
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ANNA MARIA MIRRI, DAMIANO DAMIANI

Determinazione delle costanti di forza generalizzate di AsF_3 con l'uso combinato di dati infrarossi e a microonde

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 635–640.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_635_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Spettroscopia molecolare. — *Determinazione delle costanti di forza generalizzate di AsF_3 con l'uso combinato di dati infrarossi e a microonde* (*). Nota di ANNA MARIA MIRRI e DAMIANO DAMIANI, presentata (**) Socio dal G. SEMERANO.

SUMMARY. — The millimeter wave spectrum of gaseous AsF_3 has been measured from $J = 11 \rightarrow 12$ to $J = 24 \rightarrow 25$. The following values in KHz of the centrifugal distortion constants have been obtained:

$$D_J = 4,63 \pm 0,025,$$

$$D_{JK} = -6,17 \pm 0,05.$$

Using these data and the four vibration frequencies, it has been possible to determine the six constants of the general force field. Their values are:

$$\begin{aligned} F_{11} &= 4,92 \pm 0,07 \text{ mdine/A} \quad , \quad F_{22} = 1,86 \pm 0,05 \text{ mdine} \times A \quad , \quad F_{12} = -0,59 \pm 0,11 \text{ mdine}, \\ F_{33} &= 4,13 \pm 0,01 \text{ mdine/A} \quad , \quad F_{44} = 0,001 \pm 0,004 \text{ mdine} \times A \quad , \quad F_{34} = -0,033 \pm 0,02 \text{ mdine}. \end{aligned}$$

Benché per molecole come NH_3 , PH_3 , AsH_3 e SbH_3 [1, 2] il numero delle frequenze vibrazionali osservate dalle varie specie isotopiche sia in numero sufficiente, l'uso di dati sperimentali relativi alle costanti di interazione vibro-rotazionale e di distorsione centrifuga si è rivelato essenziale per fissare tutte le costanti del campo di forza generalizzato (CFG).

Quando le frequenze vibrazionali non sono sufficienti da sole per la determinazione di tutte le costanti di forza del CFG si rende necessario l'uso di dati sperimentali complementari come nel caso dei trialogenuri di P, As e Sb per i quali, anche se sono state misurate, frequenze di vibrazione di molecole isotopiche non sono di alcuna utilità. Come nel caso di un precedente lavoro [11] su PF_3 e PCl_3 , sono state determinate molto accuratamente le costanti di distorsione centrifuga D_J e D_{JK} di AsF_3 gassoso dal suo spettro rotazionale millimetrico; si ha così a disposizione, insieme con le frequenze normali di vibrazione, un numero sufficiente di dati sperimentali per la determinazione di tutte le costanti di forza del CFG.

L'apparecchiatura spettroscopica usata è del tipo già descritto [4] e tutte le misure sono state effettuate a temperatura ambiente. L'accuratezza di dette misure è stata valutata in $\pm 0,02$ MHz sulla frequenza fondamentale.

A causa del momento di quadrupolo nucleare di As, tutte le componenti K di una data transizione $J \rightarrow J + 1$ si presentano come doppietti o quadrupletti. Usando le costanti di interazione quadrupolare determinate da

(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Spettroscopia a Radiofrequenza del C.N.R. nell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna.

(**) Presentata nella seduta del 16 aprile 1966.

Kisliuk e coll. [5] si sono calcolate le frequenze centrali di ciascuna componente K. Queste frequenze sono date dalla ben nota espressione

