

АНАЛИЗ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВИНИЛСИЛАНА И ВИНИЛСИЛАНА- d_3

Л. В. Христенко и Ю. А. Пентин

Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний винилсилана и винилсилана- d_3 . Методом последовательного согласования получено силовое поле для этих молекул.

Экспериментальное исследование колебательных спектров с детальным отнесением частот проведено из всех винильных производных кремния только для винилсилана, винилсилана- d_3 [1] и винилтрихлорсилана [2]. В работе [3] был проведен расчет частот и форм нормальных колебаний винилтрихлорсилана.

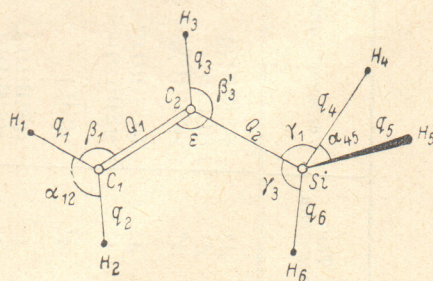
Большой теоретический и практический интерес представляет изучение колебательных спектров различных метил- и хлор-производных винилсилана, в том числе и тех, у которых возможна конформационная изомерия в результате заторможенного внутреннего вращения вокруг одиночной связи $\text{Si}-\text{C}$. Для анализа нормальных колебаний молекул ряда винилсиланов необходимо иметь достаточно приемлемые в смысле их переносимости от молекулы к молекуле силовые поля. Поэтому нам казалось целесообразным начать с расчета частот и форм нормальных колебаний винилсилана и винилсилана- d_3 с использованием экспериментального отнесения частот, предложенного в работе [1], и нахождением общего для этих молекул силового поля.

Методика расчета

Расчет частот и форм нормальных колебаний $\text{CH}_2\text{CHSiH}_3$ и $\text{CH}_2\text{CHSiD}_3$ проводился по общепринятой методике [4, 5].

Равновесная конфигурация молекулы $\text{CH}_2\text{CHSiH}_3$ приведена на рисунке.

Были введены 24 естественные координаты: Q_i ($i=1,2$) = Δ (C=C и SiC); q_i ($i=1-3$) = Δ (CH); q_j ($j=4-6$) = Δ (SiH) α_{ij} ($i \neq j=1-6$) = Δ (HCH) и Δ (HSiH); β_i ($i=1-3$) = Δ (HCC); β'_i = Δ (HCSi); ε = Δ (CCSi); γ_i ($i=1-3$) = Δ (CSiH); ρ_1 — выход из плоскости молекулы атомов H_1 и H_2 ; ρ_2 — то же для атомов H_3 и Si ; χ_1 — изменение угла между плоскостями HCH и HCSi; χ_2 — изменение угла между плоскостями CCSi и CSiH₆.



В дальнейшем три зависимые координаты были исключены при учете дополнительных соотношений между изменениями углов в плоских и тетраэдрическом узлах.

Таблица 1
 Расчетные и экспериментальные частоты $\text{CH}_2\text{CHSiH}(\text{D})_3$

