

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ДИЭТИНИЛДИФЕНИЛСИЛАНА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2019 г. Т. Н. Даниленко*, М. М. Татевосян, В. Г. Власенко

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
пр. Стачки 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
e-mail: tdanil1982@yandex.ru

Поступило в Редакцию 18 апреля 2019 г.

После доработки 18 апреля 2019 г.

Принято к печати 22 апреля 2019 г.

Проведено рентгеноспектральное и теоретическое DFT исследование электронного строения и химических связей атома Si с окружением в соединении $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$. Получен рентгеновский эмиссионный Si K β_1 -спектр и проведен расчет электронного строения диэтинилдифенилсилана и C_2H_2 . Построены распределения плотностей электронных состояний валентных полос для атома кремния и атомов углеродов, входящих в состав фенильных и этинильных групп. Расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными, что позволяет детально описать механизм формирования электронной структуры валентной полосы в $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$.

Ключевые слова: кремнийорганические соединения, этинилфенилсиланы, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, теория функционала плотности

DOI: 10.1134/S0044460X19110106

В настоящее время работы в области синтеза и исследования свойств кремнийорганических соединений сохраняют свою актуальность, что обусловлено постоянным практическим интересом, связанным с созданием новых многофункциональных материалов на их основе. Например, такие соединения кремния, как этинилсиланы, привлекают внимание исследователей как прекурсоры соединений, обладающих высоким квантовым выходом фотолюминесценции, которые могут применяться в качестве эмиссионных слоев в органических светодиодных устройствах (OLED) [1, 2]. Этинилсиланы используются также на начальных стадиях реакций гетероэпитаксии при получении SiC и алмазных пленок на поверхности кристаллического кремния при изготовлении полупроводниковых электротехнических материалов [3]. Другая область их возможного практического использова-

ния связана с биологической активностью, а именно фотоактивированной инсектицидной активностью [4].

Исследование структуры и свойств таких соединений имеет также большое фундаментальное значение для понимания природы специфических взаимодействий между кратными $\text{C}\equiv\text{C}$ связями и Si, обуславливающими проявление уникальных свойств [5]. Однако, несмотря на наличие многочисленных экспериментальных исследований, остается ряд вопросов, касающихся электронного строения подобных кремнийорганических соединений.

Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволяет по характеристикам спектров определить систему валентных молекулярных уровней и оценить степень участия определенных атомов и атомных орбиталей в их образовании. Для ин-

