

УДК 535:375.001.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ДЕРНОВА, И. Ф. КОВАЛЕВ, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,
О. Г. ЯРОШ, Р. Г. МИРСКОВ

**ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ HSiCl_3 И DSiCl_3**

Колебательные спектры HSiCl_3 и DSiCl_3 исследованы многими авторами. Однако до настоящего времени опубликованы лишь экспериментальные значения частот, поляризаций и визуальных интенсивностей линий комбинационного рассеяния (¹⁻³), местоположение и качественные интенсивности полос инфракрасного поглощения (⁴) в спектрах этих соединений. Имеющиеся же теоретические исследования в этой области связаны с решением механической колебательной задачи (⁴⁻⁷).

Нами измерены стандартные и абсолютные интенсивности в шкале $5b'^2+13g'^2$, истинные степени деполяризации и ширины линий в спектрах к.р. (табл. 1), при нормировке параметров $\epsilon_x=1/m_x$ и $\sigma_{x-y}=1/r_{x-y}$ решена механическая колебательная задача, на основе теории (⁸) получены в общем виде формулы для определения производных от поляризуемостей по нормальным координатам, рассчитаны электрооптические параметры.

Спектры к.р. измерены в жидкой фазе при $\sim 30^\circ$ на приборе ДФС-12. Интенсивности определены в циклогексановой шкале (802 см^{-1}). Анализ экспериментальных результатов показывает, что частота валентного колебания связи Si—H в HSiCl_3 на $150-170 \text{ см}^{-1}$ выше, чем в триалкилсиланах, что обусловлено проявлением сильного $-I$ -эффекта атомов хлора. Симметрия тензора поляризуемости соответствующей волны отличается от сферической.

Среднее значение частоты $\nu(\text{Si—Cl})$ не меняется при переходе от SiCl_4 (⁹) к HSiCl_3 и равно $\sim 560 \text{ см}^{-1}$. Средняя интенсивность соответствующую

Таблица 1

Основные параметры линий в спектрах к.р. HSiCl_3 и DSiCl_3

Тип колебания	Обозначение	ν_3	ν_B	ρ_3	ρ_B	δ	I_3	I_B
HSiCl_3								
A_1	ν_1	2270	2276	0,22	0,22	16,0	166,61	166,61
A_1	ν_2	494	494	0,03	0,03	6,7	30,35	30,35
A_1	ν_3	253	252	0,52	0,52	4,7	3,50	3,50
E	ν_4	597	596	0,79	0,86	27,7	7,83	7,73
E	ν_5	179	177	0,85	0,86	7,7	3,44	3,44
E	ν_6	806	806	0,84	0,86	18,1	9,29	8,95
DSiCl_3								
A_1	ν_1	1642	1638	0,22	0,24	10,0	73,43	80,63
A_1	ν_2	490	492	0,03	0,03	6,4	29,30	30,88
A_1	ν_3	250	251	0,50	0,53	5,7	2,90	3,38
E	ν_4	625	626	Деп.	0,86	—	1,22	1,22
E	ν_5	174	176	0,86	0,86	8,0	2,85	3,26
E	ν_6	552	553	0,86	0,86	11,5	7,73	9,77

Примечание. ν — частота в см^{-1} , ρ — степень деполяризации, δ — полуширина в см^{-1} , $I = (5b'^2 + 13g'^2) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, ρ — экспериментальное значение, ν — вычисленное значение.

щих линий понижается в пределах ошибки эксперимента. Интересно также отметить приближенное постоянство интенсивностей линий, относящихся к деформационным колебаниям группы SiCl_3 $\delta(\text{ClSiCl})$. В спектре DSiCl_3 интенсивность $\nu(\text{Si—Cl})$ уменьшается на $\sim 30\%$ главным образом за счет колебания вырожденного типа. Примерно на 20% понижаются интенсивности деформационных колебаний.

Контур $\nu(\text{Si—H})$ в спектре HSiCl_3 на $20\text{--}30\%$ сужается по сравнению с контурами аналогичных линий в триалкилсиланах. Контурсы линий в спектре к.р. DSiCl_3 , кроме относящихся к колебаниям $\delta(\text{ClSiCl})$, также имеют значительно меньшую ширину относительно наблюдаемых для HSiCl_3 . Основная возможная причина регистрируемого изменения ширины контуров — усиление межмолекулярных взаимодействий, уменьшение вероятности диссипативных процессов и ослабление поворотных броуновских движений молекул (деполяризованные линии), что также согласуется, на-

