

14,16

Рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронного строения фенилциclosиланов $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$)

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

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

E-mail: tdanil1982@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2013 г.)

Получены рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\alpha_{1,2}$ - и $\text{SiK}\beta_1$ -спектры ряда фенилциclosиланов $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$). С использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности проведена интерпретация тонкой структуры $\text{SiK}\beta_1$ -спектров. Построены распределения плотностей электронных состояний атомов кремния по валентной полосе, установлены типы химических связей, обеспечивающих взаимодействия Si-Si и Si-Ph. На основе теории натуральных связевых орбиталей проведен анализ химического связывания в исследованном ряду фенилциclosиланов.

1. Введение

Исследования поли-, олигосиланов, в том числе циклосиланов, стимулированы широким практическим применением таких соединений. Известно [1-9], что кремнийорганические соединения, такие как поли- и циклосиланы, имеют необычные оптические свойства, например сильное поглощение в ультрафиолетовой области, что может быть использовано, в частности, в фотолитографии при производстве полупроводниковых электронных устройств на основе кремния. Кроме того, эти соединения в силу структурных особенностей обладают нелинейными оптическими характеристиками. Кремнийорганические соединения имеют высокие температуры деградации. С помощью допирования кремнийорганических полимеров можно управлять их электропроводящими свойствами и получать полупроводниковые и электропроводящие соединения. Наиболее полный обзор, посвященный физико-химическим свойствам и практическому применению поли-, олигосиланов, недавно приведен в [10].

Многие свойства таких кремнийорганических соединений аналогичны характеристикам, проявляемым соответствующим углеводородным соединением, так как кремний изовалентен углероду, однако с точки зрения электронной структуры имеются существенные различия. Например, оптические спектральные свойства циклополисиланов определяются высоколежащими Si-Si σ -молекулярными орбиталями (МО) и низколежащими σ^* -МО, тогда как в углеводородных соединениях они определяются π - π^* -электронными переходами ароматической системы. Теория σ -делокализации, развитая для олигосиланов [11-16] по аналогии с π -делокализацией для углеводородных соединений, применима и для циклосиланов.

Расчеты электронной структуры поли- и циклосиланов в основном и возбужденном состояниях с целью интерпретации спектроскопических и физико-химических свойств приведены в многочисленных работах [17-20].

Несколько обзоров суммируют полученные результаты теоретического исследования электронного строения различных полисиланов [21-26].

Экспериментальные работы в основном касались исследования оптических [27] и фотоэлектронных спектров [28-30] рассматриваемых кремнийорганических соединений. Существует ограниченное число работ, посвященных исследованию электронной структуры кремнийорганических соединений методом рентгеновской спектроскопии [31-37], хотя этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими спектральными методами [38,39].

Благодаря анализу различных серий рентгеновских линий метод рентгеновской спектроскопии позволяет исследовать систему молекулярных уровней соединения, оценить степень участия определенных атомов и атомных орбиталей в образовании химических связей в молекулах и кристаллах. Так, например, рентгеновский эмиссионный $\text{SiK}\beta_1$ -спектр возникает в результате электронных переходов с валентных уровней на предварительно ионизированный $1s$ -уровень кремния. Такие электронные переходы подчинены дипольным правилам отбора, в связи с чем в $\text{SiK}\beta_1$ -спектрах проявляются только те валентные молекулярные уровни, которые образованы с участием $3p$ -электронов кремния. При этом интегральные интенсивности компонентов спектра пропорциональны Si $3p$ -заселенностям МО соединения. Это обстоятельство позволяет определить степень участия атома кремния в химических связях по тонкой структуре $\text{SiK}\beta_1$ -спектров.

Рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\alpha_{1,2}$ -спектры образуются в результате дипольных электронных переходов между внутренним $2p$ -уровнем и вакансией в $1s$ -уровне кремния. Влияние изменений химического взаимодействия атома кремния в различных соединениях проявляется только в сдвигах максимумов $\text{SiK}\alpha_{1,2}$ -спектров, обусловленных различным экранированием остовных уровней и соответствующим изменением заряда иона кремния.