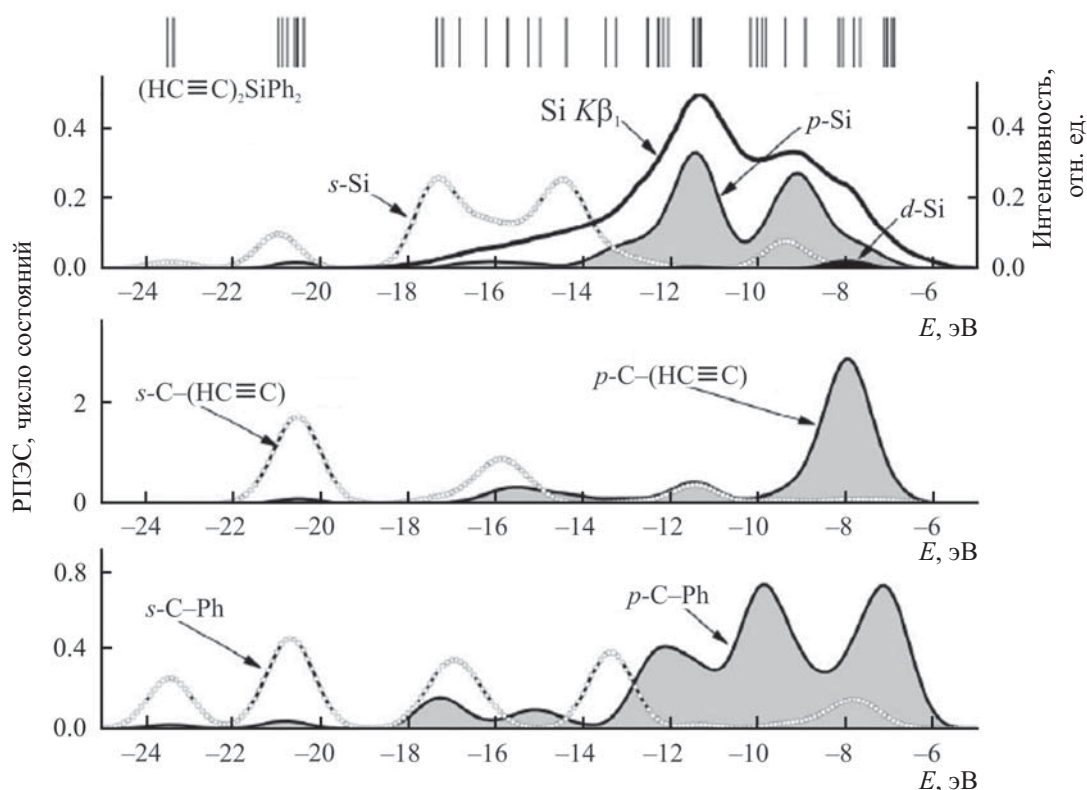


Рис. 1. Энергетическая расчетная диаграмма МО, рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$ -спектр $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ и распределение плотностей электронных состояний (РПЭС) s -, p -, d -Si, а также распределение плотностей электронных состояний s -, p -C, которые входят в состав этинильных и фенильных групп.

терпретации экспериментальных рентгеноспектральных данных большое значение имеют квантово-химические расчеты в приближении теории функционала электронной плотности, позволяющие в деталях описать особенности электронного строения кремнийорганических соединений. Комбинированное применение этих двух методов для исследования электронного строения соединений кремния было успешно реализовано ранее в наших работах [6–9]. Учитывая полученные в этих работах результаты по взаимодействию атома кремния с фенильными группами, основной целью исследования диэтинилдифенилсилана $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ в данной работе было установление характера взаимодействия атома кремния с этинильными группами и их роли в формировании энергетической структуры валентной полосы путем совместного анализа расчетных и рентгеноспектральных данных.

На рис. 1 приведен эмиссионный рентгеновский Si $K\beta_1$ -спектр, который отражает распре-

деление $3p$ -электронов Si в валентной полосе $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$, а также набор расчетных данных, включающих полную диаграмму молекулярных уровней и распределение плотностей электронных состояний s -, p -, d -симметрии центрального атома Si, s -, p -симметрии атомов C этинильных и фенильных функциональных групп. Распределение плотностей электронных состояний построено с полушириной компонентов $\gamma = 0.5$ эВ.

Как видно из рис. 1, валентная полоса $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$, имеющая протяженность от -7.0 до 24.0 эВ, включает три энергетические области. Область от -7.0 до -14.0 эВ сформирована преимущественно электронной плотностью p -симметрии центрального атома Si и углеродного окружения. Максимум с энергией -9.4 эВ соответствует σ -связи Si–Ph, а максимум с энергией -11.4 эВ обеспечивает σ -связи Si–(C $\equiv$ CH). В области -16.0 эВ расположены МО, обеспечивающие σ -связи Si–(C $\equiv$ CH) с участием s -Si и s -C состояний. В центральной области от -14.0 до -18.0 эВ

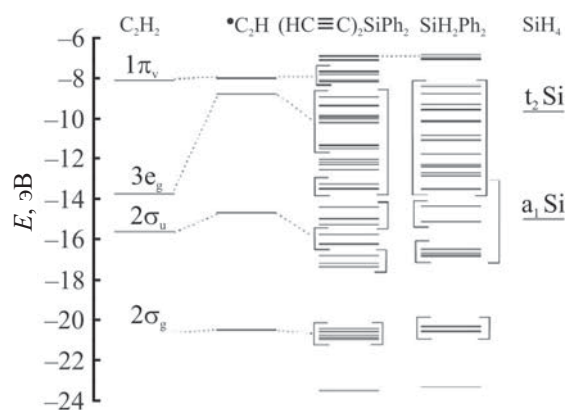


Рис. 2. Энергетическая корреляционная диаграмма МО для валентной полосы $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$, молекул C_2H_2 , SiH_4 , SiH_2Ph_2 и радикала $\bullet\text{C}_2\text{H}$ в интервале энергий от -6 до -24 эВ.

преобладают s -Si- и s -C электроны атомов окружения. В глубокой энергетической области валентной полосы от -20.0 до -24.0 эВ определяющими являются s -состояния атомов углерода фенильных и этинильных групп с примесью s -Si состояний.

