

О ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТРЕХГАЛОИДНОЙ СУРЬМЫ И ФОСФОРА К МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ

А. Т. Козулин

Получены спектры комбинационного рассеяния SbCl_3 , SbBr_3 и PCl_3 в разных фазовых состояниях в широком температурном интервале вплоть до температуры жидкого азота. Введенные эффективные кинетические и динамические параметры молекул и последующий расчетно-теоретический анализ экспериментальных данных позволяют сделать вывод о малом вкладе кинематических параметров в температурно-фазовое изменение спектров КР рассматриваемых молекул. В основном температурно-фазовое изменение спектров КР данных молекул обязано изменению эффективных силовых коэффициентов. На основании изоморфности кристаллов SbCl_3 и SbBr_3 (β -модификация) дана интерпретация спектра малых частот SbBr_3 и выявлена корреляция ослабления эффективного силового коэффициента K_i с возрастанием среднего квазиупругого коэффициента $f_{\text{ср}}$ межмолекулярного взаимодействия при понижении температуры кристалла.

Межмолекулярное взаимодействие оказывает существенное влияние на характеристики колебательных спектров (частота, ширина линий, интенсивность и т. д.) многоатомных молекул [1, 2]. Наиболее полная информация о межмолекулярном взаимодействии многоатомных молекул может быть получена из температурно-фазового изменения колебательных спектров [2]. Детальное изучение температурно-фазового изменения колебательного спектра трехгалогидной сурьмы является целесообразным не только для выяснения природы универсального межмолекулярного взаимодействия, но и специфического, в частности, донорноакцепторного взаимодействия трехгалогидной сурьмы в комплексах с бензолом и его замещенными производными, впервые описанных Меншуткиным [3].

В настоящей работе подробно излагаются некоторые результаты исследования межмолекулярного взаимодействия трехгалогидной сурьмы и фосфора, которые впервые обсуждались на VII Сибирском совещании по спектроскопии (Кемерово) [4].

Температурно-фазовое изменение колебательного спектра трехгалогидной сурьмы и фосфора исследовалось методом спектров комбинационного рассеяния. Спектр молекул (SbCl_3 , PCl_3) газа был получен фотографическим методом с использованием методики [5]. Спектр молекул в конденсированном состоянии в широком температурном интервале, включая температуру жидкого азота, был записан на приборе ДФС-12 с применением специальных ламп низкого давления [6].

Экспериментальные данные свидетельствуют о некоторых общих закономерностях в температурно-фазовом изменении спектров КР трехгалогидной сурьмы (рис. 1) и фосфора (рис. 2). При переходе молекул из газообразного состояния в жидкое и далее в кристалл наблюдается: смещение частот деформационных колебаний в коротковолновую область, валентных — в длинноволновую, причем, величина сдвига находится в прямой зависимости от дипольного момента молекул (так, для треххлористой сурьмы $M=3.75 D$ смещение частоты 380 см^{-1} равно 20 см^{-1} , а для треххлористого фосфора $M=0.75 D$ смещение частоты той же природы имеет значение всего лишь 2 см^{-1}); расщепление частот как в области

валентных колебаний, так и в области деформационных колебаний; в области до 100 см^{-1} появление межмолекулярного спектра кристалла.

Однако в изменении спектров проявляются и индивидуальные особенности исследуемых молекул. Более значительное изменение спектра в области валентных колебаний молекулы PCl_3 (уже в жидком состоянии при