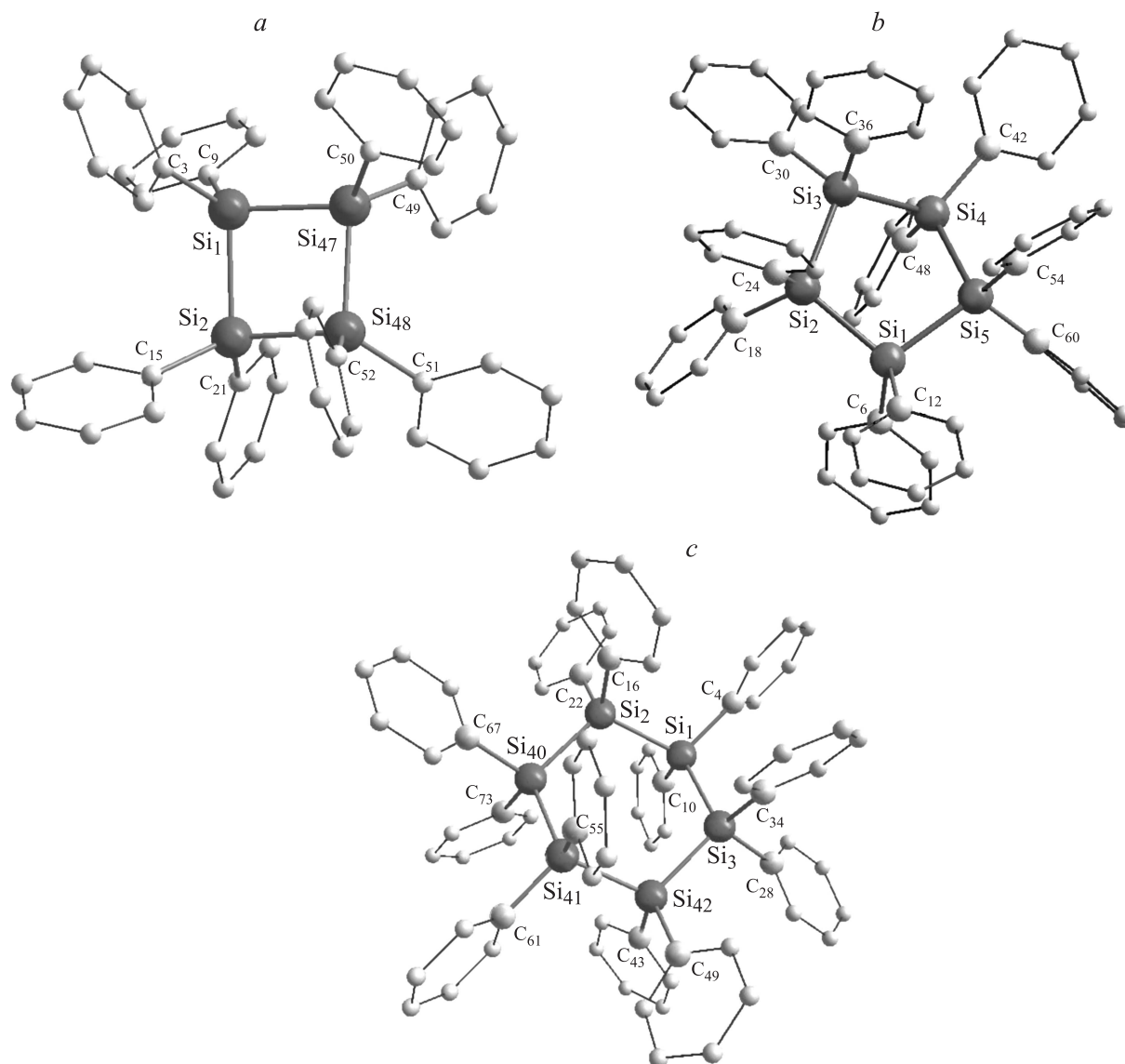


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекул $(\text{SiPh}_2)_4$ (a), $(\text{SiPh}_2)_5$ (b) и $(\text{SiPh}_2)_6$ (c).

Основной задачей настоящего исследования является выяснение закономерностей формирования электронной структуры циклических кремнийорганических соединений $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$): $(\text{SiPh}_2)_4$ (октафенилтетрациклосилан), $(\text{SiPh}_2)_5$ (декафенилпентациклосилан) и $(\text{SiPh}_2)_6$ (додэкафенилгексациклосилан) — путем совместного анализа расчетных и рентгеноспектральных данных.

2. Экспериментальная часть

Рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\beta_1$ - и $\text{SiK}_{1,2}$ -спектры $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$, $(\text{SiPh}_2)_6$, SiPh_4 получены на спектрографе ДРС-2М [40] с фокусировкой по методу Иоганна. Использовался кварцевый кристаллоанализатор (10 $\bar{1}0$) с радиусом изгиба 500 мм. Разрешающая сила спектрографа, измеренная по дублету $\text{CoK}\alpha_{1,2}$, составля-

ла 15 000, что соответствует аппаратурному искажению в области исследуемой линии 0.15 eV. Для регистрации спектров использовался фотометод, время экспозиции $\text{SiK}\beta_1$ -спектров составляло около 30 h при режиме рентгеновской трубки БХВ-9Pd ($U = 22 \text{ kV}$ и $I = 90 \text{ mA}$).

3. Квантово-химические расчеты

Расчеты атомной структуры и электронного строения молекул проводились методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного комплекса Gaussian 03 [41]. Оптимизация геометрии молекул и расчет распределения электронной плотности проводились с использованием гибридного трехпараметрического функционала B3LYP (Becke, Lee–Yang–Parr) с корреляционной частью в форме Ли–Янга–Парра [42] и обменной частью Бекке [43].

Для всех атомов исследуемых соединений использовался стандартный расширенный валентно-расщепленный базис 6-311G** [44,45]. Такая схема расчета была успешно применена для квантово-химических расчетов большого количества кремнийорганических соединений [46–49]. Начальные координаты атомов, необходимые для расчетов оптимизации, были взяты из кристаллографических данных для соединений $(\text{SiPh}_2)_4$ [50], $(\text{SiPh}_2)_5$ [51], $(\text{SiPh}_2)_6$ [52].

Энергии рентгеновских переходов $E_{i,j}$ вычислялись как разности между энергиями валентных ε_i и внутренних уровней ε_j , найденных в приближении „замороженных“ орбиталей (вертикальные потенциалы ионизации по теореме Купманса),

$$E_{i,j} = \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (1)$$

Интенсивности рентгеновских переходов с занятых молекулярных орбиталей на основную атомную орбиталь (АО) j атома A вычислялись по формулам [53]

$$I_{ij} \propto \left| \int \varphi_i^A(r)(er)\varphi_j(r)d\tau \right|^2 = N \left| \int \sum_A \varphi_{1s}^A(r)(er) \sum_A C_{jp} \varphi^A(r) d\tau \right|^2, \quad (2)$$

$$I_{ij}^A \sim N \sum_i |C_{ij}^A|^2, \quad (3)$$

где C_{ij}^A — коэффициенты ЛКАО¹, с которыми в избранные МО входят АО i и j ; N — нормировочный множитель, e — заряд электрона. Для получения эмиссионного $\text{SiK}\beta_1$ -спектра найденные из расчета коэффициенты C_{ij}^2 ($j = 3p$) суммировались по формуле (3) для атомов кремния. При построении рентгеновских эмиссионных спектров дискретные линии, возникающие за счет переходов с определенных МО, уширялись на лоренцову функцию с шириной $\gamma = 0.5$ eV.

Помимо стандартного анализа заселенностей по методу Малликена [54,55] для анализа распределения электронной плотности в исследованных молекулах циклофенилсиланов был использован метод натуральных связевых орбиталей (НСО) (или NBO — natural bond orbital) [56]. Расчеты НСО проводились в приближении V3LYP/6-311G(d, p) для оптимизированной геометрии молекул.

4. Обсуждение результатов

Молекулярная структура фенилциclosиланов $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4–6$) была оптимизирована методом ТФП, в качестве исходных данных использовались рентгеноструктурные результаты [50–52]. Оптимизированные структуры молекул представлены на рис. 1. Полученные в результате оптимизации значения геометрических па-

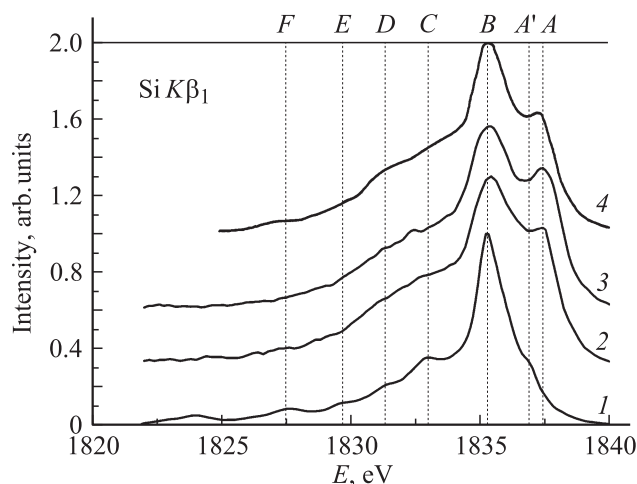


Рис. 2. Экспериментальные рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\beta_1$ -спектры соединений SiPh_4 (1) [34], $(\text{SiPh}_2)_4$ (2), $(\text{SiPh}_2)_5$ (3) и $(\text{SiPh}_2)_6$ (4).