По результатам проведенных расчетов построена корреляционная диаграмма энергетических уровней молекул $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$, H_2SiPh_2 , C_2H_2 , SiH_4 и радикала $\bullet\text{C}_2\text{H}$ (рис. 2). Такой набор структур выбран по соображениям представительства групповых орбиталей фрагментов в молекулярной структуре $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$, которая может быть моделирована путем замещения атомов водорода этинильными группами в H_2SiPh_2 .

При рассмотрении корреляционной диаграммы, начиная с двух верхних групп МО с энергиями близкими к -7.0 и -8.0 эВ, следует отметить их связь с π -системами бензола e_{1g} и ацетилена $1\pi_u$, что подтверждается данными распределение плотностей электронных состояний p -C(Ph) и p -C(C $\equiv$ CH) на рис. 1. При этом самые верхние из отмеченных МО диэтинилдифенилсилана с энергиями, близкими к -7.0 эВ, полностью локализованы на фенильных группах и не комбинируют с орбиталями атома Si, то есть имеют несвязывающий характер для Si–Ph взаимодействий.

В свою очередь, МО с энергиями около -8.0 эВ, коррелирующие с групповыми орбиталями ацетилена $1\pi_u$, очень слабо взаимодействуют с p -Si и d -Si АО и, таким образом, играют слабосвязывающую роль в связи Si–(C $\equiv$ CH).

В области энергий от -9.0 до -14.0 эВ расположена группа уровней $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$, МО которых обеспечивают основные σ -взаимодействия Si–(C $\equiv$ CH) с участием $3e_g$ -орбитали ацетилена и p -Si АО. При этом, как показано на корреляционной диаграмме рис. 2, переход от ацетилена к этинильному радикалу приводит к существенной дестабилизации $3e_g$ -уровня, что приводит к сближению его энергии с энергией p -орбиталей Si и способствует их взаимодействию. В молекуле $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ происходит стабилизация уровней, отвечающих этим σ -взаимодействиям. Аналогичный механизм имеет место при формировании σ -связей с участием групповых орбиталей ацетилена $2\sigma_u$ и s -Si АО в области энергий -16.0 эВ.

Согласно расчету, при переходе от H_2SiPh_2 к $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ происходит уменьшение суммарной заселенности орбиталей s -, p -, d -симметрии атома Si от 2.48 до $2.34 e$, что сопровождается увеличением эффективного заряда по Малликену на атоме Si от 0.8 до 1.2 . При этом происходит стабилизация положения центра тяжести группы уровней, ответственных за основные σ -взаимодействия Si–Ph в $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ по сравнению с H_2SiPh_2 .

В дополнение к рассмотренным энергетическим характеристикам валентной полосы $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ на рис. 3 приведено пространственное распределение электронной плотности в виде изоэлектронных поверхностей верхних занятых молекулярных орбиталей, соответствующих основным типам химических связей в диэтинилдифенилсилане. МО, расположенные в верхней области валентной полосы и практически не участвующие в связях кремний–лиганд, локализованы на фенильной группе -6.9 эВ и этинильной группе -8.1 эВ. В центральной части валентной области следует выделить МО с энергией -8.9 и -9.4 эВ. Эти МО имеют высокую степень пространственной делокализации и обеспечивают связи атома Si как с этинильными, так и с фенильными группами. В частности, МО -8.9 эВ образуется в результате взаимодействия атома кремния с этинильными группами по π -типу, а с фенильными группами по σ -типу. Групповая орбиталь бензола e_{2g} , принимающая участие в образовании этой МО, слабо возмущена при замещении водорода атомом кремния. МО, соответствующая энергии -9.4 эВ, формируется вследствие σ -взаимодействия атома Si как с этинильными, так