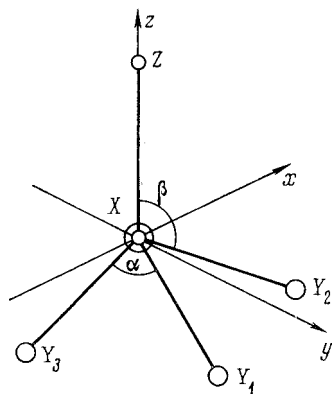


Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы XY_3Z (ось x -ов лежит в плоскости угла ZXY_2)

пример, с повышенной вязкостью DSiCl_3 . В связи с понижением симметрии молекул линии к.р. $\nu_s(\text{Si—Cl})$ в спектрах XSiCl_3 ($\text{X}=\text{H}, \text{D}$) являются более широкими, чем в спектрах SiCl_4 . Контурсы антисимметричных линий к.р. $\nu_{as}(\text{Si—Cl})$ в спектрах SiCl_4 , HSiCl_3 и DSiCl_3 имеют подобную форму и несколько размыты в длинноволновом направлении. В соответствии с этим из двух близких частот 626 и 553 см^{-1} DSiCl_3 к вырожденному колебанию $\nu(\text{Si—Cl})$ надо отнести первую, что также подтверждается при решении механической колебательной задачи. В спектре $3M$ раствора HSiCl_3 в CCl_4 , где ослабевают межмолекулярные взаимодействия, линия $\nu(\text{Si—H})$ расширяется до $20,6 \text{ см}^{-1}$. Линия $\nu_{as}(\text{Si—Cl})$ при этом сужается до $19,2 \text{ см}^{-1}$ и становится более симметричной, что определяется изменением характера взаимодействия молекул с окружением и ослаблением возможных ассоциаций (см., например ^(11, 12)). Кон-

туры линий типа A_1 в растворе изменяются мало. Степени деполаризаций линий к.р. HSiCl_3 и DSiCl_3 близки к соответствующим в HCCl_3 и DCCl_3 ⁽¹³⁾.

При решении механической колебательной задачи на основу взята совокупность силовых коэффициентов, полученная в ⁽⁷⁾. Силовые коэффициенты равны: $K_0=5,043$; $K_1=5,891$; $H=0,065$; $h=0,169$; $K_\alpha+2l_{\alpha\alpha}-4l_{\alpha\beta}-2O_{\alpha\beta}+K_\beta+2l_{\beta\beta}=2,828$; $K_\alpha-l_{\alpha\alpha}=1,229$; $K_\beta-l_{\beta\beta}=0,908$; $A_\beta-B_\alpha=0,041$; $2a_\alpha+b_\alpha-a_\beta-2b_\beta=0,673$; $a_\alpha-b_\alpha=0,655$; $a_\beta-b_\beta=0,801$; $l_{\alpha\beta}-O_{\alpha\beta}=0,131$. Силовые постоянные для типа A_1 хорошо согласуются с вычисленными при учете параметров колебательно-вращательного взаимодействия ⁽⁴⁾. Матрица силовых коэффициентов вырожденного типа колебаний в ⁽⁴⁾ связывается с ошибочной интерпретацией колебания $\nu_E(\text{Si—Cl})$. Формы колебаний показывают наличие сильных взаимодействий между $\nu(\text{Si—Cl})$ и $\delta(\text{XSiCl})$, особенно в случае вырожденного типа E . Колебания $\nu(\text{Si—Cl})$ (A_1) и $\delta(\text{ClSiCl})$ (A_1 и E) в HSiCl_3 и DSiCl_3 имеют одинаковые формы.

Экспериментальные данные по интенсивностям и поляризациям и нормированные коэффициенты форм колебаний использованы нами для расчета электрооптических параметров, характеризующих связи Si—H и Si—Cl . Вид тензоров производных поляризуемости по нормальным координатам указан в ⁽¹³⁾. Главные направления поляризуемости связей Si—Cl выбраы: 1) вдоль связей, 2) перпендикулярно плоскости ClSiH , 3) перпендикулярно связи Si—Cl в плоскости угла ClSiH (рис. 1). Элементы тензоров $\partial a_{uv}/\partial Q_i$, вычисленные в первом приближении валентно-оптической теории, имеют следующий вид:

$$\left(\frac{\partial a_{xx}}{\partial Q_i^x}\right)_{\text{деф}} = \left(\frac{\partial a_{yy}}{\partial Q_i^y}\right)_{\text{деф}} = \frac{2\sqrt{2}}{9}(a_{21}-a_{23})L_\alpha,$$