раметров молекул и соответствующие экспериментальные значения представлены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, оптимизированные параметры атомного строения фенилциclosиланов находятся в хорошем согласии с экспериментальными для всех соединений. Отличие теоретических межатомных расстояний от экспериментальных значений составило около 0.02 Å, а величины валентных углов — около 1°. Установлено, что кремниевый цикл в $(\text{SiPh}_2)_4$ является практически плоским квадратом, где торсионный угол оптимизированной структуры равен 11.8° (эксперимент — 12.8°), в молекуле $(\text{SiPh}_2)_5$ он имеет конформацию искаженного конверта с торсионным углом 38.5° (эксперимент — 39.8°). В молекуле $(\text{SiPh}_2)_6$ с Si-циклом, имеющим конформацию типа „кресло“, рассчитанные и экспериментальные торсионные углы практически одинаковы и составляют 42.3 и 42.2° соответственно.

Электронное строение соединений $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4–6$) было исследовано с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии с интерпретацией полученных результатов на основе квантово-химических расчетов в приближении ТФП. В исследованных фенилциclosиланах присутствуют химические связи Si–C и Si–Si. Проанализируем проявление этих взаимодействий в $\text{SiK}\beta_1$ -спектрах соединений $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$ и $(\text{SiPh}_2)_6$. С этой целью на рис. 2 сопоставлены $\text{SiK}\beta_1$ -спектры фенилциclosиланов и тетрафенилсилана, тонкая структура спектра которого отражает только Si–C-взаимодействия, ввиду отсутствия связей Si–Si в SiPh_4 . В отличие от $\text{SiK}\beta_1$ -спектра тетрафенилсилана в спектрах циклических соединений присутствует четко выраженный пик А с энергией 1837.4 eV. Наличие коротковолновой компоненты А в тонкой структуре $\text{SiK}\beta_1$ -спектров всех исследованных фенилциclosиланов, по-видимому, следует рассматривать как проявление циклических Si–Si-связей.

¹ ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей.

Таблица 1. Расчетные значения геометрических параметров $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$), найденные в приближении ВЗЛР/6-311G**, и средние абсолютные отклонения (CAO) рассчитанных значений от экспериментальных данных [50-52]

| Межатомное расстояние | Расстояние, Å | | Валентный угол | ВЗЛР/6-311G**, deg | Эксперимент, deg |
|------------------------------------|---------------|-------------|--|--------------------|------------------|
| | ВЗЛР/6-311G** | Эксперимент | | | |
| $(\text{SiPh}_2)_4$ | | | | | |
| Si ₁ –Si ₂ | 2.411 | 2.381 | Si ₁ –Si ₄₇ –Si ₄₈ | 89.7 | 89.6 |
| Si ₁ –Si ₄₇ | 2.406 | 2.376 | Si ₁ –Si ₄₇ –C ₄₉ | 115.4 | 112.5 |
| Si ₄₇ –Si ₄₈ | 2.411 | 2.381 | Si ₁ –Si ₄₇ –C ₅₀ | 113.4 | 114.3 |
| Si ₄₈ –Si ₂ | 2.406 | 2.370 | Si ₄₇ –Si ₄₈ –Si ₂ | 89.7 | 89.7 |
| Si ₁ –C ₃ | 1.899 | 1.884 | Si ₄₇ –Si ₄₈ –C ₅₁ | 113.8 | 112.6 |
| Si ₁ –C ₉ | 1.903 | 1.889 | Si ₄₇ –Si ₄₈ –C ₅₂ | 116.0 | 118.9 |
| Si ₂ –C ₁₅ | 1.904 | 1.887 | Si ₄₈ –Si ₂ –Si ₁ | 89.7 | 89.7 |
| Si ₂ –C ₂₁ | 1.899 | 1.885 | Si ₄₈ –Si ₂ –C ₁₅ | 113.6 | 113.3 |
| Si ₄₇ –C ₄₉ | 1.899 | 1.884 | Si ₄₈ –Si ₂ –C ₂₁ | 115.5 | 112.2 |
| Si ₄₇ –C ₅₀ | 1.903 | 1.889 | Si ₂ –Si ₁ –Si ₄₇ | 89.7 | 89.6 |
| Si ₄₈ –C ₅₁ | 1.904 | 1.887 | Si ₂ –Si ₁ –C ₃ | 116.0 | 118.0 |
| Si ₄₈ –C ₅₂ | 1.899 | 1.885 | Si ₂ –Si ₁ –C ₉ | 113.7 | 112.6 |
| CAO | 0.021 | | CAO | 1.3 | |
| $(\text{SiPh}_2)_5$ | | | | | |
| Si ₁ –Si ₂ | 2.394 | 2.371 | Si ₁ –Si ₂ –Si ₃ | 103.9 | 102.7 |
| Si ₂ –Si ₃ | 2.408 | 2.385 | Si ₂ –Si ₃ –Si ₄ | 104.1 | 104.1 |
| Si ₃ –Si ₄ | 2.418 | 2.404 | Si ₃ –Si ₄ –Si ₅ | 104.3 | 104.4 |
| Si ₄ –Si ₅ | 2.443 | 2.413 | Si ₄ –Si ₅ –Si ₁ | 107.5 | 106.7 |
| Si ₅ –Si ₁ | 2.427 | 2.405 | Si ₅ –Si ₁ –Si ₂ | 104.1 | 104.8 |
| Si ₁ –C ₆ | 1.906 | 1.896 | Si ₁ –Si ₂ –C ₁₈ | 107.1 | 106.2 |
| Si ₁ –C ₁₂ | 1.909 | 1.885 | Si ₁ –Si ₂ –C ₂₄ | 115.7 | 116.3 |
| Si ₂ –C ₁₈ | 1.911 | 1.903 | Si ₂ –Si ₃ –C ₃₀ | 112.5 | 113.8 |
| Si ₂ –C ₂₄ | 1.903 | 1.877 | Si ₂ –Si ₃ –C ₃₆ | 107.7 | 108.6 |
| Si ₃ –C ₃₀ | 1.908 | 1.869 | Si ₃ –Si ₄ –C ₄₂ | 107.5 | 106.7 |
| Si ₃ –C ₃₆ | 1.912 | 1.882 | Si ₃ –Si ₄ –C ₄₈ | 113.6 | 114.3 |
| Si ₄ –C ₄₂ | 1.920 | 1.917 | Si ₄ –Si ₅ –C ₅₄ | 112.8 | 113.6 |
| Si ₄ –C ₄₈ | 1.911 | 1.908 | Si ₄ –Si ₅ –C ₆₀ | 110.0 | 108.5 |
| Si ₅ –C ₅₄ | 1.908 | 1.902 | Si ₅ –Si ₁ –C ₁₂ | 107.9 | 106.3 |
| Si ₅ –C ₆₀ | 1.910 | 1.911 | Si ₅ –Si ₁ –C ₆ | 113.0 | 113.5 |
| CAO | 0.017 | | CAO | 0.8 | |
| $(\text{SiPh}_2)_6$ | | | | | |
| Si ₁ –Si ₂ | 2.425 | 2.393 | Si ₁ –Si ₂ –Si ₄₀ | 113.3 | 113.2 |
| Si ₂ –Si ₄₀ | 2.428 | 2.394 | Si ₂ –Si ₄₀ –Si ₄₁ | 115.0 | 114.5 |
| Si ₄₀ –Si ₄₁ | 2.430 | 2.396 | Si ₄₀ –Si ₄₁ –Si ₄₂ | 113.0 | 113.6 |
| Si ₄₁ –Si ₄₂ | 2.425 | 2.393 | Si ₄₁ –Si ₄₂ –Si ₃ | 113.3 | 113.2 |
| Si ₄₂ –Si ₃ | 2.428 | 2.394 | Si ₄₂ –Si ₃ –Si ₁ | 115.0 | 114.5 |
| Si ₃ –Si ₁ | 2.430 | 2.396 | Si ₃ –Si ₁ –Si ₂ | 113.0 | 113.6 |
| Si ₁ –C ₄ | 1.914 | 1.903 | Si ₁ –Si ₂ –C ₁₆ | 112.4 | 113.3 |
| Si ₁ –C ₁₀ | 1.914 | 1.897 | Si ₁ –Si ₂ –C ₂₂ | 108.2 | 107.8 |
| Si ₂ –C ₁₆ | 1.914 | 1.894 | Si ₂ –Si ₄₀ –C ₆₇ | 107.3 | 105.4 |
| Si ₂ –C ₂₂ | 1.913 | 1.894 | Si ₂ –Si ₄₀ –C ₇₃ | 108.8 | 109.4 |
| Si ₄₀ –C ₆₇ | 1.915 | 1.897 | Si ₄₀ –Si ₄₁ –C ₅₅ | 109.0 | 109.6 |
| Si ₄₀ –C ₇₃ | 1.918 | 1.904 | Si ₄₀ –Si ₄₁ –C ₆₁ | 108.9 | 107.2 |
| Si ₄₁ –C ₅₅ | 1.914 | 1.903 | Si ₄₁ –Si ₄₂ –C ₄₃ | 112.4 | 113.3 |
| Si ₄₁ –C ₆₁ | 1.914 | 1.897 | Si ₄₁ –Si ₄₂ –Si ₄₉ | 108.2 | 107.8 |
| Si ₄₂ –C ₄₃ | 1.914 | 1.894 | Si ₄₂ –Si ₃ –C ₂₈ | 107.3 | 105.4 |
| Si ₄₂ –C ₄₉ | 1.913 | 1.894 | Si ₄₂ –Si ₃ –C ₃₄ | 108.8 | 109.4 |
| Si ₃ –C ₂₈ | 1.915 | 1.897 | Si ₃ –Si ₁ –C ₄ | 109.0 | 109.6 |
| Si ₃ –C ₃₄ | 1.918 | 1.904 | Si ₃ –Si ₁ –C ₁₀ | 108.9 | 107.2 |
| CAO | 0.022 | | CAO | 0.8 | |

