ранее в спектрах тетрахлоридов и тетрабромидов (^{6, 7}). Линии, соответствующие колебаниям типа E , наблюдались на фоне возбуждающей и их ширины измерить не удалось.

Потенциальные функции молекул MJ_4 определялись неоднократно с помощью различных приближенных методов (^{1, 3, 9–14}). Вычисленные нами динамические постоянные SiJ_4 , GeJ_4 и SnJ_4 основываются на ранее выполненных исследованиях (^{9, 14}) и близки к результатам, полученным при использовании постоянных Корюлиса (¹⁴). Значения силовых постоянных убывают с увеличением массы атома M и длины связи $M-J$, а также в последовательности $M-Cl \rightarrow M-Br \rightarrow M-I$. Приближенно можно сказать об уменьшении жесткости связей $M-Hal$ в указанном направлении.

Анализ форм колебаний показывает, что между координатами вырожденного типа осуществляются сильные взаимодействия. В ряду молекул MJ_4 в соответствии с кинематическими факторами взаимодействие координат ослабляется в направлении от C к Sn .

Вычисленные нами среднеквадратичные амплитуды колебаний типа $J \dots J$ несколько ниже полученных Сивинном (¹³). Экспериментальные значения указанных параметров в литературе отсутствуют.

Электрооптические параметры молекул определены в первом приближении валентно-оптической теории при выборе знаков для следа и анизотропии тензора производных поляризуемости $+-++$. Их значения, как и для интенсивностей, с увеличением атомного номера M , а также при переходе от тетрахлоридов к тетраиодидам, как правило, систематически возрастают. Параметр A определяется интенсивностью колебания ν_1 , $B - \nu_2$, C и $D -$ интенсивностью ν_2, ν_3, ν_4 . Увеличение параметра $a_{11} - a_{22}$ показывает, что эллипсоид поляризуемости связи $M-J$ вытягивается с увеличением атомного номера элемента M . Между электрооптическими параметрами A и B и рефракциями связей R_D можно установить линейные корреляционные соотношения. Полученные уравнения имеют вид:

$$A = 16,87R_D - 228,04, \quad (1)$$

$$B = 3,38R_D - 44,23. \quad (2)$$

Среднеквадратичные отклонения вычисленных значений A и B от экспериментальных составляют 3,1 и 1,2, коэффициенты корреляции — 1,0 и 0,98 соответственно. С помощью уравнений (1) и (2) предвычислены параметры A и B для молекулы CJ_4 , а также интенсивности колебаний $\nu_1(A_1)$ и $\nu_2(E)$ (табл. 1 и 4). Интенсивность линии ν_3 , по-видимому, находится в пределах 0,6–1,0, $\nu_4 - 0,3-0,5$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Stammreich, Y. Tavares, D. Bassi, *Spectrochim. acta*, v. 17, 661 (1961). ² M. L. Delwaille, *C.R.*, v. 238, 84 (1954). ³ H. Stammreich, R. Forneris, Y. Tavares, *J. Chem. Phys.*, v. 25, 1278 (1956). ⁴ G. J. Janz, Y. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 34, 1495 (1961). ⁵ W. Kiefer, H. W. Schrotter, *Zs. Naturforsch.*, B. 25b, 1374 (1970). ⁶ В. С. Дернова, И. Ф. Ковалев и др., *ДАН*, т. 211, 137 (1973). ⁷ В. С. Дернова, И. Ф. Ковалев, М. Г. Воронков, *ДАН*, т. 202, 625 (1972). ⁸ C. W. F. T. Pistorius, P. C. Haarhoff, *Zs. phys. Chem.*, B. 19, 202 (1959). ⁹ И. Н. Годнев, А. М. Александровская, А. С. Сеердлин, *ЖФХ*, т. 36, 2609 (1962). ¹⁰ B. Krebs, A. Muller, A. Fadini, *J. Mol. Spectr.*, v. 24, 198 (1967). ¹¹ S. J. Cyvin, J. Brunvoll et al., *Bull. chim. Soc. chim. Belg.*, v. 73, 5 (1964). ¹² M. Radhakrishnan, *Zs. phys. Chem.*, B. 35, 247 (1962). ¹³ J. Kučirek, D. Proušek, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, v. 25, 31 (1960). ¹⁴ B. J. H. Clark, D. M. Rippon, *J. Mol. Spectr.*, v. 44, 479 (1972). ¹⁵ С. Сивин, Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды, М., 1971.