

Исследование электронного строения дифенилсилана методами функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии

© Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: danilenko@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2012 г.)

Исследовано электронное строение дифенилсилана Ph_2SiH_2 методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии, а также с помощью квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности. На основе расчетов построен теоретический рентгеновский эмиссионный $\text{Si}K_{\beta_1}$ -спектр Ph_2SiH_2 , энергетическая структура и форма которого оказались в хорошем согласии с экспериментом. Совместное рассмотрение результатов расчетов и тонкой структуры экспериментального $\text{Si}K_{\beta_1}$ -спектра дифенилсилана позволило в деталях описать особенности химического взаимодействия в этом соединении. Путем анализа натуральных связевых орбиталей получены количественные характеристики гибридизации атомных орбиталей в исследуемой молекуле.

1. Введение

Силаны и их производные (фенилсиланы) являются широко используемыми соединениями в различных реакциях органического синтеза (например, при получении ценных кремнийорганических полимеров), а также как источник чистого кремния для микроэлектронной промышленности [1–11]. В последнее время появилось значительное число работ по исследованию фенилсиланов и их производных в качестве перспективных материалов для создания кремнийорганических светодиодов, которые обладают высокой эффективностью, яркостью и могут излучать в широком интервале длин волн при использовании различных заместителей. Также в качестве примера можно указать использование дифенилсилана в реакциях региоспецифического синтеза алкенов (реакция Виттига) [12]. Целенаправленный синтез различных материалов на основе фенилсиланов невозможен без установления закономерностей формирования их электронной и атомной структуры, определяющих в решающей мере весь спектр физико-химических свойств.

Одним из хорошо апробированных методов исследования электронной структуры соединений является метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии [13,14]. Благодаря анализу различных серий рентгеновских линий этот метод позволяет исследовать систему молекулярных уровней соединения, оценить степень участия определенных атомов и атомных орбиталей (АО) в образовании химических связей в молекулах и кристаллах. В частности $\text{Si}K_{\beta_1}$ -спектры, которые образуются в результате электронных переходов с $3p$ -уровней кремния на вакансию в $\text{Si } 1s$ -уровне, отображают вклады $3p$ -АО кремния в молекулярные орбитали (МО) валентной полосы исследуемых кремнийорганических соединений. Интенсивности компонент $\text{Si}K_{\beta_1}$ -спектра в приближении

МО ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей) пропорциональны квадратам коэффициентов C_{if}^2 линейной комбинации атомных волновых функций, подробнее это изложено в разделе 3.

В свою очередь метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) позволяет с высоким разрешением ($\sim 10^{-3}$ eV) измерять потенциалы ионизации (ПИ) валентных электронов, выбитых из образца ультрафиолетовым излучением [15]. Совокупность методов рентгеновской эмиссионной спектроскопии и ФЭС позволяет более точно определить энергетическую структуру валентной полосы исследуемых соединений.

Рентгеноспектральное исследование фенилсиланов было проведено ранее [16–18], однако или эти исследования не были сопоставлены с теоретическими расчетами, или расчеты того времени не могли дать достаточную точность описания деталей рентгеновских эмиссионных спектров [17]. В последнее время были проведены современные квантово-химические расчеты ряда фенилсиланов, но они касались только структурных характеристик молекул и их конформационных свойств [19,20].

Применение в исследованиях электронного строения молекулярных объектов современных программ квантово-химических расчетов дает возможность всесторонне разобраться в его деталях, установить закономерности формирования МО с участием электронных волновых функций атомов и фрагментов. Совместное экспериментально-теоретическое исследование электронного строения сложных молекулярных объектов делает результаты максимально достоверными, наглядными и понятными.

Основной целью настоящей работы является выяснение закономерностей формирования электронной структуры дифенилсилана Ph_2SiH_2 путем совместного анализа расчетных и рентгеноспектральных данных.

