

КОНСТАНТЫ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭХ₃

К.Ф. Халитов, В.Ф. Новиков

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

karimkhalitov82@rambler.ru

Резюме: Для рядов молекул вида ЭХ₃ (Э = N, As, Sb; X = F, Cl, Br, J) получены количественные соотношения между величинами констант квадрупольного взаимодействия e^2Qq и параметрами J и $\mu_{\text{Э}^{3-}}$, характеризующими относительную величину пространственного перераспределения валентных электронов ионов Э³⁻ при варьировании Э и X. Различие наблюдаемых зависимостей e^2Qq от дипольных моментов ионов $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ для молекул в газовой и твердой фазах объясняются влиянием поля кристаллической решетки. Исследованы зависимости значений ЯКР частоты от дипольных моментов ионов $\mu_{\text{Э}^{3-}}$.

Ключевые слова: Потенциалы ионизации, электронные пары, дипольные моменты, константы квадрупольных взаимодействий, электроны валентной оболочки иона Э³⁻, ЯКР частоты.

DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20-1-2-122-127

QUADRUPOLE COUPLING CONSTANT AND ELECTRONIC STRUCTURE OF COMPOUNDS ЭХ₃

K.F. Khalitov, V.F. Novikov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

karimkhalitov82@rambler.ru

Abstract: For the series of molecules type ЭХ₃ (Э = N, As, Sb; X = F, Cl, Br, J) obtained quantitative relations between the values of the quadrupole coupling constants e^2Qq and parameters J and $\mu_{\text{Э}^{3-}}$, characterizing the relative magnitude of the spatial redistribution of the valence electrons of ions Э³⁻ at varying Э and X. The difference observed dependences e^2Qq off the dipole moments of the ions $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ to the molecules in the gas and solid phases explained due to the influence of the crystal lattice field. Explored the dependence values of the NQR frequencies ν off the dipole moments of the ions Э³⁻.

Keywords: ionization potential, electron pair, dipole moment, quadrupole coupling constant, NQR frequencies

В работах [1–4] для соединений вида ЭX_3 ($\text{Э} = \text{N, P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{FCl, Br, I}$) получены данные о закономерном влиянии замещения Э и X на электронное строение молекул в основном и возбужденном состояниях. При этом для параметров молекул в основном состоянии наблюдаются зависимости между потенциалами ионизации (ПИ) неподеленных электронных пар (НЭП) ионов Э^{3-} , дипольными моментами (ДМ) и валентными углами α . Показано, что для молекул в возбужденных состояниях зависимости между величинами дипольных моментов, интенсивностями и частотами ν в колебательных спектрах описываются экспоненциальными функциями [2–4]. Там же определены и рассчитаны значения параметров асимметрии распределения электронов J и дипольных моментов ионов ($\mu_{\text{Э}^{3-}}$), описывающие относительную величину пространственного смещения и отклонения от шаровой симметрии электронов валентной оболочки иона Э^{3-} различных молекул ЭX_3 [4]. Эти величины могут быть использованы для учета влияния неоднородного электрического поля, образуемого электронами валентной оболочки при отклонении от правильного тетраэдра, на ядре Э . Взаимодействие ядерного электрического квадрупольного момента eQ с градиентом поля электронов eq определяет энергию, равную величине константы квадрупольного взаимодействия e^2Qq , которая зависит как от влияния природы заместителей X в молекулах ЭX_3 , так и от центрального атома Э (табл.) [5–11].

В данной работе проведен поиск взаимосвязи между величинами $\mu_{\text{Э}^{3-}}$, J с константами квадрупольного взаимодействия e^2Qq на примере соединений вида ЭX_3 , содержащих элементы пятой группы Периодической системы. Величина e^2Qq экспериментально измеряется рядом физических методов в различных фазовых состояниях [5–9]. Например, метод микроволновой спектроскопии (МВС) исследует молекулы в газовом состоянии. В методе ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) исследуются кристаллические образцы, и поэтому величины градиента электрического поля eq и, соответственно, константы квадрупольного взаимодействия e^2Qq и величины частот ЯКР спектров ν определяются не только пространственным распределением электронов вокруг ядра, но и влиянием поля кристаллической решетки [5–9].