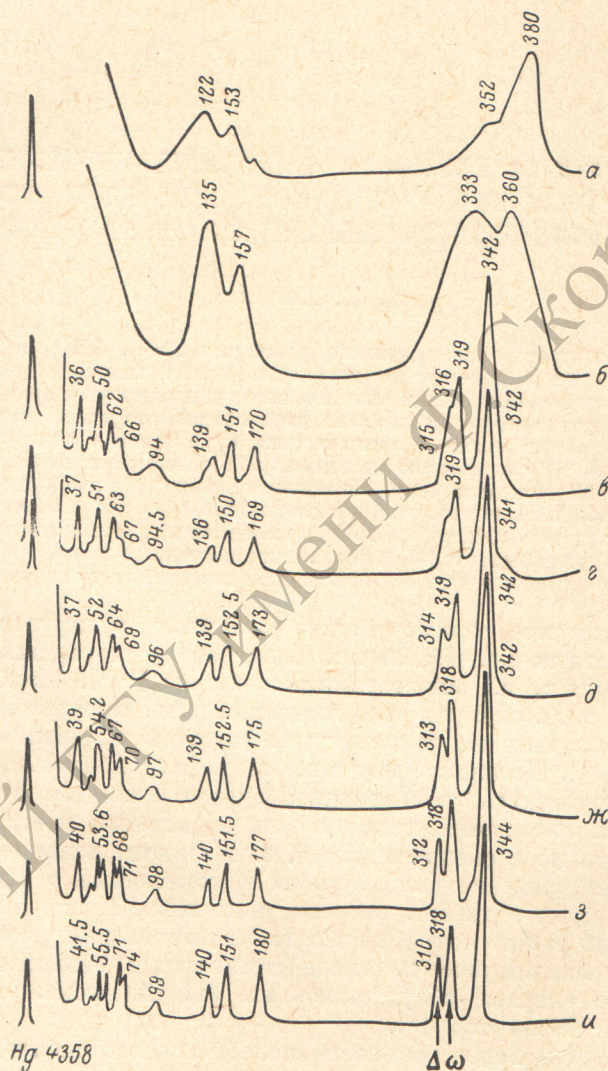


Рис. 1. Температурно-фазовое изменение спектра КР треххлористой сурьмы.

a — газ, $б$ — жидкость; кристалл, $T^\circ\text{C}$: $в$ — $+50$, $г$ — 0 , $д$ — -50 , $ж$ — -100 , $з$ — -150 , $и$ — -196 .

— 50°C наблюдается расщепление частот полносимметричных колебаний 517 см^{-1} , рис. 2) по сравнению со спектром молекулы SbCl_3 (рис. 1) связано с образованием различных димеров, а именно, треххлористый фосфор образует, по-видимому, этаноподобный димер, треххлористая же сурьма образует димер, связь в котором реализуется через взаимодействие атома сурьмы одной молекулы с атомом хлора другой.

Не вдаваясь в конкретный механизм межмолекулярного взаимодействия, рассмотренное выше температурно-фазовое изменение спектров КР изучаемых молекул можно представить себе следующим образом. Межмолекулярное взаимодействие прежде всего изменяет внутримолекулярные

(кинематические и динамические) параметры исследуемых молекул, которые в свою очередь и приводят к изменению спектра внутримолекулярных колебаний.

При изучении внутримолекулярного поля многоатомных молекул и определении силовых постоянных по экспериментальным частотам не всегда делают различия между частотами молекул в разных фазовых состояниях (в особенности газ—жидкость). Это приводит к стиранию грани между силовым полем изолированной молекулы и ее полем, возмущенным межмолекулярным взаимодействием. Такой подход в какой-то степени

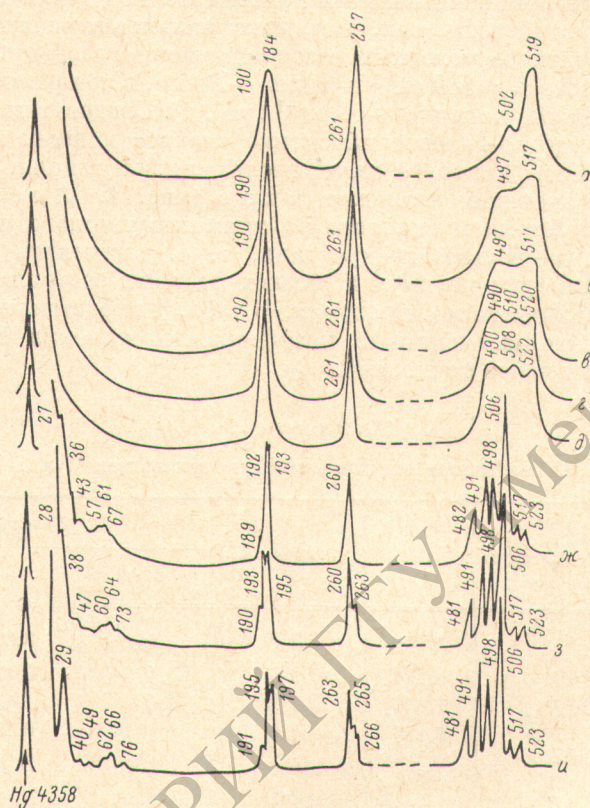


Рис. 2. Температурно-фазовое изменение спектра КР трихлористого фосфора.

a — газ; жидкость, $T^{\circ}C$: b — +50, c — 0, d — -50, e — -90; кристаллы, $T^{\circ}C$: $ж$ — -100, $з$ — -150, $и$ — -196.

оправдан, если решаются вопросы, связанные с интерпретацией неизвестного спектра молекул, где точность расчета $10-20\text{ см}^{-1}$ является вполне удовлетворительной. При изучении же межмолекулярного взаимодействия учет сложного влияния межмолекулярного поля на колебательный спектр можно произвести, введя понятия эффективных кинематических и динамических параметров молекул в условиях межмолекулярного окружения. Эффективные кинематические параметры многоатомных молекул могут быть непосредственно взяты из электронографических и рентгеноструктурных данных. Эффективные же силовые коэффициенты можно вычислить по спектру молекул в разных фазовых состояниях, а также при различных температурах в пределах одной фазы. При этом информация о межмолекулярном взаимодействии поступает через изменения эффективных кинематических и динамических параметров многоатомных молекул и, следовательно, существенное значение приобретает точность определения эффективных динамических коэффициентов молекул по их экспериментальным частотам. Иначе говоря, точность вычисления

частот по найденным эффективным силовым коэффициентам должна быть по крайней мере равна экспериментальной точности ($1-2 \text{ см}^{-1}$) определения частот по колебательным спектрам.

