

МЕТОД ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИН ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ ВИДА ЭХ₃

К.Ф. ХАЛИТОВ

Казанский государственный энергетический университет

На основе экспериментальных данных для соединений вида ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I) получены количественные соотношения между потенциалами ионизации и дипольными моментами. Введенный в работе параметр асимметрии J, характеризующий относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Э³⁺, позволил описать изменения величин как дипольных моментов центральных ионов (μ_{Э3+}), так и констант квадрупольного взаимодействия e²Qq соединений ЭHg₃. Проведены расчеты величин изменений дипольных моментов молекул в возбужденных состояниях и интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах для симметричных колебаний молекул ЭHg₃.

Ключевые слова: потенциалы ионизации, электронные пары, дипольные моменты, частоты колебаний, основное и возбужденное состояния, интенсивности полос поглощения.

Интерес к работам в области теплообмена излучением сохраняется многие годы. Спектральные коэффициенты поглощения могут, в принципе, быть определены с помощью квантовой механики. Однако даже для простейших молекул типа ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=F) расчеты дают более чем в два раза отличающиеся значения [1,2,3]. Известно, что многие модельные представления на основании эмпирических корреляций позволяют описывать закономерности и использовать их для прогнозирования физических и химических свойств при исследовании соединений в родственных рядах молекул [4,5]. Поэтому поиск моделей и методов оценки параметров излучения и поглощения является актуальным.

В работах [6, 7, 8] нами на основе экспериментальных данных для соединений вида ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I, CH₃, C₆H₅, SiH₃) показано, что между величинами первых потенциалов ионизации, валентными углами и дипольными моментами наблюдаются закономерные зависимости. Так между экспериментальными дипольными моментами (ДМ) и величинами разности ($\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$) первых потенциалов ионизации (ПИ) атомов (E_i^{\ominus}) и молекул (E_H^{\ominus}), для соединений вида ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I) наблюдаются экспоненциальные функциональные зависимости вида

$$Y = Y_0 + Z \exp[-(B\Delta E)]. \quad (1)$$

Для ряда NF₃, PF₃, AsF₃, SbF₃

$$\mu_{\text{мол.}} = -0,304 + 0,342 \exp(-0,703 \cdot \Delta E), \quad (2)$$

для ряда NCl₃, PCl₃, AsCl₃ и SbCl₃

$$\mu_{\text{мол.}} = -0,535 + 1,324 \exp(-0,585 \cdot \Delta E). \quad (3)$$

Показано [7, 8], что молекулярные дипольные моменты можно разложить на дипольные моменты ионов отдельных атомов, которые, закономерно изменяясь, переносятся в рядах молекул ЭХ₃. Так ДМ ионов центрального атома Э (N, P, As, Sb) описываются зависимостями

$$\mu_{\text{Э}^{3-}} = \mu_{\text{Э}^{3-}}^0 \exp[-(\Delta E \cdot B)], \quad (4)$$

где $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ – ДМ иона Э³⁻ в молекуле с четырьмя парами электронов на валентной оболочке; $\mu_{\text{Э}^{3-}}^0$ – ДМ иона Э³⁻ при $\Delta E=0$.

В работе [8], на основе полученных функциональных зависимостей типа (4), для молекул ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl) рассчитаны величины изменения ДМ молекул в колебательно-возбужденных состояниях:

$$\Delta\mu = -B \cdot Z \exp[-(B \cdot \Delta E)] \cdot (h\nu). \quad (5)$$

Для ряда NF₃, PF₃, AsF₃ и SbF₃

$$\Delta\mu = -0,240 \exp[-(0,703 \cdot \Delta E)] \cdot (h\nu), \quad (6)$$

для ряда NCl₃, PCl₃, AsCl₃ и SbCl₃

$$\Delta\mu = -0,775 \exp[-(0,585 \cdot \Delta E)] \cdot (h\nu). \quad (7)$$

В [8], ввиду отсутствия экспериментальных ДМ в газовой фазе для рядов ЭХ₃ (X= Br, I), корреляция между экспериментальными дипольными моментами и ΔE , а также вывод уравнений типа (1) и (4) не проводились. С целью дальнейшего развития метода оценки интенсивностей и коэффициентов поглощения исследованы соединения ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=Br, I). Для вывода функций типа (5–7) и расчета величин $\Delta\mu$ для этих соединений необходимо знание формул вида (4) [8].