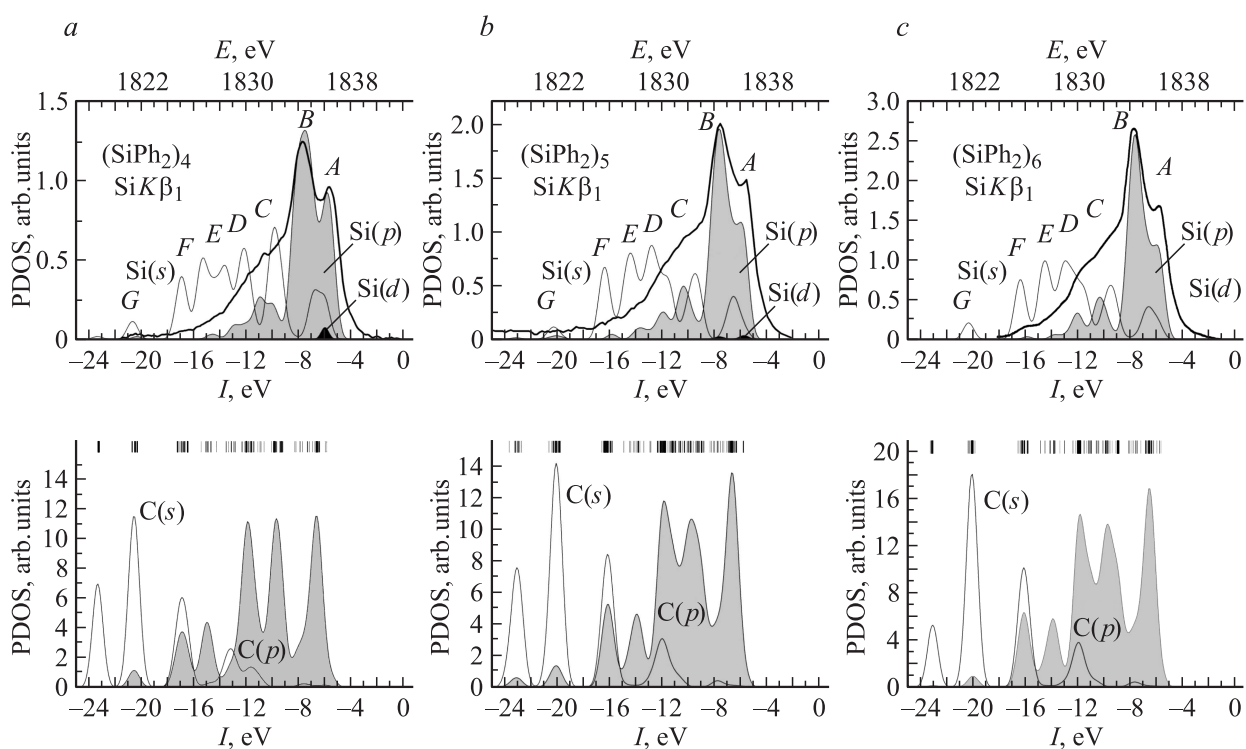


Рис. 3. Экспериментальные рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\beta_1$ -спектры и распределения парциальных плотностей электронных состояний $\text{Si}(s, p, d)$ (верхний ряд) и $\text{C}(s, p)$ (нижний ряд) в валентной полосе соединений $(\text{SiPh}_2)_4$ (a), $(\text{SiPh}_2)_5$ (b) и $(\text{SiPh}_2)_6$ (c). Также показаны рассчитанные диаграммы уровней энергии МО для этих соединений.