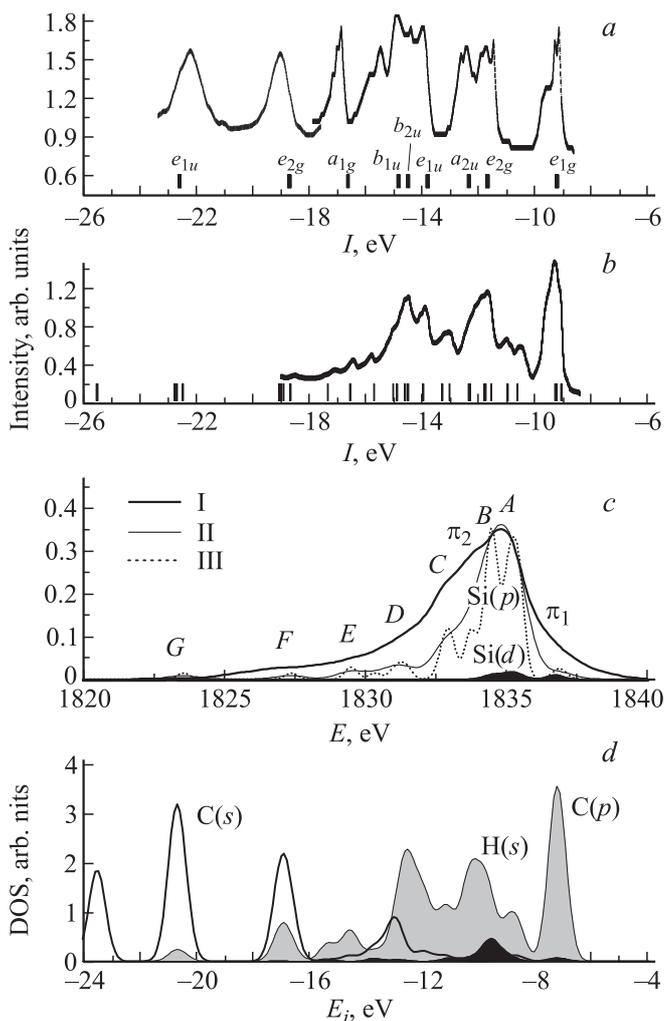


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры и диаграммы орбитальных энергий C_6H_6 (a) и Ph_2SiH_2 (b). c — экспериментальный рентгеновский эмиссионный SiK_{β_1} -спектр Ph_2SiH_2 (I) и распределение плотностей электронных состояний $Si(p)$ (II — $\gamma = 0.5$ eV, III — $\gamma = 0.3$ eV) и $Si(d)$ (затемненная область). Буквами обозначены компоненты SiK_{β_1} -спектра. d — распределение плотностей электронных состояний $C(s)$, $C(p)$, $H(s)$ (затемненная область).

рентгеновских эмиссионных SiK_{β_1} -спектров, фотоэлектронных спектров бензола C_6H_6 [34] и Ph_2SiH_2 [35–37], а также данных квантово-химических расчетов методом ТФП V3LYP/6-311G**. На рис. 2 показаны экспериментальный рентгеновский эмиссионный SiK_{β_1} -спектр Ph_2SiH_2 и соответствующий теоретический SiK_{β_1} -спектр (показаны спектры с различной шириной лоренцевой функции: $\gamma = 0.5$ и 0.3 eV), построенный на основе расчета распределения $Si(p)$ плотности электронных состояний. Также на рис. 2 приведены распределения плотности электронных состояний $Si(d)$, $C(s)$, $C(p)$, $H(s)$, диаграммы орбитальных энергий C_6H_6 , Ph_2SiH_2 и ФЭС Ph_2SiH_2 и C_6H_6 , необходимые для анализа химического связывания в этой молекуле. Построенные на основе

расчетов распределения электронной плотности дают информацию о вкладах соответствующих АО в МО валентной полосы Ph_2SiH_2 .