Зависимость величины ΔE от угла α для ЭНlg₃ определяется уравнением [1, 8] $\Delta E = -a + b\alpha$ (8).

При $\alpha = 109,6^0$ $\Delta E = +5,89$ эВ и, согласно формуле (4), $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$ [8]. Т.е. наблюдается шаровая симметрия валентной оболочки иона Э³⁻ и согласуется с предсказанием теории отталкивания электронных пар валентной оболочки [9,10].

Согласно данным [6,7,8] для ряда ЭНlg₃, для любого Э (N, P, As, Sb) уменьшение электроотрицательности заместителей X в ряду F, Cl, Br, I приводит к увеличению угла α . При дальнейшем уменьшении влияния X на атом Э в молекулах ЭХ₃ угол α достигает значения $109,5^0$ и, соответственно, достигается полная симметрия распределения четырех ЭП валентной оболочки относительно положительного ядра иона Э³⁻ в молекуле с ДМ $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$. Знание $\Delta E = 5,89$ эВ при $\alpha = 109,5^0$ позволяет

оценить значение ПИ электрона $E_n^{\text{Э}}$ для всех ионов Э³⁻ (Э = N; P; As; Sb) в молекулах ЭХ₃ с соответствующими ($\mu_{\text{Э}^{3-}}$). Из определения $\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_n^{\text{Э}}$ получим

$E_n^{\text{Э}}(109,5^0) = E_i^{\text{Э}} - \Delta E$. Например, для ионов N³⁻; P³⁻; As³⁻; Sb³⁻ при $109,5^0$ получим $E_n^{\text{N}}(109,5^0) = 8,64$ эВ, $E_n^{\text{P}}(109,5^0) = 4,59$ эВ, $E_n^{\text{As}}(109,5^0) = 3,92$ эВ, $E_n^{\text{Sb}}(109,5^0) = 2,75$ эВ. Т.к. для каждого фиксированного атома Э в молекулах ЭХ₃ при

варьировании $X E_i^3$ – постоянная величина и при этом изменяется E_H^3 , то в качестве меры отклонения распределения четырех ЭП валентной оболочки от шаровой симметрии (J) для соответствующих ($\mu_{\text{Э}^3}$) можно использовать отношение ПИ электрона НЭП иона Э^{3-} $E_H^3(109,5^0)$ к ПИ молекулы E_H^3 , т.е. величину $J = E_H^3(109,5^0)/E_H^3$. Величины E_H^3 [1], J и $\mu_{\text{Э}^3}$ [2,3] приведены в табл.1. В табл.1 приведены величины J – меры отклонения от шаровой симметрии и значения $\mu_{\text{Э}^3}$ для 8 соединений (NF_3 , NCl_3 , PF_3 , PCl_3 , AsF_3 , AsCl_3 , SbF_3 , SbCl_3), полученные из анализа результатов корреляций экспериментальных данных [7, 8]. Между этими параметрами, характеризующими величину асимметрии четырех ЭП на валентной оболочке относительно ядра, будет наблюдаться зависимость

$$\mu_{\text{Э}^3} = 27,7 \cdot \exp(-7,17 \cdot J) - 0,027. \quad (9)$$

Таблица 1

Первые ПИ молекул E_H^3 , эВ, и величины параметров асимметрии J и $\mu_{\text{Э}^3}$.