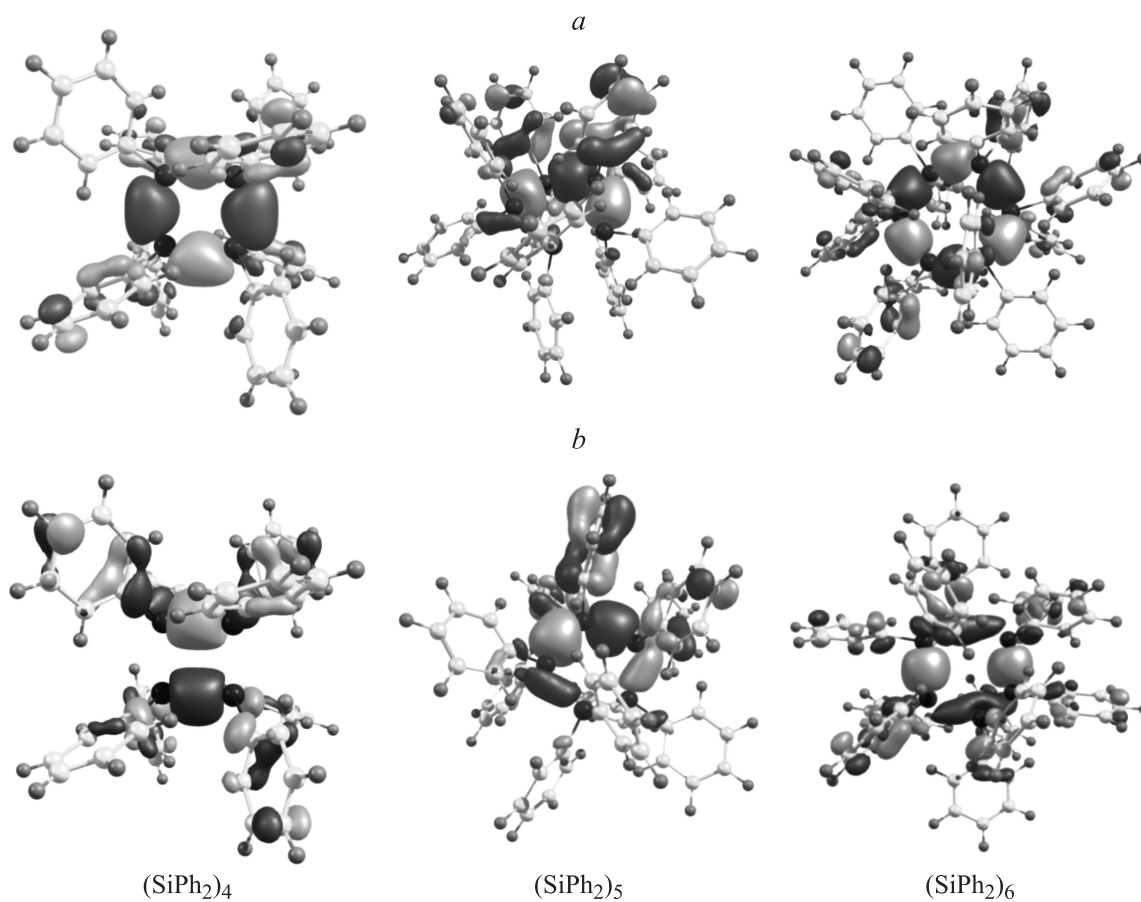


Рис. 4. Вид ВЗМО (a) и ВЗМО-1 (b) для $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$, $(\text{SiPh}_2)_6$.

Таблица 2. Энергии E компонент $\text{SiK}\beta_1$ -спектра $(\text{SiPh}_2)_4$, рассчитанные энергии ε_i , состав МО и соответствующий им тип химических связей

| $E, \text{eV} (\text{SiK}\beta_1)$ | ε_i, eV | Ph, % | Si, % | Тип связи |
|------------------------------------|--|----------------------------|---|--|
| 1836.5 (A) | -5.5 {-5.9; -6.1}* | 53 57-58 | 47(p) 11 - 12(s) + 28 - 30(p) + 2(d) | $p_\sigma \text{ Si-Si}$ $d_\pi + (sp)_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| 1835.2 (A') | {-6.7; -7.0} | 72-96 | 4 - 9(s) + 4 - 24(p) | $p_\pi \text{ Si-C}$ |
| 1834.4 (B) | {-7.2; -7.4} {-7.8; -8.0} -8.3 -8.4 | 69-74 77-78 76 67 | 24 - 30(p) 22 - 23(p) 24(p) 3(s) + 30(p) | $p_\sigma \text{ Si-Si}$ $p_\sigma \text{ Si-C}$ $p_\pi \text{ Si-Si}$ $s_\sigma \text{ Si-Si}, p_\sigma \text{ Si-C}$ |
| 1831.5 (C) | -9.3 -9.4 {-10.0; -10.1} {-10.7; -11.2} | 85 90 80-88 90 | 13(s) + 2(p) 10(p) 12 - 16(s) + 4(p) 0 - 2(s) + 4 - 8(p) | $s_\sigma \text{ Si-Si}, s_\sigma \text{ Si-C}$ $p_\sigma \text{ Si-C}$ $s_\sigma + p_\sigma \text{ Si-Si}$ $s_\sigma \text{ Si-Si}, p_\sigma \text{ Si-C}$ |
| 1829.4 (D) | {-11.5; -13.5} | 79-96 | 1 - 21(s) + 0 - 4(p) | $s_\sigma + p_\sigma \text{ Si-C}$ |
| 1828.0 (E) | -14.3 -14.7 {-14.8; -17.3} | 71 96 68-100 | 27(s) + 2(p) 2(s) + 2(p) 0 - 32(s) | $s_\sigma + p_\sigma \text{ Si-C}$ $s_\sigma \text{ Si-C}$ |
| 1825.4 (F) | -20.3 | 98 | 2(p) | $p_\sigma \text{ Si-C}$ |

* В фигурных скобках указан интервал энергий для соответствующих МО.