$$\nu = 2 B (J + 1) - 4 D_J (J + 1)^3 - 2 D_{JK} K^2 (J + 1).$$

Per ottenere D_{JK} con la più alta precisione possibile, è necessario misurare righe ad alti valori di J e K. Il più alto K che si è potuto osservare è stato 15 per una transizione $J = 24 \rightarrow 25$. A valori più alti di K i multipletti dovuti alla struttura iperfine, e corrispondenti a diversi valori di K, cominciano a sovrapporsi e danno luogo ad un insieme confuso e non misurabile di righe. Si è potuto comunque ottenere D_{JK} con una precisione migliore dell'1%; la costante D_J è stata determinata dalle prime componenti di ciascuna transizione $J \rightarrow J + 1$ con una precisione di 0,5% permettendo piccole variazioni in B rispetto al valore precedentemente ottenuto [5]. In Tabella I sono elencate tutte le righe (corrette come detto sopra per la struttura iperfine) osservate e calcolate, mentre in Tabella II sono elencati i valori di D_J e D_{JK} ottenuti in questo lavoro, il valore di D_{JK} precedentemente determinato [5] e le frequenze normali di vibrazione misurate da Hoskins e Lord [3]. Il valore di D_{JK} 0,009 MHz è errato poiché è stato determinato da transizioni per le quali il contributo centrifugo è troppo piccolo e confrontabile con l'errore sperimentale delle misure di frequenza.

Poiché le costanti di forza del campo generalizzato sono sei, le quattro frequenze normali di vibrazione e le due costanti di distorsione centrifuga sono sufficienti per una determinazione completa del CFG.

Usando le coordinate di simmetria

$$\begin{aligned} \text{specie } A_1 & \left\{ \begin{aligned} S_1 &= (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) / \sqrt{3} \\ S_2 &= (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31}) / \sqrt{3} \end{aligned} \right. \\ \text{specie } E & \left\{ \begin{aligned} S_{3a} &= (2 \Delta r_1 - \Delta r_3 - \Delta r_2) / \sqrt{6} \\ S_{3b} &= (\Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{2} \\ S_{4a} &= (2 \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{31}) / \sqrt{6} \\ S_{4b} &= (\Delta \alpha_{31} - \Delta \alpha_{12}) / \sqrt{2} \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

la matrice FG viene fattorizzata in tre matrici 2×2 una per le coordinate di specie A_1 , e due identiche per le coordinate di specie E. Le relazioni fra le costanti di forza in coordinate di simmetria e quelle in coordinate di valenza sono le seguenti

$$\begin{aligned} F_{11} &= f_r + 2 f_{rr} & F_{33} &= f_r - f_{rr} \\ F_{22} &= f_\alpha + 2 f_{\alpha\alpha} & F_{44} &= f_\alpha - f_{\alpha\alpha} \\ F_{12} &= 2 f_{r\alpha} + f'_{r\alpha} & F_{34} &= f'_{r\alpha} - f_{r\alpha} \end{aligned}$$

in cui $f'_{r\alpha}$ è la costante di forza di interazione fra una deformazione di legame e l'angolo ad esso opposto,

TABELLA I.

Frequenze di transizione di AsF₃ in MHz.

TRANSIZIONI $J \rightarrow J + 1$	K	OSSERVATE	CALCOLATE
11 $\longrightarrow$ 12	1	141' 063,83	141' 064,23
15 $\longrightarrow$ 16	1	188' 052,36	188' 052,47
18 $\longrightarrow$ 19	1	223' 275,32	223' 275,35
	6	223' 283,66	223' 283,55
	7	223' 286,72	223' 286,60
	8	223' 290,20	223' 290,11
	9	223' 294,10	223' 294,09
	1	258' 479,10	258' 479,22
21 $\longrightarrow$ 22	6	258' 488,85	258' 488,71
	8	258' 496,52	258' 496,31
	9	258' 501,10	258' 500,93
	10	258' 506,14	258' 506,08
	11	258' 511,85	258' 511,77
	12	258' 518,14	258' 518,02
22 $\longrightarrow$ 23	1	270' 208,78	270' 209,10
23 $\longrightarrow$ 24	1	293' 661,18	293' 661,08
	9	293' 685,86	293' 685,75
	11	293' 697,87	293' 698,07
	12	293' 704,93	293' 705,17
	15	293' 730,07	293' 730,14