В табл. 2 приведены данные расчетов параметров МО Ph_2SiH_2 , дополненные значениями энергий компонент SiK_{β_1} -спектра и ПИ Ph_2SiH_2 , состав МО и преимущественный характер химической связи в дифенилсилане.

Сопоставление ФЭС бензола с ФЭС Ph_2SiH_2 демонстрирует определенное сходство этих спектров. Замещение атома водорода в молекулах бензола атомом кремния приводит к малому возмущению МО C_6H_6 . Особенно хорошо это видно для пиков ФЭС с высокими энергиями ПИ (13–24 eV). В то же время в ФЭС Ph_2SiH_2 появляется ряд пиков с ПИ 10.5, 11.0, 13.1 eV, отсутствующих в ФЭС бензола, соответствующих наличию химических связей $Si-C(Ph)$. Интерпретацию как ФЭС, так и SiK_{β_1} -спектра Ph_2SiH_2 легко провести на основе сопоставления с энергетической структурой и составом МО, полученными в результате расчетов.

Как видно из рис. 2 и данных табл. 2, совокупность МО дифенилсилана можно разбить на ряд групп, большая часть из которых представляет собой наборы уровней, возникающих в результате расщепления уровней бензола при взаимодействии его с атомом кремния. Число уровней в этих группах равно произведению кратности вырождения соответствующего уровня бензола на число фенильных лигандов в кремнийорганической молекуле.

Сравнение экспериментального и теоретического SiK_{β_1} -спектров показывает, что проведенный нами расчет хорошо передает как энергетическую структуру SiK_{β_1} -спектра Ph_2SiH_2 , так и его форму. Положение компонент (π_1 , A, B, π_2 , C, D, E, F, G) экспериментального и расчетного спектров $Si(p)$ совпадают с точностью до 0.3 eV.

Наиболее коротковолновая компонента SiK_{β_1} (π_1), согласно расчетам, отражает взаимодействие π -системы бензольного кольца с p -орбиталями кремния, которое известно как эффект сверхсопряжения в кремнийорганических соединениях [38]. Кроме того, в формировании π_1 -компоненты SiK_{β_1} -спектра дифенилсилана вносит вклад $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие $Si-C(Ph)$ d -АО кремния и π -МО бензола. Однако оба этих типа связи играют незначительную роль в формировании общей картины химического связывания в молекуле Ph_2SiH_2 , на что указывает малая интенсивность π_1 -компоненты по сравнению с интенсивностью основного максимума SiK_{β_1} -спектра.

Главный максимум SiK_{β_1} -спектра (A, B) отражает основное взаимодействие p_{α} -АО кремния как с p -АО углерода кольца, так и с s -АО водородных атомов. Согласно расчетам, небольшой вклад в указанные взаимодействия вносят d -АО кремния ввиду их значительной диффузности. Этому максимуму соответствуют те самые дополнительные пики в ФЭС Ph_2SiH_2 , о которых сообщалось выше, причем компонента B обусловлена

Таблица 2. Потенциалы ионизации I_{MO} ФЭС и энергии E компонент SiK_{β_1} -спектра Ph_2SiH_2 , рассчитанные энергии МО ε_i , состав МО C^2 и соответствующий им тип химических связей