Обозначение	Тип симметрии	Условное отнесение	Формы нормальных колебаний (для легкой молекулы)	Расчитанные частоты			Экспериментальные частоты [1]		
				$\text{CH}_2\text{CHSiH}_3$	$\text{CH}_2\text{CHSiD}_3$	$\text{CH}_2\text{CHSiH}_3$	$\text{CH}_2\text{CHSiD}_3$	$\text{CH}_2\text{CHSiD}_3$	
ν_1	A''	$\tau(\text{SiH}(\text{D})_3)$	$\lambda_2 = 0.68$ $\epsilon = 0.27$; $\beta_3 = -0.19$; $\gamma_s = -0.10$; $\gamma_3 = 0.09$ $\gamma_{as} = 0.39$; $\alpha_{as} = 0.12$; $\delta_1 = -0.14$; $\rho_2 = 0.59$ $\lambda_1 = 0.45$ $\gamma_s = -0.27$; $\gamma_3 = -0.44$; $Q_2 = -0.19$ $\gamma_{as} = 0.66$; $\alpha_{as} = -0.08$; $\rho_1 = 0.23$; $\rho_2 = -0.52$ $\lambda_1 = -0.20$; $\lambda_2 = 0.33$ $Q_2 = -0.20$; $\beta_1 = -0.25$; $\epsilon = -0.17$; $\gamma_s = 0.27$; $\gamma_3 = -0.42$ $\gamma_s = -0.60$; $\gamma_3 = -0.45$; $\alpha_s = 0.74$ $\gamma_{as} = -0.19$; $\alpha_{as} = 1.18$; $\rho_1 = 0.24$; $\rho_2 = -0.13$; $\lambda_2 = 0.54$ $\gamma_s = 0.23$; $\gamma_3 = -0.08$; $\alpha_s = 0.56$ $\beta_1 = -0.60$; $\beta_3 = 0.65$; $\epsilon = -0.19$; $\gamma_s = -0.12$; $\gamma_3 = 0.10$ $\gamma_{as} = -0.11$; $\rho_1 = 1.04$; $\rho_2 = 0.89$; $\lambda_1 = -0.76$; $\lambda_2 = -0.27$ $\rho_1 = 1.27$; $\rho_2 = 0.25$; $\gamma_1 = -0.65$; $\gamma_2 = 0.22$ $\rho_1 = -0.11$; $\alpha_{12} = 0.15$; $\beta_1 = 0.41$; $\beta_2 = 0.65$; $\epsilon = 0.23$ $Q_2 = 0.13$; $\alpha_{12} = 1.13$; $\beta_1 = -0.69$; $\beta_3 = -0.40$; $Q_1 = -0.16$ $Q_1 = 0.36$; $Q_2 = -0.13$; $\alpha_{12} = 0.97$; $\beta_1 = -0.43$; $\beta_3 = 0.38$ $q_{as} = 1.02$ $q_s = 0.82$; $q_6 = 0.56$ $q_s = -0.57$; $q_6 = 0.84$ $q_1 = 0.73$; $q_2 = 0.70$ $q_3 = 1.01$ $q_1 = 0.74$; $q_2 = -0.73$	135	114	(134)*	(112)*		
ν_2	A''	$\delta(\text{CCSi})$			283	262	282	262	
ν_3	A''	$\rho(\text{SiH}(\text{D}))_t + \rho(\text{CH})_o$			438	372	431	374	
ν_4	A'	$\delta(\text{CSiH}(\text{D}))$		620	512	623	509		
ν_5	A''	$\rho(\text{SiH}(\text{D}))_t + \rho(\text{CH})_o$		700	614	700	602		
ν_6	A'	$\nu(\text{SiC})$		710	639	714	640		
ν_7	A'	$\rho(\text{SiH}(\text{D}))_3^o$		912	679	920	672		
ν_8	A''	$\rho(\text{SiH}(\text{D}))_3^r$		915	688	920	681		
ν_9	A'	$\delta(\text{SiH}(\text{D})_3)$		930	717	944	724		
ν_{10}	A'	$\rho(\text{CH}_2)_r$		1007	1003	1007	1005		
ν_{11}	A''	$\rho(\text{CCH}_2)_t$		1010	1010	1011	1010		
ν_{12}	A''	$\rho(\text{CH}_2)_o$		959	959	958	959		
ν_{13}	A'	$\delta(\text{CH})_b$		1267	1266	1269	1263		
ν_{14}	A'	$\delta(\text{CH}_2)$		1404	1403	1401	1406		
ν_{15}	A'	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$		1593	1593	1592	1594		
ν_{16}	A''	$\nu(\text{SiH}(\text{D}))$		2143	1559	2150	1553		
ν_{17}	A'	$\nu(\text{SiH}(\text{D}))$		2149	1544	2150	1545		
ν_{18}	A'	$\nu(\text{SiH}(\text{D}))$		2130	1573	2161	1575		
ν_{19}	A'	$\nu(\text{CH}_2)_s$		2948	2948	2951	2948		
ν_{20}	A'	$\nu(\text{CH})$		2989	2989	2986	2983		
ν_{21}	A'	$\nu(\text{CH}_2)_{as}$		3055	3055	3056	3055		