Hoskins e Lord [3] hanno usato la costante di interazione vibrorotazione $\zeta_3 = 0,20 \pm 0,04$ da loro determinata insieme alle due frequenze ν_3 e ν_4 per determinare le tre costanti di forza corrispondenti alle coordinate di simmetria di specie E; le altre tre costanti di forza non sono state determinate per la non attendibilità del valore di D_{JK} disponibile in quel momento e la mancanza assoluta di dati riguardanti la costante D_J ; le altre due frequenze vibrazionali ν_1 e ν_2 non sono ovviamente sufficienti da sole a determinare tre costanti di forza,

Per il presente lavoro è stato messo a punto un programma automatico per il calcolatore elettronico IBM 7094 che effettua il calcolo di D_J e D_{JK} per valori di F_{12} e F_{34} variabili nell'intervallo $-1 \div 1$ mdine con incrementi di 0,01 per ciascuna di esse. Per ogni valore di F_{12} e F_{34} le quattro costanti diagonali F_{11} , F_{22} , F_{33} e F_{44} sono calcolate utilizzando i valori delle frequenze normali di vibrazione. Queste sono frequenze anarmoniche ma per una molecola con atomi pesanti come AsF_3 l'anarmonicità dovrebbe essere piuttosto piccola [6].

TABELLA II.

D_J e D_{JK} in KHz, frequenze vibrazionali in cm^{-1} .

	QUESTO LAVORO	KISLIUK e coll.	HOSKINS e LORD
D_J	$4,73 \pm 0,025$	—	
D_{JK}	$-6,17 \pm 0,05$	9,00	
ν_1			740,35
ν_2			336,50
ν_3			702,20
ν_4			262,30

Vengono stampati e considerati accettabili soltanto quei valori di D_J e D_{JK} che sono contenuti nell'intervallo corrispondente al loro errore sperimentale. Gli elementi della matrice G sono stati calcolati usando $r = 1,712 \text{ \AA}$ e $\widehat{\text{FAsF}} = 102^\circ$ [5].

In Tabella III sono elencate le costanti di forza ottenute e i valori calcolati dalle costanti di distorsione centrifuga e di ζ_3 ; per confronto sono elencate anche le costanti di forza determinate da Hoskins e Lord [3].

D_J e D_{JK} sono legate alle costanti di forza secondo le espressioni date da Kivelson e Wilson [7].

$$D_J = \frac{6,7731 \times 10^2}{8 (I_B^e)^4} \cdot \sum_{ik} \left(\frac{\partial I_{xx}}{\partial S_i} \right)_0 \cdot \left(\frac{\partial I_{xx}}{\partial S_k} \right)_0 \cdot (F_{ik}^{-1})$$

$$D_{JK} = -2 D_J + \frac{6,7731 \times 10^2}{4 (I_B^e)^2 \cdot (I_A^e)^2} \cdot \sum_{ik} \left[\left(\frac{\partial I_{xx}}{\partial S_i} \right)_0 \cdot \left(\frac{\partial I_{zz}}{\partial S_k} \right)_0 + 2 \left(\frac{\partial I_{xz}}{\partial S_i} \right)_0 \left(\frac{\partial I_{xz}}{\partial S_k} \right)_0 \right] (F_{ik}^{-1})$$

dove D_J e D_{JK} sono in MHz, se le masse sono in unità di masse atomiche, le distanze internucleari in $\text{\AA}$, gli elementi F_{11} e F_{33} della matrice F sono in mdine/ $\text{\AA}$ gli elementi F_{22} e F_{44} in mdine $\text{\AA}/\text{rad}^2$ e gli elementi F_{12} e F_{33} in mdine/rad.

Il calcolo delle quantità $\left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_i}\right)_0$ è stato eseguito secondo il metodo descritto da Dowling, Gold e Meister [8].

Sono stati usati inoltre i momenti di inerzia effettivi invece che quelli di equilibrio; ma per AsF_3 , molecola relativamente pesante, la differenza fra I_e e I_{eff} non dovrebbe essere grande; la sua entità è valutabile se si calcola B_e dalla relazione

$$B_{(v)} = B_e - \sum \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

nel caso dell'analogia molecola PF_3 per la quale i valori delle costanti α_i sono stati determinati da Kisliuk [9].

TABELLA III.