	E_H^3	$E_H^3(109,5^0)$	J	$(\mu_{\text{Э}^3}), \text{Д}$
NF_3	12,97	8,64	0,666	0,12
NCl_3	10,69	8,64	0,808	0,14
PF_3	12,28	4,59	0,374	1,231
PCl_3	10,52	4,59	0,436	1,355
PBr_3	9,96	4,59	0,461	0,989*
PI_3	9,15	4,59	0,502	0,730*
AsF_3	13,00	3,92	0,302	3,23
AsCl_3	10,85	3,92	0,361	2,433
AsBr_3	10,21	3,92	0,384	1,738*
AsJ_3	9,11	3,92	0,430	1,242*
SbF_3	12,66	2,75	0,21	5,747
SbCl_3	10,73	2,75	0,256	4,497
SbBr_3	10,04	2,75	0,274	3,857*
SbJ_3	9,06	2,75	0,304	3,105*

Примечание. * Значения, рассчитанные по формуле (9)

Способность величины J характеризовать симметрию расположения электронных пар валентной оболочки иона Э^{3-} в молекуле подтверждает и наблюдаемые корреляции с константами квадрупольных взаимодействий этих соединений $e^2 Qq$ [11] (формула 10, рисунок), величины которых связаны с симметрией электронов валентной оболочки [4,11]:

$$e^2 Qq = 2927,156 \cdot \exp(-8,059 \cdot J). \quad (10)$$

Используя функцию (9), при известных J можно рассчитать значения $\mu_{\text{Э}^3}$ для Br – и I производных ЭX_3 ($\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) и определить для них функции типа (4): для ряда $\text{PBr}_3, \text{AsBr}_3, \text{SbBr}_3$

$$\mu_{\text{Э}^3} = 1,391 \cdot \exp[-0,706 \cdot \Delta E], \quad (11)$$

для ряда $\text{PI}_3, \text{AsI}_3, \text{SbI}_3$

$$\mu_{\ominus 3} = 2,204 \cdot \exp[-0,830 \cdot \Delta E]. \quad (12)$$

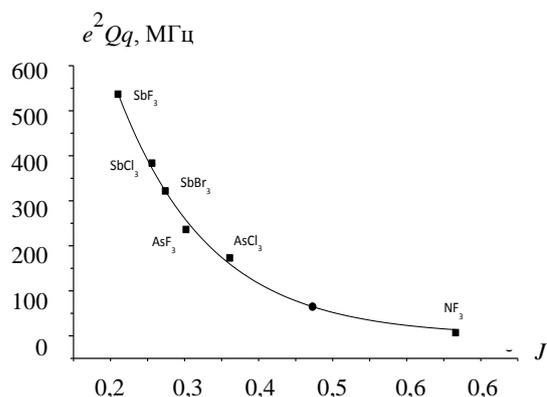


Рис. Зависимость констант квадрупольных взаимодействий $e^2 Qq$, МГц, от J

Аналогично [8], из уравнений (11,12) путем дифференцирования получим уравнения для оценки величин изменения ДМ при колебательном возбуждении типа (5–7): для ряда NBr_3 , PBr_3 , AsBr_3 , SbBr_3

$$\Delta\mu = -0,982 \exp[-(0,706 \cdot \Delta E)] \cdot (h\nu); \quad (13)$$

для ряда NI_3 , PI_3 , AsI_3 , SbI_3

$$\Delta\mu = -1,829 \exp[-(0,830 \cdot \Delta E)] \cdot (h\nu). \quad (14)$$

Значения волновых чисел [12] и рассчитанные значения $\Delta\mu$ для всех соединений ЭNI_3 приведены в табл.2.