I_{MO} , eV	E , eV	ε_i , eV	$C^2, \%$			Тип связи
			Si	H	Ph	
9.1(п)	1836.9	-6.835	1(p)	3	96	(s, p) $_{\sigma}$ Si-H
		-7.007	1(p)	1	98	(s, p) $_{\sigma}$ Si-H
9.3	(A)	-7.029	0	0	100	$p_{\pi}C(Ph)$
9.5(п)		-7.056	1(p) + 1(d)	3	95	$p_{\pi}, d_{\pi} Si-C(Ph),$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
10.5	1834.9	-8.404	16(p) + 1(d)	1	82	$p_{\sigma}, d_{\pi} Si-C(Ph),$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
11.0		-8.754	3(s) + 16(p) + 1(d)	11	69	$p_{\sigma}, d_{\pi} Si-C(Ph),$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
11.7	(B)	-9.328	22(p) + 1(d)	40	37	$p_{\sigma}, d_{\pi} Si-C(Ph)$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
11.9(п)		-9.539	0	0	100	$p_{\sigma}C(Ph)$
12.1(п)	1833.8	-9.583	5(p)	7	88	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
		-10.078	1(s) + 6(p)	7	86	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
13.1(ш)	1832.9	-10.132	1(s) + 2(p)	0	97	$p_{\pi}Si-C(Ph)$
		-10.815	4(s) + 6(p)	7	83	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
13.9	(C)	-11.075	4(p)	0	96	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$
14.5		-11.742	0	0	100	$p_{\sigma}C(Ph)$
15.0(п)	1831.3	-11.76	0	0	100	$p_{\sigma}C(Ph)$
		-12.288	0	0	100	$p_{\sigma}C(Ph)$
15.8	(D)	-12.396	2(p)	1	97	$p_{\sigma}Si-C(Ph),$ (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
		-12.686	6(s) + 1(p)	3	90	(sp) $_{\sigma}$ Si-C(Ph), (s, p) $_{\sigma}$ Si-H
16.4	(E)	-12.815	1(p)	0	99	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$
		-13.494	29(s) + 1(p)	6	64	$s_{\sigma}Si-C(Ph)$ $s_{\sigma}Si-H$
17.1	1829.5	-14.346	2(p)	0	98	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$
18.5		-15.142	40(s)	4	56	$s_{\sigma}Si-C(Ph)$ $s_{\sigma}Si-H$
18.5	(F)	-16.475	1(p)	0	99	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$
		-16.71	5(s)	0	95	$s_{\sigma}Si-C(Ph)$
18.5	(G)	-16.796	0	0	100	$s_{\sigma}C(Ph)$
		-16.867	12(s)	1	87	$s_{\sigma}Si-C(Ph)$ $s_{\sigma}Si-H$
18.5	1823.6	-20.3	1(p)	0	99	$p_{\sigma}Si-C(Ph)$
		-20.508	5(s)	0	95	$s_{\sigma}Si-C(Ph)$
18.5	1823.6	-20.572	0	0	100	$s_{\sigma}C(Ph)$
		-20.579	0	0	100	$s_{\sigma}C(Ph)$
18.5	1823.6	-23.325	0	0	100	$s_{\sigma}C(Ph)$
		-23.361	0	0	100	$s_{\sigma}C(Ph)$

Примечание. В первом столбце в скобках: п — плечо пика в ФЭС, ш — широкая полоса в ФЭС.

в основном σ -взаимодействием p -АО кремния с s -АО водорода.

Компонента SiK_{β_1} -спектра π_2 обусловлена π -взаимодействием p -электронов атома кремния с p -электронами атомов углерода фенильного кольца ($p_{\pi}-p_{\pi} Si-C(Ph)$).

Слабоинтенсивные длинноволновые компоненты SiK_{β_1} -спектра (D, E, F, G) отражают смешивание s - и p -валентных электронов атома кремния преимущественно с $2s$ -электронами атомов углерода бензольного кольца. Вклад $3p$ -валентных электронов кремния в

Таблица 3. Заселенности и гибридизация Si–C и Si–H натуральных связевых орбиталей для Ph₂SiH₂

Связь σ_{AB}	Заселенность*	HCO**
Si–C ₁	1.9618(0.0312)	$0.5432(sp^{2.85}d^{0.03})_{Si} + 0.839(sp^{2.38})_C$
Si–H ₂	1.9808(0.0141)	$0.6382(sp^{3.10}d^{0.03})_{Si} + 0.7699(s)_H$
Si–C ₇	1.9619(0.0313)	$0.5432(sp^{2.86}d^{0.03})_{Si} + 0.8396(sp^{2.38})_C$
Si–H ₈	1.9808(0.0141)	$0.6382(sp^{3.09}d^{0.03})_{Si} + 0.7698(s)_H$

Примечание. *В скобках указаны заселенности для антисвязующих σ^* -HCO. **Показаны только связующие σ -HCO.