Примечание. τ — круглые колебания, δ — внутренние деформационные колебания, ρ — внешние деформационные колебания (r — маятниковое, o — верное или зонтичное, t — кругильно-деформационное колебание). (* — значения рассчитаны из величин барьера внутреннего вращения [1].)

Примечание. τ — крутильные колебания, δ — внутренние деформационные колебания, ρ — внешние деформационные колебания (τ — маятниковое, ρ — верное или зонтиковое, δ — крутильно-деформационное колебание). (*) — значения рассчитаны из величины барьера внутреннего вращения [°].

Таблица 2

Матрица силовых постоянных $\text{CH}_2\text{CHSH}_3(\text{D}_3)$ (A')

q_1	q_2	Q_1	q_3	Q_2	q_4	q_6	α_{12}	β_1	β_3	ϵ	γ_6	α_8
8.32	-0.04	0.07	-0.03	0	0	-0.02	0.37	0.60	0	0	0	0
	8.32	0.09	0.03	-0.01	0	0.02	-0.24	-0.61	-0.01	-0.01	0	0.01
		12.95	0.14	-0.12	-0.02	0.01	-0.43	-0.04	-0.39	-0.19	0.04	0.01
			8.28	-0.19	0	-0.01	-0.01	-0.02	-0.21	-0.61	-0.01	0
				4.93	-0.06	-0.02	-0.02	-0.06	0.23	0.18	0.43	0.07
					4.52	0.048	0.006	-0.001	0.007	0.007	-0.476	-0.368
						4.48	-0.007	-0.043	-0.002	-0.009	0.020	0.291
							1.360	0.767	0.107	0.116	-0.010	0.005
								1.530	0.110	0.225	-0.008	0.022
									1.286	0.826	-0.023	0
										1.580	0.175	0.071
											1.990	1.210
												1.404
												1.970

Таблица 3
Силловые постоянные $\text{CH}_2\text{CHSiH}_3(\text{D}_3)(A')$

ϱ_{as}	γ_{as}	α_{as}	ρ_1	ρ_2	χ_1	χ_2
4.377	0.295	0.378	-0.001	0.027	-0.018	0
	0.616	0.069	0.026	-0.084	-0.074	0.027
		0.613	0.009	-0.052	-0.046	0.003
			0.332	0.011	0.017	0.001
				0.334	0.061	0.008
					0.832	0.006
						0.040

Для расчета матрицы кинематических коэффициентов были выбраны следующие геометрические параметры: $s(\text{SiC})=1.85 \text{ \AA}$; $s(\text{C}=\text{C})=1.35 \text{ \AA}$; $s(\text{SiH})=1.48 \text{ \AA}$; $s(\text{CH})=1.09 \text{ \AA}$; углы при атоме C_1 были выбраны равными 120° ; при атоме C_2 угол $\text{C}_1\text{C}_2\text{Si}=123^\circ$; угол $\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_3=118^\circ$, угол $\text{H}_3\text{C}_2\text{Si}=119^\circ$; при атоме Si все углы считались тетраэдрическими. Задача решалась с использованием «спектроскопической массы» атома водорода.

Выбранные модели равновесных ядерных конфигураций винилсилана и винилсилана- d_3 относятся к точечной группе симметрии C_s , так, что один из атомов водорода силильной группы (H_6) находится в плоскости винильной группы. Устойчивость именно такой конфигурации доказана в работе [6].

При использовании свойств симметрии вековое уравнение 21-го порядка разбивается на два уравнения: одно — 14-го порядка (тип симметрии A'), другое 7-го порядка (тип симметрии A'').