Таблица 2

Значения изменения дипольного момента $\Delta\mu_i$ при колебательном возбуждении для ν_s и δ_s соединений ЭF_3 , ЭCl_3 , ЭBr_3 , ЭI_3

	ν_s, cm^{-1}	δ_s, cm^{-1}	$\Delta\mu_1, \text{Д} (\nu_s)$	$\Delta\mu_2, \text{Д} (\delta_s)$
NF_3	1032	647	0,010	0,006
PF_3	893	487	0,095	0,051
AsF_3	739	337	0,208	0,095
SbF_3	654	259	0,328	0,130
NCl_3	540,5	349	0,006	0,004
PCl_3	515	258,3	0,051	0,025
AsCl_3	418	192	0,074	0,034
SbCl_3	380,7	150,8	0,124	0,050
PBr_3	390	159,9	0,033	0,014
AsBr_3	289,7	125,4	0,047	0,020
SbBr_3	257	101	0,084	0,033
PI_3	301	111	0,023	0,008
AsI_3	202	89,6	0,026	0,011
SbI_3	186,5	74	0,060	0,024

Значения $\Delta\mu$ (табл.2) позволяют аналогично [8], используя формулу

$$A = \frac{8\pi^3 N \nu}{3hc} \langle \mu_{\nu, \nu} \rangle^2, \quad (15)$$

рассчитать величины абсолютных интенсивностей в ИК-спектрах для симметричных валентных ν_s и деформационных δ_s колебаний всех соединений ЭF_3 , ЭCl_3 , ЭBr_3 , ЭI_3 . В формуле (15) ν – частота колебания (см^{-1}); N – число Авогадро; h – постоянная Планка; $\langle \mu_{\nu, \nu} \rangle$ – матричные элементы дипольного момента молекулы, задаваемые соответствующими наборами колебательных квантовых чисел.

В табл. 3 приведены значения A_1 и A_2 , рассчитанные по формуле (15), соответственно для ν_s и δ_s колебаний. При расчетах значений A по формуле (15) отдельные параметры использовались в единицах: $1\text{Д} = 3,34 \cdot 10^{-20} \text{Кул} \cdot \text{А}$; $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{Дж} \cdot \text{сек}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{м/сек}$; $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}$.

Таблица 3

Значения рассчитанных интенсивностей A_1, A_2 полос ν_s и δ_s соединений ЭF_3 и ЭCl_3

	$A_1 \left[\frac{\text{км}}{\text{моль}} \right]$	$A_2 \left[\frac{\text{км}}{\text{моль}} \right]$
NF_3	0,34	0,072
PF_3	24,69	3,925
AsF_3	99,03	9,425
SbF_3	218,21	13,56
NCl_3	0,05	0,017
PCl_3	4,11	0,500
AsCl_3	7,05	0,688
SbCl_3	18,05	1,170
PBr_3	1,316	0,092
AsBr_3	1,983	0,155
SbBr_3	5,620	0,341
PI_3	0,493	0,022
AsI_3	0,423	0,034
SbI_3	2,081	0,132

Из табл.3 следует, что во всех рядах ЭX_3 при переходе N, P, As, Sb значения A_1 и A_2 увеличиваются. Для валентных колебаний величина интенсивности выше. Замена X в ряду F, Cl, Br, I при постоянном Э приводит к уменьшению интенсивностей. Аналогичная картина наблюдается в рядах молекул элементов IV и VII групп периодической системы [8]. Согласно квантово-химическим расчетам при переходе от F к Cl в соединениях ЭX_3 (Э=As, Sb) также наблюдается уменьшение интенсивностей [13].

Сопоставление с экспериментально определенными значениями интенсивностей, измеренными в газовой фазе для соединений NF_3 [14, 15], PF_3 [16], AsF_3 [17], указывает на удовлетворительное согласие [8]. Например, для AsF_3 [17] наблюдается хорошее совпадение с экспериментальными значениями: для δ_s $A = 8,66$, для ν_s $A = 90,7 \text{ км/моль}$.

Таким образом, на основе экспериментальных данных получены зависимости между потенциалами ионизации и дипольными моментами молекул вида ЭX_3 .