Таблица 3. Энергии E компонент $\text{SiK}\beta_1$ -спектра $(\text{SiPh}_2)_5$, рассчитанные энергии ε_i , состав МО и соответствующий им тип химических связей

| $E, \text{eV} (\text{SiK}\beta_1)$ | ε_i, eV | Ph, % | Si, % | Тип связи |
|------------------------------------|---|--|---|--|
| 1837.4 (A) | {-5.81; -5.77} {-6.4; -6.6} | 52-54 78-88 | 1 - 5(s) + 41(p) + 2(d) 0 - 7(s) + 8 - 15(p) | $d_\pi + (sp)_\sigma \text{ Si-Si}$ $p_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| 1836.3 (A') | {-6.81; -7.1} | 84-94 | 2 - 7(s) + 3 - 9(p) | $p_\pi \text{ Si-C}$ |
| 1835.4 (B) | {-7.28; -7.38} {-7.6; -7.7} {-7.77; -7.8} {-7.9; -8.2} -8.3 | 65-66 67-74 74-79 77-78 70 | 2 - 4(s) + 31 - 32(p) 1(s) + 24 - 31(p) + 1(d) 20 - 26(p) + 0 - 1(d) 0 - 1(s) + 21 - 23(p) 2(s) + 28(p) | $p_\sigma \text{ Si-Si}$ $p_\sigma \text{ Si-C}$ $p_\pi \text{ Si-Si}$ $p_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| | -9.2 | 90 | 8(s) + 2(p) | $s \text{ Si-Si}$ |
| | {-9.2; -9.3} | 87-94 | 6 - 13(s) | $s_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| 1832.8 (C) | -9.4 -9.7 {-10.1; -10.6} {-10.67; -10.7} | 83 87 89-94 92 | 13(s) + 4(p) 10(s) + 3(p) 1 - 6(s) + 4 - 7(p) 8(p) | $s_\sigma \text{ Si-C}$ $s_\sigma \text{ Si-Si}$ $p_\sigma \text{ Si-C}$ $p_\pi \text{ Si-Si}$ |
| 1830.1 (D) | {-11.8; -12.4} | 84-96 | 4 - 14(s) + 0 - 2(p) | $s_\sigma \text{ Si-C}$ |
| 1827.9 (E) | {-12.9; -14.9} | 65-76 | 20 - 33(s) + 0 - 4(p) | $s_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| 1826.5 (F) | {-16.0; -16.5} -16.6 | 92-100 72 | 0 - 8(s) 28(s) | $s_\sigma \text{ Si-C}$ $s_\sigma \text{ Si-Si}$ |

Перейдем к совместному анализу тонкой структуры экспериментальных $\text{SiK}\beta_1$ -спектров и теоретических распределений плотностей электронных состояний (РПЭС) $\text{Si}(s, p, d)$ и $\text{C}(s, p)$ в валентной полосе соединений $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$ и $(\text{SiPh}_2)_6$, представленных

на рис. 3. Дополнительно в табл. 2-4 приведены экспериментальные значения энергий компонент $\text{SiK}\beta_1$ -спектров, энергии и состав МО, и характер химических взаимодействий (тип связи) для циклофенилсиланов.

Таблица 4. Энергии E компонент $\text{SiK}\beta_1$ -спектра $(\text{SiPh}_2)_6$, рассчитанные энергии ε_i , состав МО и соответствующий им тип химических связей

| $E, \text{eV} (\text{SiK}\beta_1)$ | ε_i, eV | Ph, % | Si, % | Тип связи |
|------------------------------------|--|----------------------|--|---|
| 1837.3 (A) | -5.8 {-5.9; -6.1} | 52 56-61 | 48(p) 8 - 12(s) + 12 - 31(p) | $p_\sigma \text{ Si-Si}$ $(sp)_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| 1836.5 (A') | {-7.0; -6.8} | 82-93 | 0 - 4(s) + 6 - 14(p) | $p_\pi \text{ Si-C}$ |
| 1835.4 (B) | {-7.6; -7.3} {-7.8; -7.6} | 69-70 63-78 | 0 - 2(s) + 29 - 30(p) 22 - 37(p) | $p_\sigma \text{ Si-C}$ $p_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| | {-8.2; -7.9} | 69-76 | 2(s) + 22(p) | $p_\pi \text{ Si-Si}$ |
| 1833.4 (C) | {-9.5; -9.2} {-10.2; -10.1} {-10.7; -10.5} | 79-85 88 93-91 | 12 - 18(s) + 3(p) 6(s) + 6(p) 7 - 9(p) | $s_\sigma \text{ Si-Si}$ $p_\sigma \text{ Si-Si}$ $p_\pi \text{ Si-Si}$ |
| 1831.4 (D) | {-11.6; -11.4} {-11.6; -12.3} | 79-85 83-88 | 14 - 18(s) + 1(p) 10 - 12(s) + 2 - 5(p) | $s_\sigma \text{ Si-Si}$ $s_\sigma \text{ Si-C}$ |
| | {-13.4; -12.4} | 64-74 | 24 - 32(s) + 2 - 3(p) | $s_\sigma \text{ Si-Si}$ |
| 1829.2 (E) | {-14.2; -14.1} | 84-85 | 8 - 14(s) + 1 - 2(p) | $s_\sigma \text{ Si-C}$ |
| 1827.2 (F) | {-14.6; -16.4} | 67-87 | 10 - 32(s) + 0 - 3(p) | $s_\sigma \text{ Si-Si}$ |

Как видно из рис. 3, теоретические $\text{SiK}\beta_1$ -спектры, представляющие собой РПЭС $\text{Si } 3p$, в деталях передают тонкую структуру экспериментальных $\text{SiK}\beta_1$ -спектров. При этом энергетические положения максимумов РПЭС совпадают с положениями компонент экспериментальных спектров с точностью до 0.3 eV, что сопоставимо с точностью рентгеноспектрального эксперимента (± 0.1). Такое согласие расчетных и экспериментальных спектральных параметров дает возможность использовать как РПЭС, так и данные расчета, приведенные в табл. 2-4, для описания особенностей химических связей в $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$ и $(\text{SiPh}_2)_6$.

Протяженная часть $\text{SiK}\beta_1$ -спектров в энергетическом интервале 1820-1835 eV эВ и РПЭС атомов Si и C для соединений $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$, $(\text{SiPh}_2)_6$ и SiPh_4 (рис. 2 и 3) демонстрирует подобие энергетических структур спектров всего ряда соединений. Исходя из табличных данных расчетов, в отмеченной области $\text{SiK}\beta_1$ -спектров проявляются компоненты, отвечающие как взаимодействиям атомов кремния Si-Si в цикле, так и связи Si-C.

Наиболее интенсивные компоненты $\text{SiK}\beta_1$ -спектров B, C соответствуют в основном взаимодействиям атомов кремния с атомами углерода бензольного кольца, тогда как длинноволновые компоненты спектров D, E, F, G определяются $s_\sigma \text{ Si-C}$ -взаимодействиями, о чем также свидетельствуют данные табл. 2-4. Следует отметить, что определенный вклад в формирование основного максимума B вносит $(p-d)_\pi \text{ Si-C}$ -взаимодействие d-орбиталей кремния с p-орбиталями углерода. Таким образом, подтверждается факт участия d-орбиталей кремния в образовании химических связей в фенилцикло-силанах.