Детальный расчетно-теоретический анализ чувствительности нормальных колебаний рассматриваемых молекул к их внутримолекулярным параметрам [7], а также электронографические [8] и рентгеноструктурные данные [9, 10] этих молекул позволяют оценить вклад в изменение спектра, обусловленный изменением кинематических и динамических параметров молекул при переходе их в конденсированное состояние. Вклад, обусловленный изменением кинематических параметров под действием межмолекулярного взаимодействия, мал. Так, максимальное смещение, вызванное изменением валентного угла при фазовом переходе газ—кристалл SbCl_3 , относится к частоте $\omega_1 = 380 \text{ см}^{-1}$ и равно $\sim 7 \text{ см}^{-1}$, в то время как экспериментальное смещение порядка $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Следовательно, основной вклад в температурно-фазовое изменение спектра данных молекул обусловлен изменением силового внутримолекулярного поля.

Полученные экспериментальные данные (рис. 1, 2) позволяют наблюдать за изменением силового внутримолекулярного поля молекул при переходе газ—жидкость—кристалл, т. е. вычислить эффективные силовые коэффициенты молекул в разных фазовых состояниях, а в кристалле и при различных температурах. В табл. 1 представлены вычисленные нами эффективные силовые коэффициенты молекул SbCl_3 , SbBr_3 , PCl_3 с указанной выше точностью.

Т а б л и ц а 1
Эффективные силовые коэффициенты молекул

Вещество	K_i (10^8 см^{-1})	Газ	Жидкость	Кристалл		
				+50° C	—100° C	—196° C
SbCl_3	K_i	3.290	2.939	2.642	2.619	2.600
	H_i^j	0.296	0.267	0.176	0.184	0.189
	K_{ij}	1.046	1.205	1.460	1.498	1.537
	ν_{ij}^m	0.176	0.136	0.104	0.137	0.171
SbBr_3	K_i	—	2.410	2.231	2.222	2.211
	H_i^j	—	0.171	0.145	0.146	0.148
	K_{ij}	—	1.188	1.318	1.338	1.346
	ν_{ij}^m	—	0.060	0.067	0.078	0.085
PCl_3	K_i	3.563	3.477	—	—	—
	H_i^j	0.791	0.291	—	—	—
	K_{ij}	1.676	1.760	—	—	—
	ν_{ij}^m	0.279	0.277	—	—	—

Поскольку задача вычисления всех силовых коэффициентов молекул кристалла по экспериментальным данным является неоднозначной, то вычисления силовых коэффициентов кристалла производились в предположении сохранения симметрии C_{3v} . Такое допущение является вполне обоснованным в силу малого изменения спектра при варьировании кинематических параметров данных молекул. Кроме того, было сделано пренебрежение силовыми коэффициентами A_i^{im} и A_i^{nm} , так как они на порядок ниже, чем другие силовые коэффициенты.

Указанное приближение является вполне допустимым для выявления основной закономерности в изменении силового внутримолекулярного поля при переходе молекул в конденсированное состояние, т. е. под действием межмолекулярного поля. Как следует из табл. 1, эта закономерность сводится к следующему.

1. Силовой коэффициент K_i , ответственный за изменение длины связи, уменьшается (наблюдается ослабление валентной связи при возрастании межмолекулярного взаимодействия).

2. Силовой коэффициент K_{ij} , ответственный за изменение валентного угла, возрастает.

Последнее обстоятельство связано не только с возрастанием межмолекулярного взаимодействия, что приводит к уменьшению валентного угла. Здесь, по-видимому, следует учитывать уменьшение центробежного эффекта при переходе молекул в конденсированное состояние, которое также сопровождается уменьшением валентного угла и, следовательно, возрастанием эффективного коэффициента K_{ij} .