образование соответствующих МО, отвечающих этим компонентам, мал, на это указывают незначительные их интенсивности.

Кроме стандартного определения заселенностей по Малликену особенности химического взаимодействия в молекуле Ph₂SiH₂ были изучены на основании анализа натуральных связевых орбиталей (HCO).

В табл. 3 представлены заселенности и гибридизация Si–C и Si–H HCO для Ph₂SiH₂. Каждую натуральную орбиталь связи σ_{AB} можно представить в виде суммы (связующая натуральная орбиталь связи) и разности (антисвязующая натуральная орбиталь связи) двух валентных гибридизированных орбиталей h_A и h_B атомов A и B

$$\sigma_{AB} = C_A h_A + C_B h_B, \quad (4)$$

$$\sigma_{AB}^* = C_B h_A - C_A h_B, \quad (5)$$

где C_A и C_B — поляризационные коэффициенты.

В молекуле Ph₂SiH₂ имеются две связующие HCO для связей Si–C₁ и Si–C₇, две связующие HCO для связей Si–H₂ и Si–H₈ и такое же количество соответствующих антисвязующих орбиталей. Как видно из значений поляризационных коэффициентов (табл. 3), для связей Si–C происходит смещение электронной плотности в сторону атомов углерода, а для связей Si–H — смещение электронной плотности от атома кремния к атому водорода. Такое смещение обусловлено различной электроотрицательностью атомов Si (1.8), H (2.1), C (2.5), входящих в молекулу дифенилсилана. Как видно из полученных значений заселенностей HCO, в молекуле Ph₂SiH₂ образуются гибридные орбитали атома Si, близкие к sp^3 -электронной конфигурации, характерной для тетраэдрически координированного атома кремния.

5. Заключение

Электронное строение дифенилсилана исследовано методами функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Построенные теоретические SiK_{β_1} -спектры Ph₂SiH₂ оказались в хорошем согласии с экспериментом. На основе анализа данных квантово-химических расчетов показано, что валентные p -электронные состояния кремния составляют малую долю в составе МО Ph₂SiH₂. В результате этого тонкая структура рентгеновского эмиссионного SiK_{β_1} -спектра

определяется системой уровней лигандов, слабо возмущенных взаимодействием с валентными АО кремния. Установлены детали распределения электронной плотности в молекуле Ph₂SiH₂ на базе полученных значений поляризационных коэффициентов HCO.