Таблица

Величины рассчитанных и экспериментальных параметров молекул ЭX_3

Соединения ЭX_3	J	($\mu_{\text{Э}^{3-}}$), Д	e^2Qq , МГц крист.	e^2Qq , МГц газ	ЯКР ν , МГц
NF_3	0,666	0,12	–	7,07(г)	–
NCl_3	0,808	0,14	–	7,86*	–
PF_3	0,374	1,231	–	–	–
PCl_3	0,436	1,355	–	–	–
PBr_3	0,461	0,989	–	–	–
PI_3	0,502	0,730	–	–	–
AsF_3	0,302	3,23	–	236,2(г)	–
AsCl_3	0,361	2,433	–	173(г)	78,950
AsBr_3	0,384	1,738	–	127,333*	63,569
AsJ_3	0,430	1,242	–	88,595*	29,338
SbF_3	0,21	5,747	536,7	418,87*	80,66
SbCl_3	0,256	4,497	383,96	327,29*	59,724
SbBr_3	0,274	3,857	321,93	268,68*	50,273
SbJ_3			84,7		12,7
$\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{S}_8$	0,304	3,105	251,8	225,09*	37,77

Примечание: *) значения рассчитанные по формуле (2); г) – экспериментальное значение в газовой фазе [6; 12]

В таблице приведены экспериментальные значения e^2Qq [6; 12] и рассчитанные в работах [2–4] величины J и $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ для соединений ЭХ₃, между которыми наблюдается зависимость

$$\mu_{\text{Э}^{3-}} = 27,7 \cdot \exp(7,17 \cdot J) \cdot 0,027, \quad (1)$$

Величины $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ и J ионов Э³⁺ получены для газовой фазы [2–4]. Константы квадрупольных взаимодействий e^2Qq , рассчитанные из данных микроволновой спектроскопии, также получены для газовой фазы [6].

Согласно теории для соединений в газовой фазе [5–9] при электронном окружении, обладающем сферической симметрией, то есть при $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$ и $J = 1$, можно ожидать близкие к нулю значения e^2Qq . На рис. 1 показана зависимость e^2Qq (на ядрах N, As) от $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ для NF₃, AsCl₃, AsF₃, полученная методом МВС, – прямая 1, описываемая формулой

$$e^2Qq = -2,399 + 73,264 \mu_{\text{Э}^{3-}}, \quad (2)$$

$$r = 1,0; S_0 = \pm 3,349.$$

Из уравнения (2) следует, что при $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$ $e^2Qq = -2,399$ МГц, то есть ожидаемое близкое к нулю значение. Для кристаллических образцов SbF₃, SbCl₃, SbBr₃, SbI₃·3S₈ между e^2Qq (на ядрах ¹²¹Sb) и $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ наблюдается прямая (рис. 1, прямая 2), описываемая формулой

$$e^2Qq = -76,500 + 105,573 \mu_{\text{Э}^{3-}}, \quad (3)$$

$$r = 0,996; S_0 = \pm 12,725.$$

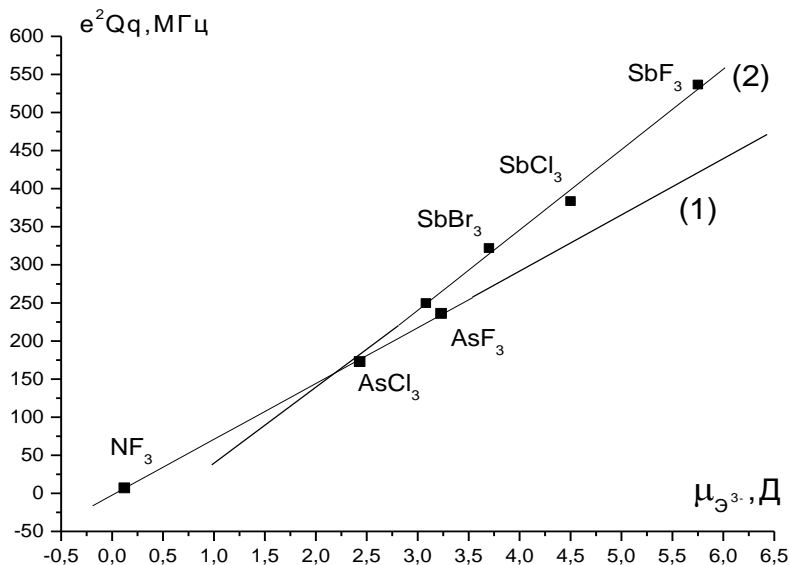


Рис. 1. Сравнение величин e^2Qq и $\mu_{\text{Э}^{3-}}$: прямая 1 – e^2Qq газовая фаза; прямая 2 – e^2Qq кристаллическая фаза

Известно, что при кристаллизации производная сурьмы SbI₃ переходит из тетраэдрического строения в тригонально-бипирамидальную [6; 7; 13]. При этом симметрия расположения электронов валентной оболочки вокруг сурьмы увеличивается. Это резко

понижает величину градиента напряженности поля электронов. Переход из тетраэдрического в тригонально-бипирамидальную структуру происходит за счет межмолекулярных взаимодействий молекул SbI_3 [7; 13]. В веществе $SbI_3 \cdot 3S_8$ между SbI_3 и $3S_8$ нет валентных связей. Поэтому молекулы $3S_8$ блокируют межмолекулярные взаимодействия между молекулами SbI_3 . Действительно величина $e^2Qq = 251,8$ МГц для $SbI_3 \cdot 3S_8$, а для чистого SbI_3 $e^2Qq = 84,7$ МГц. Поэтому при корреляции использовалась величина $e^2Qq = 251,8$ МГц для $SbI_3 \cdot 3S_8$ [6; 12].