Выявленные закономерные изменения ДМ отдельных фрагментов молекул ЭХ₃ при варьировании атомов Э и Х позволили количественно оценить влияние заместителей Х на электронное строение центрального атома Э. Введенный в работе параметр асимметрии *J*, характеризующий относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Э³⁺ под влиянием заместителей Х, позволил описать изменения величин как дипольных моментов центральных ионов (μ_{Э3-}), так и констант квадрупольного взаимодействия *e*²*Qq* соединений ЭHg₃.

Предложенный в работе метод позволяет оценить величины изменения дипольного момента Δμ и интенсивностей *A* в ИК-спектрах. Значения Δμ широко используются для оценки величин универсальных межмолекулярных взаимодействий [18]. Значения *A* могут быть использованы для аналитических целей [4], а также при расчете энергий теплового излучения [19].

Summary

*On the basis of experimental data for the species ЭХ₃ compounds (Э=N, P, As, Sb; X =F, Cl, Br, I) it is obtained the quantitative relation between the ionization potentials and dipole moments. Introduced in the asymmetry parameter *J*, which characterizes the relative size of the displacement of the ion Э³⁺ valence shell electrons, allowed to describe the change in value as the dipole moments of the central ions (μ_{Э3-}) and quadrupole coupling constants *e*²*Qq* ЭHg₃ compounds. The calculations of the changes of the dipole moments of molecules in excited states and intensities of the absorption bands in the IR-spectra for symmetric vibrations of molecules ЭHg₃ were made.*

Keywords: *potentials of ionization, the pairs of the electrons, dipoles moments, the oscillations frequency, the ground and the excited states, intensities of the absorption bands.*

Литература

1. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Изд-во Наука, 1989. 104 с.
2. Berckmans D., Figeys H.P., Geerlings P. // Journal of Molecular Structure. 1987. Vol.149. P. 243.
3. Schwerdtfeger P., Boyd P.D.W., Fischer T., Hunt P., Liddell M. // Journal Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116.No.21. P. 9620-9633.
4. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во Мир, 2003. 684 с.
5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2012. 519 с.
6. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. О закономерностях изменений валентных углов и потенциалов ионизации в рядах молекул вида ЭХ₃ и ЭХ₂ // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 95. С. 184–203. <http://ej.kubagro.ru/2014/01/pdf/56.pdf>.
7. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. О поляризационных эффектах в рядах молекул вида ЭХ₃ // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 99. С. 137–148. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>.
8. Халитов К.Ф., Новиков В.Ф., Халитов Ф.Г. // Журнал общей химии. 2016. Т.86. Вып.10. С.1640–1646.
9. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Изд-во Мир, 1975. 278 с. [Molecular geometry, R.J.Gillespie, Vannostrandreinhold company London, New York-Cincinnati-Toronto-Velbourne, 1972, 280 pp.

10. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Изд-во Мир, 1985. 280 с. [Inorganic Stereochemistry, David L. Kepert, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982, 279 pp.
11. Семин Г.К., Бабушкина Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
12. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А., и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Изд-во Химия, 1979. 448 с.
13. Robertson G., Mc Naughton D. // Journal .Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107.No.5. P. 642-650.
14. Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. Колебательные спектры в неорганической химии. М: Наука, 1971. С.101.
15. Schatz P.N., Levin I.W. // Journal of Chemical Physics. 1958, Vol.29, №3, P.475.
16. Levin I.W., Adams O.W. // Journal of Molecular Spectroscopy. 1971, Vol.39, P.380.
17. Brieux De Mandirola O. // Journal of Molecular Structure. 1969, Vol.3, P.465.
18. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий: Процессы сольватации и комплексообразования. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2005. 500с.
19. Vera P.P., Francisco J.S., Lee T.J. // Journal .Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113.No.45.P. 12694-12699.

Поступила в редакцию

19 октября 2016

г.

Халитов Карим Фаритович – старший преподаватель кафедры «Промышленная теплоэнергетика» (ПТЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел.: 8(917)224-17-77. E-mail: karimkhalitov82@rambler.ru.