Коротковолновая компонента $\text{SiK}\beta_1$ -спектра A', которая присутствует в $\text{SiK}\beta_1$ -спектре SiPh_4 , отражает взаимодействие π -системы бензольного кольца с p_σ -орбиталями кремния. Несмотря на то что компонента A' в $\text{SiK}\beta_1$ -спектрах фенилцикло-силанов не проявляется ввиду наложения более интенсивной близлежащей компоненты A', соответствующей компоненту A' тип химической связи $p_\pi \text{ Si-C}$ осуществляется и в фенилцикло-силанах. Об этом свидетельствуют расчетные данные состава МО с энергиями в интервале (-6.7; -7.1 eV), приведенные в табл. 2-4, и РПЭС $\text{Si}(p)$ и $\text{C}(p)$ на рис. 3. На рис. 4 показаны верхние занятые МО (ВЗМО и ВЗМО-1), которые демонстрируют σ -взаимодействия между атомами кремния в циклах $(\text{SiPh}_2)_4$, $(\text{SiPh}_2)_5$, $(\text{SiPh}_2)_6$ в отличие от соответствующих углеродных циклических соединений, у которых ВЗМО являются π -орбиталями. Таким образом, коротковолновой компоненте A соответствуют самые высоколежащие молекулярные уровни фенилцикло-силанов, МО которых определяют в основном $p_\sigma \text{ Si-Si}$, а также $d_\pi \text{ Si-Si}$ -взаимодействия в Si-циклах.

В табл. 5 представлены значения заселенностей и параметры гибридизации Si-Si и S-C НСО для $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$). В НСО-анализе каждую связующую σ_{AB} и антисвязующую σ_{AB}^* орбитали между атомами A и B можно представить в виде линейной комбинации двух направленных валентных гибридных орбиталей h_A и h_B этих атомов

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

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

где h_A и h_B — гибридные орбитали, C_A и C_B — поляризационные коэффициенты.

Таблица 5. НСО-анализ для соединений $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$)

| Связь | НСО | Заселенность, e^- |
|----------------------------------|---|---------------------|
| $(\text{SiPh}_2)_4$ | | |
| Si ₁ –Si ₂ | $0.7070(sp^{3.21}d^{0.02})_{\text{Si}_1} + 0.7072(sp^{3.20}d^{0.02})_{\text{Si}_2}$ | 1.912 |
| Si ₁ –C ₃ | $0.5225(sp^{2.74}d^{0.03})_{\text{Si}_1} + 0.8526(sp^{2.06})_{\text{C}_3}$ | 1.957 |
| $(\text{SiPh}_2)_5$ | | |
| Si ₁ –Si ₂ | $0.7052(sp^{2.95}d^{0.02})_{\text{Si}_1} + 0.7090(sp^{3.02}d^{0.02})_{\text{Si}_2}$ | 1.927 |
| Si ₁ –C ₆ | $0.5229(sp^{2.85}d^{0.03})_{\text{Si}_1} + 0.8524(sp^{2.05})_{\text{C}_6}$ | 1.955 |
| $(\text{SiPh}_2)_6$ | | |
| Si ₁ –Si ₂ | $0.7069(sp^{2.92}d^{0.02})_{\text{Si}_1} + 0.7074(sp^{2.91}d^{0.02})_{\text{Si}_2}$ | 1.928 |
| Si ₁ –C ₄ | $0.5240(sp^{2.99}d^{0.03})_{\text{Si}_1} + 0.8517(sp^{2.06})_{\text{C}_4}$ | 1.954 |

Таблица 6. Значения натуральных зарядов атомов q_i в SiPh_4 и ряда $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$)

| Атом | q_i, e^- | | | |
|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | SiPh_4 | $(\text{SiPh}_2)_4$ | $(\text{SiPh}_2)_5$ | $(\text{SiPh}_2)_6$ |
| Si | +1.842 | +0.876 | +0.874 | +0.873 |
| C _{Si} | -0.525 | -0.500 | -0.497 | -0.497 |
| C _C | -0.202 | -0.227 | -0.228 | -0.230 |
| H | +0.210 | +0.240 | +0.240 | +0.242 |

Как видно из табл. 5, соответствующие поляризационные коэффициенты в НСО для связей Si–Si и Si–C практически одинаковы для всех соединений. В случае связей Si–C происходит смещение электронной плотности в сторону атомов углерода, что обусловлено различной электроотрицательностью атомов Si (1.8) и C (2.5), входящих в состав молекул. Можно также отметить, что при переходе от $(\text{SiPh}_2)_4$ к $(\text{SiPh}_2)_5$ и $(\text{SiPh}_2)_6$ происходит увеличение заселенности для связей Si–Si от 1.91 до $1.95e^-$, а для электронных конфигураций гибридных орбиталей кремния происходит уменьшение их p -характера от $sp^{3.21}d^{0.02}$ до $sp^{2.95}d^{0.02}$.

В табл. 6 приведены рассчитанные заряды атомов q_i в исследованных молекулах. Изменение заряда на атоме кремния в ряду фенилциклосиланов мало, что обусловлено, как было показано выше, схожим электронным строением этих соединений. В то же время заряд на атоме кремния в тетрафенилсилане возрастает более чем в 2 раза от 0.88 до $1.84e^-$ по сравнению с циклофенилсиланами. Такое изменение зарядов коррелирует с экспериментально измеренным сдвигом ΔE $\text{SiK}\alpha_{1,2}$ -спектров исследованных соединений относительно элементарного кремния, который составил 0.03 eV в фенилциклосиланах, а для SiPh_4 увеличивается до 0.17 eV.

5. Заключение

В ходе исследования электронного строения ряда фенилциклосиланов $(\text{SiPh}_2)_n$ ($n = 4-6$) методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и расчетов в

приближении теории функционала плотности проведен анализ характеристик химических взаимодействий в этих соединениях. Валентные уровни фенилциклосиланов образуют протяженную структуру, расположенную в интервале энергий от -24.0 до -5.5 eV, о чем свидетельствуют диаграммы энергетических уровней МО. Исходя из деталей тонкой структуры рентгеновских эмиссионных $\text{SiK}\beta_1$ -спектров и РПЭС установлено, что ВЗМО фенилциклосиланов образованы в результате σ -взаимодействия в кремниевых циклах и частично p, d π -взаимодействия Si–Ph. В рамках анализа НСО показано, что при переходе от $(\text{SiPh}_2)_4$ к $(\text{SiPh}_2)_5$ и $(\text{SiPh}_2)_6$ происходит увеличение заселенности связей Si–Si от 1.912 до $1.928e^-$. Наблюдается уменьшение p -характера гибридных орбиталей кремния от $sp^{3.21}d^{0.02}$ до $sp^{2.95}d^{0.02}$. Полученные значения коротковолновых сдвигов максимумов $\text{SiK}\alpha_{1,2}$ коррелируют с увеличением рассчитанных значений эффективных зарядов на атомах кремния при переходе от SiPh_4 к фенилциклосиланам.