Список литературы

- [1] J.-U. Kim, H.-B. Lee, J.-S. Shin, Y.-H. Kim, Y.-K. Joe, H.-Y. Oh, C.-G. Park, S.-K. Kwon. Synth. Met. **150**, 27 (2005).
- [2] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim. Chem. Lett. **118**, 11974 (1996).
- [3] V. Cimrova, D. Neher, M. Remmers, I. Kminek. Adv. Mater. **10**, 676 (1998).
- [4] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi. J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974 (1996).
- [5] J. Luo, Z. Xie, J.W.Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qui, H.S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B.Z. Tang. Chem. Commun. **18**, 1740 (2001).
- [6] Z. Gao, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi, C.W. Tang. Appl. Phys. Lett. **74**, 865 (1999).
- [7] C.-C. Wu, C.-W. Chen, Y.-T. Lin, H.-L. Yu, J.-H. Hsu, T.-Y. Luh. Appl. Phys. Lett. **79**, 3023 (2001).
- [8] Y.-H. Kim, D.-C. Shin, S.-H. Kim, C.H. Ko, H.S. Yu, Y.S. Chae, S.-K. Kwon. Adv. Mater. **13**, 1690 (2001).
- [9] N.G. Pschirer, T. Miteva, U. Evans, R.S. Roberts, A.R. Marshall, D. Neher, M.L. Myrick, U.H.F. Bunz. Chem. Mater. **13**, 2691 (2001).
- [10] H.T. Shih, C.H. Lin, H.H. Shih, C.-H. Cheng. Adv. Mater. **14**, 1409 (2002).
- [11] S.-F. Liu, Q. Wu, H.L. Schimider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popovic, S. Wang. J. Am. Chem. Soc. **122**, 3671 (2000).
- [12] C.J. O'Brien, J.L. Tellez, Z.S. Nixon, L.J. Kang, A.L. Carter, S.R. Kunkel, K.C. Przeworski, G.A. Chass. Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 6836 (2009).
- [13] А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган. Рентгеновские спектры и химическая связь. Наук. думка, Киев (1980). 420 с.
- [14] Л.Н. Мазалов, В.Д. Юматов, В.В. Мурахтанов, Ф.Х. Гельмуханов, Г.Н. Доленко, Е.С. Глушкин, А.В. Кондратенко. Рентгеновские спектры молекул. Наука, Новосибирск. (1977). 331 с.
- [15] M. Ellis, M.F. Timothy, G. Wright. Electronic and photoelectron spectroscopy. Cambridge University Press. (2005). 286 p.
- [16] М.М. Татевосян, А.Т. Шуваев, А.П. Землянов. ЖСХ, **18**, 4, 684 (1977).
- [17] А.Т. Шуваев, М.М. Татевосян, В.М. Копылов, Н.Н. Харабаев. Теорет. и эксперим. химия **20**, 3, 369 (1984).
- [18] P.N. Dyachkov, N.V. Ioslovich, A.A. Levin. Theoret. Chim. Acta (Bed.). **40**, 237 (1975).

- [19] A.R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano. *J. Phys. Chem. A* **105**, 5933 (2001).
- [20] A.R. Campanelli, A. Domenicano, F. Ramondo, I. Hargittai. *Struct. Chem.* **22**, 2, 361 (2011).
- [21] М.А. Блохин. Методы рентгеноспектральных исследований, Физматгиз, М. (1959). 386 с.
- [22] Gaussian 03, Revision A.1 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA (2003).
- [23] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [24] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [25] A.D. McLean, G.S. Chandler. *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- [26] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [27] M. Nag, P.P. Gaspar. *Chem. Eur. J.* **15**, 8526 (2009).
- [28] Y.-Q. Ding, Q.-A. Qiao, P. Wang, G.-W. Chen, J.-J. Han, Q. Xu, S.-Y. Feng. *Chem. Phys.* **367**, 167 (2010).
- [29] I. Pavel, K. Strohfeltdt, C. Strohmman, W. Kiefer. *Inorg. Chim. Acta.* **357**, 1920 (2004).
- [30] M. Alcolea Palafox, P.C. Gomez, L.F. Pacios. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **528**, 269 (2000).
- [32] Л.Н. Мазалов. Рентгеновские спектры. ИХХ СО РАН, Новосибирск (2003). 329 с.
- [32] M.K. Rofouei, G.A. Lawless, A. Morsali, P.B. Hitchcock. *X-Ray Struct. Anal. Online* **21**, 103 (2005).
- [33] В.Н. Воо. *J. Korean Phys. Soc.* **59**, 5, 3205 (2011).
- [34] Л.Н. Мазалов. *ЖСХ* **44**, 1, 7 (2003).
- [35] В.Ф. Травень, В.В. Редченко, М.Ю. Эйсмонт, Б.И. Степанов. *ЖОХ* **51**, 1297 (1981).
- [36] В.Ф. Травень, В.В. Редченко, Б.И. Степанов. *ЖОХ* **52**, 2262 (1982).
- [37] G. Distefano, S. Pignataro, L. Szepes, J. Borossay. *J. Organomet. Chem.* **104**, 173 (1976).
- [38] М Дьюар. Сверхсопряжение. Мир, М. (1965). 206 с.