Отличие зависимостей значений e^2Qq в уравнениях (2) и (3) можно объяснить дополнительным влиянием поля кристаллической решетки для производных Sb. По уравнению (3) при $\mu_{3^-} = 0$ $e^2Qq = -76,500$ МГц и соответствует величине константы квадрупольного взаимодействия иона Sb^{3-} . Отличие ее от нулевого значения определяется влиянием поля кристаллической решетки. Действительно, экспериментальное значение e^2Qq для кристаллического образца чистого Sb равно 76,85 МГц [6; 12; 14] и близка к полученной из уравнения (3).

По уравнению (2), используя известные μ_{3^-} для соединений SbF_3 , $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbI_3 , можно рассчитать величины e^2Qq для газовой фазы (табл.). Наибольшая разность между величинами (e^2Qq) в кристаллическом и газовом состояниях наблюдается для соединения SbF_3 с большей величиной μ_{3^-} .

Из сравнения уравнений (1) и (2) для величин e^2Qq и J можно ожидать экспоненциальную зависимость. Сопоставление экспериментальных значений, полученных для соединений NF_3 , $AsCl_3$, AsF_3 , SbF_3 , $SbCl_3$, $SbBr_3$, $SbI_3 \cdot 3S_2$, (табл., рис. 2) дает уравнение

$$e^2Qq = 2932,946 \cdot \exp(-8,068 \cdot J) \quad (4)$$

При $J = 1$ $e^2Qq = 0,919$ МГц.

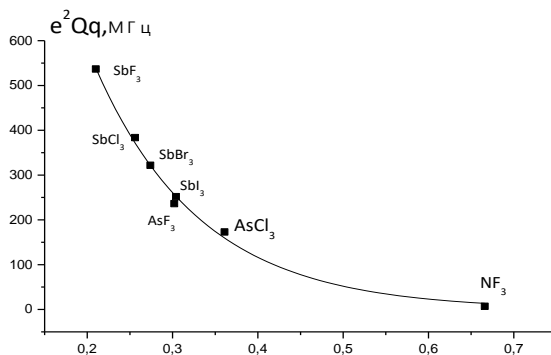


Рис. 2. Сравнение величин e^2Qq и J

Линейные зависимости наблюдаются и между дипольными моментами μ_{3^-} ионов Э^{3-} и ЯКР частотами ν атомов ^{75}As и ^{121}Sb для рядов AsX_3 и SbX_3 .

Для кристаллических образцов $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsI_3 :

$$\nu = -23,620 + 43,412\mu_{3^-}$$

$$r = 0,981; S_0 = \pm 6,882.$$

при $\mu_{3^-} = 0$; $\nu = -23,620$ МГц.

Для кристаллических SbF_3 , $SbCl_3$, $SbBr_3$

$$\nu = -12,452 + 16,170\mu_{3^-}$$

$$r = 0,999; S_0 = \pm 0,673.$$

При $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$ $\nu = -12,452$ МГц – и близка к частоте чистой Sb: $\nu = 11,529$ МГц [6; 7; 12].

Таким образом, для рядов SbX_3 и AsX_3 при уменьшении дипольного момента $\mu_{\text{Э}^{3-}}$, соответственно при приближении расположения четырех электронных пар иона Э^{3-} к шаровой симметрии, согласно ожидаемому, понижаются значения частот ν ЯКР спектров [6–9].

Наблюдаемые зависимости подтверждают ранее сделанные выводы о способности величины J и $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ количественно характеризовать симметрию расположения четырех электронных пар иона Э^{3-} и изменения их величин при варьировании природы X и, соответственно, способности взаимодействовать с соседними атомами в рядах ЭX_3 .

Выявленные закономерности между электронными характеристиками e^2Qq от $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ атомов и групп молекул рядов ЭX_3 при варьировании Э и X могут быть использованы при интерпретации спектров ЯКР соединений, содержащих элементы пятой группы Периодической системы, широко применяемых в электронике, кристаллохимии, медицине, сельском хозяйстве [7].