Поскольку ослабление внутримолекулярной связи (K_i) происходит за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия, то естественно

Таблица 2
Отнесение малых частот SbBr_3
к главным осям инерции

$I \cdot 10^{40}, \text{г} \cdot \text{см}^2$	$\nu, \text{см}^{-1};$ —150 С; эксп.	$\nu, \text{см}^{-1};$ выч.
$I_z = 1822$	26	31
$I_x = 1095$	34	36
	38	37
$I_y = 1146$	41	46
		48

ожидать корреляцию между изменением эффективного силового коэффициента K_i и изменением межмолекулярного квазиупругого коэффициента f_i . Вычислить изменение квазиупругого коэффициента f_i в кристалле можно из температурного изменения спектра малых частот при наличии отнесения их к соответствующим моментам инерции молекул. Отнесение спектра малых частот для молекулы SbCl_3 нами было сделано раньше [11]. Трехбромистая же сурьма в природе встречается в виде двух модификаций (α и β). β -модификация изоморфна с треххлористой сурьмой, как об этом свидетельствуют данные ЯКР [12], а также рентгеноструктурные данные [9, 10]. Температурное движение малых частот SbBr_3 очень напоминает температурную зависимость малых частот SbCl_3 (рис. 1). По-видимому, мы имеем дело с β -модификацией SbBr_3 . Об этом свидетельствует и сделанный нами расчет частот межмолекулярного спектра (табл. 2) и отнесение их к соответствующим моментам инерции молекулы SbBr_3 на основании изоморфности кристалла со SbCl_3 по методу [13].

Отнесение частот ν_i межмолекулярного спектра SbCl_3 [11] и SbBr_3 (табл. 2) к соответствующим моментам инерции молекул I_i позволяет вычислить средний квазиупругий коэффициент межмолекулярного взаимодействия по формуле

$$f_{\text{ср.}} = \frac{4\pi^2 c^2 \sum I_i \nu_i^2}{i}$$

и, следовательно, сопоставить его с ослаблением эффективного силового коэффициента K_i кристалла при понижении температуры. На рис. 3 представлены графики зависимости величины ослабления связи (уменьшение эффективного силового коэффициента K_i) по отношению к жидкости ($\Delta K_i = K_i^{\text{жид.}} - K_i^{\text{крист.}}$) от среднего квазиупругого коэффициента ($f_{\text{ср.}}$) межмолекулярного взаимодействия при понижении температуры кристалла, включая температуру жидкого азота.

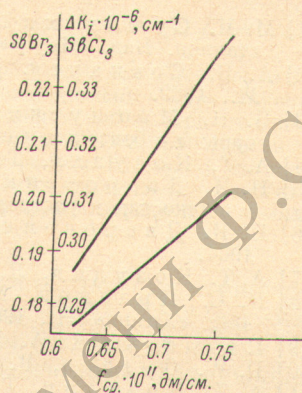


Рис. 3. Температурная корреляция ослабления внутримолекулярной связи со средним квазиупругим коэффициентом межмолекулярного взаимодействия кристаллов.

SbCl_3 — верхняя кривая,
 SbBr_3 — нижняя.

Таким образом, вычисление эффективных силовых коэффициентов по экспериментальным данным спектров КР молекул в разных фазовых состояниях, а также при различных температурах в пределах одной фазы позволяет выявить некоторые новые закономерности проявления межмолекулярного взаимодействия в спектре частот внутримолекулярных колебаний. Больше того, эффективные силовые коэффициенты позволяют указать на некоторые пути улучшения самой методики вычисления силовых коэффициентов, которая, как известно [14], еще далека от совершенства.

В заключение автор глубоко благодарит А. В. Сечкарева, в лаборатории которого были получены экспериментальные данные, за обсуждение результатов и его сотрудника Г. И. Баранова за помощь в работе.

Литература

- [1] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1965.
- [2] А. В. Сечкарев. Спектроскопия, методы и приложения. Изд. «Наука», М., 1969.
- [3] Б. Н. Меншуткин. Двойные системы треххлористой и трехбромистой сурьмы с бензолом и его замещенными производными. СПб., 1912.
- [4] А. Т. Козулин. Тезисы VII Сибирского совещ. по спектр. Кемерово, 1969.
- [5] Н. И. Дворовенко, А. В. Сечкарев. Оптические исследования в жидкостях и растворах. Изд. «Наука», УзССР, Ташкент, 1965.
- [6] Н. И. Дворовенко, А. В. Сечкарев. Изв. вузов, физика, № 4, 6, 1964.
- [7] А. Т. Козулин, Л. В. Бриюлина. Опт. и спектр., 28, 248, 1970.
- [8] К. С. Краснов. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Изд. «Химия», Л., 1968.
- [9] I. Lindqvist, A. Niggli. J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 345, 1956.
- [10] D. W. Gushen, R. Huime. J. Chem. Soc., 2218, 4162, 1964.
- [11] А. Т. Козулин, Г. И. Баранов. Изв. вузов, физика, № 1, 85, 1970.
- [12] В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях. Изд. «Наука», 231, 1967.
- [13] Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов. ЖЭТФ, 22, 579, 1952.
- [14] Л. А. Грибов, Е. М. Попов. Успехи химии, № 3, 1966.

Поступило в Редакцию 15 марта 1971 г.