Список литературы

- [1] M. Kumada, M. Ishikawa, H. Okinoshima. Ann.N.Y.Acad. Sci. **239**, 32 (1974).
- [2] M. Ishikawa, M. Kumada. Adv. Organomet. Chem. **19**, 51 (1981).
- [3] M.G. Steinmertz. Chem. Rev. **95**, 1527 (1995).
- [4] Inorganic polymers / Eds R. West, J.E. Mark, H.R. Allcock. Prentice-Hall; Engelwood Cliffs, N. Y. (1992). Ch. 5, 6.
- [5] Silicon-containing polymers / Eds R.G. Jones. Royal Soc. Chem., London (1995).
- [6] R. West. Actual. Chim. **3**, 64 (1986).
- [7] R.G. Kepler, J.M. Zeigler. In: Silicon-based polymer science. A comprehensive resource. Adv. Chem. Ser. V. 224 / Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon. Am. Chem. Soc., Washington, DC (1990). P. 459.
- [8] M.A. Abkovitz, M. Stolka, R.J. Weadley, K.M. McGrane, F.E. Knier. In: Silicon-based polymer science. A comprehensive resource. Adv. Chem. Ser. V. 224 / Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon. Am. Chem. Soc., Washington, DC (1990). P. 467.

- [9] H.A. Fogarty, D.L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D.W. Rooklin, J. Michl. *Pure Appl. Chem.* **75**, 8, 999 (2003).
- [10] В.В. Семенов. *Успехи химии* **80**, 4, 335 (2011).
- [11] M.J.S. Coaxian. *Organometallics* **6**, 1486 (1987).
- [12] R.W. Bigelow. *Organometallics* **5**, 1502 (1986).
- [13] M.C. Paqueras, F. Orti, J.L. Bredas. *Synth. Met.* **42**, 3457 (1991).
- [14] R. Crespo, M.C. Paqueras, F. Orti, F. Tomas. *Synth. Met.* **54**, 173 (1993).
- [15] A.F.J. Sax. *Comput. Chem.* **6**, 469 (1985).
- [16] B.T. Luke, J.A. Pople, M.B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, P.R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 260 (1986).
- [17] R. Janoschek, E. Hengge, H. Stuger, L. Nyulaszi. *Monatsh. Chem.* **122**, 31 (1991).
- [18] H. Bock, B. Solouki. In: *The chemistry of organic silicon compounds* / Eds S. Patai, Z. Rappoport. Wiley, N.Y. (1989). Ch. 9.
- [19] R. West. *J. Organomet. Chem.* **300**, 327 (1986).
- [20] R.H. French, J.S. Meth, J.R.G. Thorne, R.M. Hochstrasser, R.D. Miller. *Synth. Met.* **50**, 499 (1992).
- [21] Y. Apeloig. In: *The chemistry of organosilicon compounds* / Eds S. Patai, Z. Rappoport. Wiley, N.Y. (1989). Ch. 2.
- [22] R. West. In: *The chemistry of organosilicon compounds* / Eds S. Patai, Z. Rappoport. Wiley, N.Y. (1989). Ch. 19.
- [23] R. West. In: *Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites* / Eds L. Hench, D.L. Ulrich. Wiley, N.Y. (1984).
- [24] K. Takeda, H. Teramae, N. Matsumoto. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 8186 (1986).
- [25] J.T. Nelson, W.J. Pietro. *J. Phys. Chem.* **92**, 1365 (1988).
- [26] J.B. Lambert, J.L. Pflung, C.L. Stern. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 98 (1995).
- [27] R.D. Miller, J. Michl. *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).
- [28] D.G.J. Sutherland, J.Z. Xiong, Z. Liu, T.K. Sham, G.M. Bancroft, K.M. Baines. *Organometallics* **13**, 3671 (1994).
- [29] A.E. Jonas, G.K. Schweitzer, F.A. Grimm. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 29 (1973).
- [30] W.B. Perry, W.L. Jolly. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **4**, 219 (1974).
- [31] А.Т. Шуваев, М.М. Татевосян, В.М. Копылов, Н.Н. Харабаев. *Теорет. и эксперим. хим.* **20**, 369 (1984).
- [32] М.М. Татевосян, В.Г. Власенко, Т.Н. Даниленко, О.В. Швачко. Тез. докл. VIII Междунар. конф. „Спектроскопия координационных соединений“. Туапсе (2011). С. 133.
- [33] М.М. Татевосян, А.Т. Шуваев, А.П. Землянов. *ЖСХ* **18**, 4, 684 (1977).
- [34] Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко. *ЖСХ* **53**, 5, 916 (2012).
- [35] Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко. *ФТТ* **54**, 10, 1971 (2012).
- [36] Т.Н. Даниленко, В.Г. Власенко, М.М. Татевосян. *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы* **6**, 6 (2012).
- [37] K. Endo, S. Shimada, T. Ida, M. Suhara, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, D.P. Chong. *J. Mol. Struct.* **17**, 561 (2001).
- [38] А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Наук. думка, Киев (1980). 420 с.
- [39] Л.Н. Мазалов. *Рентгеновские спектры*. ИИХ СО РАН, Новосибирск (2003). 329 с.
- [40] М.А. Блохин. *Методы рентгеноспектральных исследований*. Физматгиз, М. (1959). 386 с.
- [41] 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).
- [42] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [43] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [44] A.D. McLean, G.S. Chandler. *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- [45] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [46] M. Nag, P.P. Gaspar. *Chem. Eur. J.* **15**, 8526 (2009).
- [47] Yun-qiao Ding, Qing-an Qiao, Peng Wang, Guo-wen Chen, Jian-jun Han, Qiang Xu, Sheng-yu Feng. *Chem. Phys.* **367**, 167 (2010).
- [48] I. Pavel, K. Strohhfeldt, C. Strohhmann, W. Kiefer. *Inorg. Chim. Acta.* **357**, 1920 (2004).
- [49] M. Alcolea Palafox, P.C. Gomez, L.F. Pacios. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **528**, 269 (2000).
- [50] L. Parkanyi, K. Sasvari, I. Barta. *Acta Cryst. B* **34**, 883 (1978).
- [51] L. Parkanyi, K. Sasvari, J.P. Declercq, G. Germain. *Acta Cryst. B* **34**, 3678 (1978).
- [52] M. Drager, K.G. Walter. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **479**, 65 (1981).
- [53] Л.Н. Мазалов. *ЖСХ* **44**, 1, 7 (2003).
- [54] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 10, 1833 (1955).
- [55] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, 12, 2338 (1955).
- [56] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold. *J. Chem. Phys.* **83**, 2, 735 (1985).