Литература

1. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. О закономерностях изменений валентных углов и потенциалов ионизации в рядах молекул вида ЭX_3 и ЭX_2 // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 95. С. 184–203. <http://ej.kubagro.ru/2014/01/pdf/56.pdf>.
2. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. О поляризационных эффектах в рядах молекул вида ЭX_3 // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 99. С. 137–148. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>.
3. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G., // Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 10. P. 2288. DOI: 10.1134/S1070363216100078.
4. Халитов К.Ф. Метод оценки величин интенсивностей полос поглощения в ИК- спектрах молекул вида ЭX_3 // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 9–10. С. 139–145.
5. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Изд-во Мир, 2003. 684 с.
6. Семин Г.К., Бабушкина Г.Г., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
7. Кравченко Э.А., Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М. Ядерный квадрупольный резонанс в координационной химии. М.: КРАСАНД, 2014. 272 с.
8. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Изд-во Мир, 1981. Т. 1. 424 с.; Т. 2. 456 с.
9. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Изд-во Мир, 1985. 384 с.
10. Мустаев С.А., Счастьев П.В. Влияние геометрических и электронных факторов на квадрупольные константы χ^N // Журнал структурной химии. 1987. Т. 28, № 5. С. 36–40.
11. Полецук О.Х. Исследование электронной структуры галогенидов V_A группы // Журн. неорг. химии. 1985. Т. 30, № 12. С. 3016–3018.
12. Chihara H., Nakamura N. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data // Londolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. 1989. V. 20. Subvolume C. Berlin e.a.: Springer.
13. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 394 с.
14. Hewitt R.R., MacLaughlin D. E. Nuclear Spin Relaxation in the Quadrupole Spectrum of Antimony Metal // Journal of Magnetic Resonance. 1978. V. 30. P. 483–489.

Авторы публикации

Халитов Карим Фаритович – старший преподаватель Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Новиков Вячеслав Федорович – д-р хим. наук, профессор Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

References

1. Khalitov F.G., Khalitov K.F. O zakonomernostyakh izmenenii valentnykh uglov i potentsialov ionizatsii v ryadakh molekul vida EKh3 i EKh2. Politematicheskii setevoi elektronnyi nauchnyi zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2014. No. 95. P. 184–203. <http://ej.kubagro.ru/2014/01/pdf/56.pdf>.
2. Khalitov F.G., Khalitov K.F. O polyarizatsionnykh effektakh v ryadakh molekul vida EKh3. Politematicheskii setevoi elektronnyi nauchnyi zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2014. No. 99. P. 137–148. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>.
3. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G., //Russian Journal of General Chemistry, 2016, V. 86, No. 10, p. 2288. DOI: 10.1134/S1070363216100078
4. Khalitov K.F. Metod otsenki velichin intensivnosti polos pogloshcheniya v IK- spektrakh molekul vida EKh3. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki. 2017. No. 9–10. P. 138–144.
5. Pentin Yu.A., Vilkov L.V. Fizicheskie metody issledovaniya v khimii. M.: Izd-vo Mir, 2003. 684 p.
6. Semin G.K., Babushkina G.G., Yakobson G.G. Primenenie yadernogo kvadрупol'nogo rezonansa v khimii. L.: Khimiya, 1972. 536 p.
7. Kravchenko E.A., Kuznetsov N.T., Novotortsev V.M. Yadernyi kvadрупol'nyi rezonans v koordinatsionnoi khimii. M.: KRASAND. 2014. 272 p.
8. Drago R. Fizicheskie metody v khimii. M.: Izd-vo Mir. 1981. Vol 1, 424 p.; Vol 2. 456 p.
9. Benuell K. Osnovy molekulyarnoi spektroskopiyu. M.: Izd-vo Mir. 1985. 384 p.
10. Mustaev S.A., Schast'ev P.V. Vliyanie geometricheskikh i elektronnykh faktorov na kvadрупol'nye konstanty χ_N // Zhurnal strukturnoi khimii. 1987. Vol 28, No. 5. P. 36–40.
11. Poleshchuk O.Kh. Issledovanie elektronnoi struktury galogenidov VA grupy // Zhurn. neorg. khimii. 1985. V. 30. No. 12. P. 3016–3018.
12. Chihara H., Nakamura N. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data // Londolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. 1989. V. 20. Subvolume C. Berlin e.a.: Springer.
13. Gur'yanova E.N., Gol'dshtein I.P., Romm I.P. Donorno-aktseptornaya svyaz'. M.: Khimiya, 1973. 394 p.
14. Hewitt R.R., MacLaughlin D. E. Nuclear Spin Relaxation in the Quadrupole Spectrum of Antimony Metal // Journal of Magnetis Resonance. 1978. V. 30. P. 483–489.

Authors of the publication

Karim F. Khalitov – senior lecturer, Kazan State Power Engineering University.

Vyacheslav F. Novikov – professor, Kazan State Power Engineering University.

Поступила в редакцию

15 ноября 2017 г.