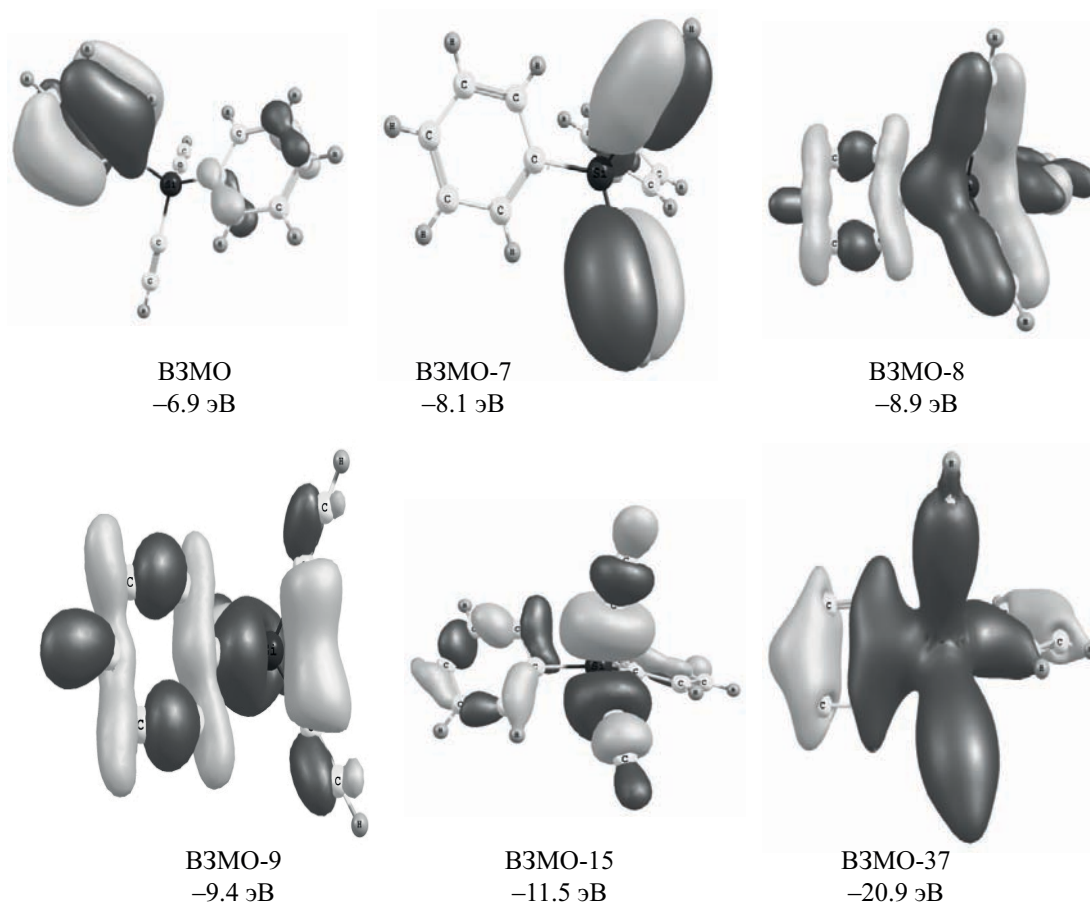


Рис. 3. Изображения изоэлектронных поверхностей верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) валентной области $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$.

и с фенильными группами. Основную σ -связь атома Si с этинильными группами обеспечивает МО с энергией -11.5 эВ. Существенно делокализована в пространстве МО с энергией -20.9 эВ, которая участвует в связях атома Si с окружением.

В заключение отметим, что совокупность приведенных рентгеноспектральных и расчетных данных позволяет детально представить особенности электронного строения кремнийорганического диэтинилфенилсилана. Установлено, что основные молекулярные уровни, соответствующие σ -связям атома кремния с этинильными группами, имеют энергии -11.5 и -9.4 эВ, а π -связям $\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{CH})$ соответствует МО с энергией -8.9 эВ. Эти МО образованы комбинацией p -Si и p -C орбиталей. С участием s -Si и s -C АО происходит образование связывающих МО с энергиями в области -21 эВ. Также установлено, что слабосвязывающее взаимодействие осуществляется с участием групповых

орбиталей ацетилена $1\pi_u$ и p -, d -орбиталей Si в области энергии -8.0 эВ. При этом основные характеристики взаимодействия атома Si с фенильными группами, определенные ранее для дифенилсилана [6], сохраняются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$ -спектр $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ получен на спектрографе ДРС-2М с фокусировкой по методу Иоганна. Использовали кварцевый кристаллоанализатор $(10\bar{1}0)$ с радиусом изгиба 500 мм. Разрешающая сила спектрографа, измеренная по дублету Co $K_{\alpha 1,2}$ составляла 15000, что соответствует аппаратурному искажению в области исследуемой линии 0.15 эВ. Для регистрации спектра использовали фотометод, время экспозиции Si $K\beta_1$ спектра составляло около 40 ч при режиме рентгеновской трубки БХВ-9Pd $U = 22$ кВ и $I = 90$ мА.