$$\left(\frac{\partial a_{zz}}{\partial Q_i^z}\right)_{\text{деф}} = \frac{4\sqrt{2}}{9}(a_{21}-a_{23})L_\alpha.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{xy}}{\partial Q_i^x} = & \left\{ \frac{\sqrt{6}}{9} \left[\left(\frac{\partial a_{21}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{21}}{\partial q_2} \right) - \frac{9}{8} \left(\frac{\partial a_{22}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{22}}{\partial q_2} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial a_{23}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{23}}{\partial q_2} \right) \right] - \right. \\ & - \frac{\sqrt{6}}{3r_{C-II}} \varepsilon_X \sigma \sigma_1 C (\varepsilon_Y \sigma - \varepsilon_Z \sigma_1) (a_{22} - a_{23}) \left. \right\} L_{q^+} \left\{ \frac{\sqrt{6}}{9r_{C-II}} \left[\left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial a_{21}}{\partial \alpha_{13}} \right) - \right. \right. \\ & - \frac{9}{8} \left(\frac{\partial a_{22}}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial a_{22}}{\partial \alpha_{13}} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial a_{23}}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \alpha_{13}} \right) \left. \right] - \frac{\sqrt{3}}{9r_{C-II}} [2(a_{21} - a_{22}) + \\ & + \varepsilon_Y \sigma_1 (\varepsilon_X \sigma_1 + \varepsilon_Z \sigma_1 + 3\varepsilon_X \sigma) C (a_{22} - a_{23})] \left. \right\} L_\alpha - \left\{ \frac{\sqrt{6}}{9r_{C-II}} \left[\left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial a_{21}}{\partial \beta_2} \right) - \right. \right. \\ & - \frac{9}{8} \left(\frac{\partial a_{22}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial a_{22}}{\partial \beta_2} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial a_{23}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \beta_2} \right) \left. \right] - \\ & \left. \frac{\sqrt{3}}{3r_{C-II}} \varepsilon_Y \sigma C (\sigma_X \sigma_1 + \varepsilon_Y \sigma + 3\varepsilon_X \sigma) (a_{22} - a_{23}) \right\} L_\beta; \\ \frac{\partial a_{xz}}{\partial Q_i^z} = & \left\{ \frac{1}{3} \left[\left(\frac{\partial a_{21}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{23}}{\partial q_1} \right) - \left(\frac{\partial a_{21}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{23}}{\partial q_2} \right) \right] + \right. \\ & + \frac{1}{r_{C-II}} \varepsilon_X \sigma \sigma_1 C \left[3(\varepsilon_Z \sigma_1 - \varepsilon_Y \sigma) (a_{11} - a_{12}) + 3(\varepsilon_Y \sigma - \varepsilon_Z \sigma_1) (a_{21} - a_{22}) + \right. \\ & + \left. \frac{7}{2} (\varepsilon_Y \sigma - \varepsilon_Z \sigma_1) (a_{11} - a_{23}) \right] \left. \right\} L_{q^+} + \left\{ \frac{1}{3r_{C-II}} \left[\left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \alpha_{23}} \right) - \right. \right. \\ & - \left. \left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \alpha_{13}} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \alpha_{13}} \right) \right] - \frac{\sqrt{2}}{2r_{C-II}} C \left[\varepsilon_Y \sigma_1 (\varepsilon_X \sigma_1 + \varepsilon_Z \sigma_1 + 3\varepsilon_X \sigma) (a_{11} - a_{12}) - \right. \\ & - \left. \left(\frac{8}{3} \varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma_1^2 + \frac{8}{3} \varepsilon_Y \varepsilon_Z \sigma_1^2 + 4\varepsilon_X \varepsilon_Z \sigma_1^2 + 3\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma^2 + 5\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma \sigma_1 + \varepsilon_Y^2 \sigma^2 \right) (a_{21} - a_{22}) - \right. \\ & - \left. \frac{7}{6} \varepsilon_Y \varepsilon_1 (3\varepsilon_X \sigma + \varepsilon_X \sigma_1 + \varepsilon_Z \sigma_1) (a_{22} - a_{23}) \right] \left. \right\} L_\alpha + \left\{ \frac{1}{3r_{C-II}} \left[\left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \beta_1} \right) - \right. \right. \\ & - \left. \left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \beta_2} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \beta_2} \right) \right] + \frac{\sqrt{2}}{2r_{C-II}} C \left[\sigma_1 (3\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma + 12\varepsilon_X \varepsilon_Z \sigma_1 + 5\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma_1 + \right. \\ & + 5\varepsilon_Y \varepsilon_Z \sigma_1) (a_{11} - a_{12}) + 3\varepsilon_Y \sigma (\varepsilon_Y \sigma + \varepsilon_X \sigma_1 + 3\varepsilon_X \sigma) (a_{21} - a_{22}) + \\ & \left. \left. + \frac{7}{2} \varepsilon_Y \sigma (\varepsilon_X \sigma_1 + \varepsilon_Y \sigma + 3\varepsilon_X \sigma) (a_{22} - a_{23}) \right] \right\} L_\beta; \end{aligned}$$