Матрица потенциальной энергии в нулевом приближении (U_0) составлялась с использованием силовых постоянных винилтрихлорсилана [3] и метилсилана [7].

Дальнейшее уточнение силового поля проводилось методом последовательного согласования [8, 9]. Полученные в результате восьми итерационных шагов матрицы силовых коэффициентов усреднялись и усредненная матрица использовалась затем для расчета частот и форм нормальных колебаний винилсилана и винилсилана- d_3 . Результаты расчета и экспериментальные частоты приведены в табл. 1. Блоки A' и A'' матрицы силовых постоянных приведены в табл. 2 и 3.

Обсуждение результатов

Расчет показывает, что при дейтерировании меняются не только частоты, зависящие от изменений углов группы SiH_3 , но и соответствующие им формы нормальных колебаний.

Дейтерирование приводит также к смещению частоты, соответствующей выходу атома H_3 из плоскости молекулы. Фрэнкис [1] относит к этому колебанию частоты 700 см^{-1} в винилсилане и 602 см^{-1} в винилсилане- d_3 .

По нашему расчету, две частоты 700 и 431 см^{-1} в винилсилане и 602 и 371 см^{-1} в винилсилане- d_3 соответствуют очень близким по форме колебаниям и зависят как от изменений углов группы SiH_3 , так и от координат типа ρ и χ . Поэтому их отнесение к колебаниям $\rho(\text{CH})_w$ и $\rho(\text{SiH}_3)_t$ (как это сделано в работе [1]) может быть только условным. Зависимость частоты, соответствующей колебанию $\rho(\text{CH})_w$, от изменений углов группы SiH_3 вызывает ее сильный сдвиг при дейтерировании.

В работе [1] частота 944 см^{-1} отнесена к колебанию $\delta(\text{SiH}_3)$ типа симметрии A'' на основании предположения о степени деполаризации соответствующей линии в спектре комбинационного рассеяния.

Из четырех полос, наблюдающихся в ИК спектре жидкого винилсилана (две ~ 920 , 944 и 960 см^{-1}), в спектре комбинационного рассеяния при-

существует только одна — 946 см^{-1} , степень деполяризации которой автором [1] достоверно не установлена.

Наш расчет показывает, что частота 944 см^{-1} должна быть отнесена к колебанию $\delta(\text{SiH}_3)$ типа симметрии A' , а частота 920 см^{-1} — к колебанию $\delta(\text{SiH}_3)$ типа симметрии A'' . В винилсилане- d_3 им соответствуют частоты 724 и 681 см^{-1} .

В остальном наш расчет подтверждает экспериментальное отнесение частот, предложенное в работе [1]. Полученное нами силовое поле хорошо описывает колебательные спектры винилсилана и винилсилана- d_3 . Максимальное расхождение рассчитанных и экспериментальных значений частот в обоих случаях составляет $\sim 15 \text{ см}^{-1}$.

Литература

- [1] S. G. Frankiss. Spectrochim. Acta, 22, 295, 1966.
- [2] E. R. Shull, R. A. Thursack, C. M. Birdsall. J. Chem. Phys., 24, 147, 1956.
- [3] Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. П. Егоров. Теоретич. и эксперимент. химия, 1, 311, 1965.
- [4] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. ГИТТЛ, 1949.
- [5] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. АН СССР, 1960.
- [6] I. M. O'Reilly, L. Pierce. J. Chem. Phys., 34, 1176, 1961.
- [7] Ю. И. Пономарев, И. Ф. Ковалев, В. А. Орлов. Опт. и спектр., 23, в. 3, 483, 1967.
- [8] Г. С. Коптев, Н. Ф. Степанов, В. М. Татевский. Вестн. МГУ, сер. хим., № 2, 9, 1968.
- [9] Г. С. Коптев, Ю. Н. Панченко, Н. Ф. Степанов, В. М. Татевский. Современные проблемы физической химии, 4, 327, 1969.

Поступило в Редакцию 29 сентября 1970 г.