Costanti di deformazione di legame in mdine/A; di deformazione angolare in mdine $\times$ A;
di interazione legame-angolo in mdine; di distorsione centrifuga in KHz.

	QUESTO LAVORO	HOSKINS e LORD
F_{11}	4,92 $\pm$ 0,07	5,25
F_{22}	1,86 $\pm$ 0,05	1,66
F_{12}	— 0,59 $\pm$ 0,11	0,00
F_{33}	4,13 $\pm$ 0,01	4,28
F_{44}	0,881 $\pm$ 0,004	0,866
F_{34}	— 0,33 $\pm$ 0,02	— 0,237
f_r	4,395 $\pm$ 0,025	4,60
f_{rr}	0,26 $\pm$ 0,02	0,325
f_a	1,205 $\pm$ 0,025	1,132
f_{aa}	0,32 $\pm$ 0,02	0,266
f_{ra}	— 0,10 $\pm$ 0,03	0,079
f'_{ra}	— 0,42 $\pm$ 0,05	— 0,158
D_J	4,63 $\pm$ 0,03	4,77
D_{JK}	— 6,17 $\pm$ 0,06	— 5,65
ζ_3	0,193 $\pm$ 0,002	0,20

Si ottiene $B \simeq 7840$ MHz; poiché B_e per lo stato fondamentale vale 7820 MHz [10] l'errore che si commette usando la I_{eff} nel calcolo di D_J e D_{JK} è dello 0,2% e può quindi essere trascurato in quanto è molto minore del-

l'errore sperimentale nella determinazione delle costanti stesse. I valori delle costanti di forza determinati in questo lavoro sono in accordo con il valore di $\zeta_3 = 0,20 \pm 0,04$.

Come si vede dalla Tabella III, F_{34} risulta determinata abbastanza bene, mentre F_{12} è molto sensibile a piccole variazioni in D_J e D_{JK} . È opportuno notare che nel caso presente l'accuratezza con cui le costanti di distorsione centrifuga sono state ottenute permette una molto migliore determinazione delle costanti di forza corrispondenti alle coordinate di specie E che non l'analogo uso del valore di ζ_3 dato da Hoskins e Lord. Anche in questo, caso come per PF_3 e PCl_3 [11] il campo di forza di Urey-Bradley nella sua forma più semplice non è sufficiente a spiegare i risultati [12].

In conclusione risulta che le costanti di distorsione centrifuga D_J e D_{JK} possono essere usate per la determinazione del campo di forza generalizzato se sono ottenute con buona precisione (errore non maggiore dell'1%), da transizioni rotazionali ad alti valori di J , come può essere fatto con l'uso della spettroscopia a microonde nella zona millimetrica.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. SUNDARAM, F. SUSZEK e F. F. CLEVELAND, « J. Chem. Phys. », **32**, 251 (1960).
- [2] J. L. DUNCAN e I. M. MILLS, « Spectrochim. Acta », **20**, 529 (1964).
- [3] L. C. HOSKINS e R. C. LORD, « J. Chem. Phys. », **43**, 155 (1965).
- [4] W. C. KING e W. GORDY, « Phys. Rev. », **93**, 407 (1954).
- [5] P. KISLUK e S. GESCHWIND, « J. Chem. Phys. », **21**, 828 (1953).
- [6] C. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure II - Infrared and Raman spectra*, Van Nostrand.
- [7] D. KIVELSON e E. B. WILSON, « J. Chem. Phys. », **21**, 1229 (1953).
- [8] J. M. DOWLING, R. GOLD e A. MEISTER, « J. Mol. Spectroscopy », **1**, 265 (1957); **2**, 411 (1958).
- [9] P. KISLUK, Thesis, Columbia University (1952).
- [10] J. SHERIDAN e W. GORDY, « Phys. Rev. », **79**, 513 (1950).
- [11] A. M. MIRRI, F. SCAPPINI e P. FAVERO, « Spectrochim. Acta », **21**, 965 (1965).
- [12] E. MEISINGETH, « Acta Chem. Scand. », **17**, 509 (1963).