Квантово-химические расчеты структуры и электронного строения молекул проводили методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP с корреляционной частью в форме Ли–Янга–Парра [10] и обменной частью Бекке [11] с базисом 6-311G** [12, 13] с помощью программного комплекса Gaussian-03 [14]. Начальная геометрия была взята из кристаллографической базы данных [15].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.6105.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao G., Orita A., Nishijima K., Ishimaru K., Takezaki M., Wakamatsu K., Gleiter R., Otera J. // *Chem. Asian J.* 2007. Vol. 2. P. 489. doi 10.1002/asia.200700007
2. Shao G., Orita A., Nishijima K., Ishimaru K., Takezaki M., Wakamatsu K., Otera J. // *Chem. Lett.* 2006. Vol. 35. P. 1284. doi 10.1246/cl.2006.1284
3. Kusunoki I., Hiroi M., Sato T., Igari Y., Tomoda S. // *Appl. Surf. Sci.* 1990. Vol. 45. P. 171. doi 10.1016/0169-4332(90)90001-G
4. Shao G., D.-X. Jiang, Xu H.-H., Zeng W., Yu H.-J., Tian Y.-Q. // *J. Photochem. Photobiol. (B).* 2010. Vol. 98. P. 52. doi 10.1016/j.jphotobiol.2009.11.003
5. Лунева Л.К. // *Усп. хим.* 1967. Т. 36. № 7. С. 1140; Luneva L.K. // *Russ. Chem. Rev.* 1967. Vol. 36. N 7. P. 1140. doi 10.1070/RC1967v036n07ABEH001657
6. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // *Физика твердого тела.* 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1971; Danilenko T.N., Tatevosyan M.M., Vlasenko V.G. // *Phys. Solid State.* 2012. Vol. 54. N 10. P. 2100. doi 10.1134/S10637834121001
7. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. // *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. Вып. 12. С. 2455. Danilenko T.N., Vlasenko V.G., Tatevosyan M.M. // *Phys. Solid State.* 2013. Vol. 55. N 12. P. 2582. doi 10.1134/S10637834131200
8. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. № 10. С. 1697. Danilenko T.N., Tatevosyan M.M., Vlasenko V.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 10. P. 2344. doi 10.1134/S1070363216100169.
9. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 5. С. 730. Danilenko T.N., Tatevosyan M.M., Vlasenko V.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 5. P. 730. doi 10.1134/S107036321705005X.
10. Lee C., Yang W., Parr R. G. // *Phys. Rev. (B).* 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
11. Becke A. D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
12. McLean A. D., Chandler G. S. // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. P. 5639. doi 10.1063/1.438980
13. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. P. 650. doi 10.1063/1.438955
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA (2003).
15. Horstmann J., Niemann M., Berthold K., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mittel N.W. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 1898. doi 10.1039/c6dt04608h

Study of Electronic Structure of Diethyl Diphenyl Silane by X-Ray Emission Spectroscopy and Density Functional Theory Methods

T. N. Danilenko*, M. M. Tatevosyan, and V. G. Vlasenko

Research Institute of Physics, Southern Federal University, pr. Stachki 194, Rostov-on-Don, 344090 Russia

**e-mail: tdanil1982@yandex.ru*

Received April 18, 2019; revised April 18, 2019; accepted April 22, 2019

X-Ray spectral and theoretical DFT studies of the electronic structure and chemical bonds of the Si atom with the environment in $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$ compound were carried out. An X-ray emission Si $K\beta_1$ spectrum was registered and the electronic structure of diethynyl diphenyl silane and C_2H_2 was calculated. The density distributions of the electronic states of valence bands for the silicon atom and carbon atoms that are part of the phenyl and ethynyl groups are constructed. The calculated data are in good agreement with the experimental data, which allows us to describe in detail the mechanism of the formation of the electronic structure of the valence band in $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{SiPh}_2$.

Keywords: organosilicon compounds, ethynyl phenyl silanes, X-ray emission spectroscopy, density functional theory