$$C = [12\varepsilon_X \varepsilon_Z \sigma_1^2 + 5\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma_1^2 + 5\varepsilon_Y \varepsilon_Z \sigma_1^2 + 9\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma^2 + 6\varepsilon_X \varepsilon_Y \sigma \sigma_1 + 3\varepsilon_Y^2 \sigma^2]^{-1}.$$

* Для типа A_1 приведены деформационные части производных. Валентные см. в (11).

Из всех вариантов экспериментальным значениям наилучшим образом удовлетворяет совокупность, полученная при выборе знаков +++ (b' , A_1), -++ (g' , A_1), -++ (g' , E):

$$\frac{\partial a_{11}}{\partial q'} + \frac{\partial a_{12}}{\partial q'} = 5,99; \quad \sum_{i=1}^3 \frac{\partial a_{2i}}{\partial q_2} = 9,44; \quad \frac{\partial a_{11}}{\partial q'} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q'} = 2,86;$$

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{r_{C-H}} \left(\frac{\partial a_{2i}}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial a_{2i}}{\partial \beta_2} - \frac{\partial a_{1i}}{\partial \beta} \right) = 1,14; \quad \frac{\partial a_{21}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{22}}{\partial q_2} = 4,30;$$

$$\frac{\partial a_{21}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{23}}{\partial q_2} = 2,90; \quad \frac{1}{r_{C-H}} \left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \alpha_{23}} \right) = 1,61;$$

$$\frac{1}{r_{C-H}} \left(\frac{\partial a_{21}}{\partial \beta_2} - \frac{\partial a_{23}}{\partial \beta_2} \right) = -2,40;$$

$$\frac{1}{r_{C-H}} \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \beta} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \beta} \right) = -2,89 (\text{Å}^2); \quad a_{11} - a_{12} = 0,35;$$

$$a_{21} - a_{22} = 5,12; \quad a_{21} - a_{23} = 5,85 (\text{Å}^3).$$

Как и ожидалось, значения электрооптических параметров в HSiCl_3 в большинстве случаев выше, чем в HCCl_3 (¹⁴). Различия между $a_{21} - a_{22}$ и $a_{21} - a_{23}$, $\frac{\partial a_{21}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{22}}{\partial q_2}$ и $\frac{\partial a_{21}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{23}}{\partial q_2}$ говорят о заметном отклонении симметрии связи Si—Cl от аксиальной. Эллипсоид поляризуемости связи Si—Cl в HSiCl_3 более вытянут, чем в SiCl_4 (⁹) и по сравнению с наблюдаемым в HCCl_3 .

Саратовский педагогический институт

Поступило

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

25 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Hemptinne, J. Wouters, Nature, v. 138, 884 (1936). ² F. Francois, M. Buisset, C.R., v. 230, 1946 (1950). ³ J. M. Delfosse, Nature, v. 137, 868 (1936). ⁴ H. Burger, A. Ruoff, Spectrochim. acta, v. A26, 1449 (1970). ⁵ H. Murata, K. Kawai, J. Chem. Phys., v. 23, 2451 (1955). ⁶ D. E. Freeman, M. Kent Wilson, Zs. phys. Chem. (BRD), B. 35, 335 (1962). ⁷ Ю. А. Алешонкова, А. Д. Плотникова, Журн. прикл. спектроскоп., т. 12, 1038 (1970). ⁸ Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970; Л. М. Свердлов, Оптика и спектроскопия, т. 14, 731 (1963). ⁹ В. С. Дернова, И. Ф. Ковалев, М. Г. Воронков, ДАН, т. 202, 625 (1972). ¹⁰ В. С. Дернова, И. Ф. Ковалев и др., ДАН, т. 211, 137 (1973). ¹¹ А. В. Сечкарев, Оптика и спектроскопия, т. 19, 721 (1965). ¹² Л. П. Калашникова, Н. К. Сидоров, Оптика и спектроскопия, т. 28, 1124 (1970). ¹³ Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, Оптика и спектроскопия, т. 15, 315 (1963). ¹⁴ Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, М. М. Сушинский, Оптика и спектроскопия, т. 17, 374 (1964).