УДК 539.184

В. А. Фомичев, Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов и А. М. Евдокимов

УЛЬТРАМЯГКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ $(CH_3)_xSiCl_{4-x}$

Получены L-спектры поглощения кремния в молекулах $(CH_3)_xSiCl_{4-x}$, где $x = 0, 1, 2, 3, 4$. Тонкая структура $L_{II, III}$-спектра кремния в $SiCl_4$ состоит из трех основных полос поглощения, которые могут быть связаны с переходами внутренних электронов кремния на три свободные молекулярные орбитали $3a_1$, $4t_2$ и $2e$. Сопоставление с K- и L_I-спектрами поглощения Si позволяет установить порядок расположения свободных молекулярных орбиталей в $SiCl_4$. В спектрах метилхлорсиланов характер тонкой структуры сохраняется, однако наблюдается перераспределение интенсивности трех основных полос поглощения, длинноволновое смещение всех максимумов и уменьшение протяженности участка тонкой структуры. Эти изменения свидетельствуют об уменьшении эффективного заряда на атоме кремния в ряду $SiCl_4 \rightarrow Si(CH_3)_4$.

За последние годы опубликован ряд работ [1—9], посвященных изучению электронной структуры молекул по рентгеновским спектрам эмиссии и поглощения. Результаты этих работ в сочетании с полуэмпирическими расчетами по методу молекулярных орбит позволяют создать картину энергетической структуры электронных уровней молекулы.

В настоящей работе были получены $L_{II, III}$-спектры кремния в молекулах $(CH_3)_xSiCl_{4-x}$ с $x = 0, 1, 2, 3, 4$.

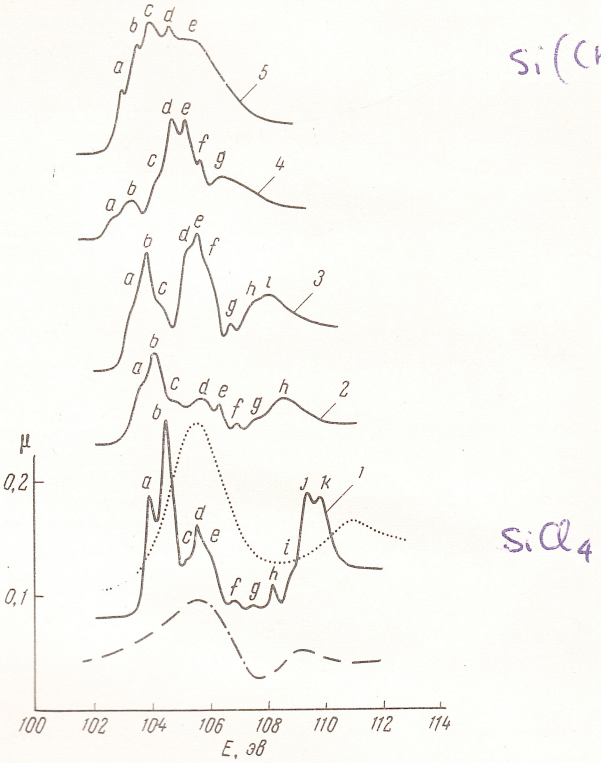
Все исследованные соединения представляют собой жидкости* с достаточно большой упругостью паров при комнатной температуре, так что изучены спектры паров при различных давлениях в пределах от 3 до 11 *мм* рт. ст. Методика исследования паров совпадала полностью с ранее описанной [10, 11] методикой изучения газов. С помощью фильтрующих отражателей [12] отсекалось тормозное излучение вольфрамового анода с длиной волны короче 70 Å при съемке спектров кремния и короче 50 Å при съемке спектров хлора. В результате полученные спектры свободны от наложения коротковолнового излучения в высших порядках дифракции. Каждый спектр снимали при трех различных давлениях. После приведения спектров к одному давлению наблюдали незначительное перераспределение интенсивностей максимумов в спектрах.

На рисунке приведены $L_{II, III}$-спектры кремния в молекулах изученного ряда. Масштаб по оси ординат для других спектров такой же, как и для $SiCl_4$, однако начало отсчета произвольно смещено для каждого спектра. В таблице указаны энергетические координаты максимумов для всех спектров.

Рассмотрим $L_{II, III}$-спектр кремния в $SiCl_4$. Как и в случае $L_{II, III}$-спектра поглощения серы в SF_6 [5], тонкая структура в спектре кремния не может быть разложена в ридберговскую серию возбужденных состояний.

* Авторы выражают благодарность В. О. Рейхсфельду (ЛТИ им. Ленсовета) и Н. П. Харитонову (ИХС АН СССР) за любезное предоставление соединений для исследования.

В спектре не наблюдается явно край поглощения, поэтому мы оценили положение порога ионизации $L_{II, III}$-уровня кремния следующим путем. Из результатов [1] следует, что энергетические положения последних эмиссионных линий данного элемента в газе и твердом теле мало отличаются друг от друга. Поэтому мы добавили величину потенциала ионизации $SiCl_4$ (11,6 *эв*) [13] к высокоэнергетической границе



$L_{II,III}$ — спектры поглощения кремния в молекулах $(CH_3)_x \cdot SiCl_{4-x}$: *1* — $x = 0$, *2* — $x = 1$, *3* — $x = 2$, *4* — $x = 3$, *5* — $x = 4$. Для спектра $SiCl_4$ по ординате отложен линейный коэффициент поглощения (в $см^{-1}$) для давления паров 1 *мм* рт. ст. Точечная кривая — K-спектр поглощения кремния в $SiCl_4$ [21], штрих-пунктирная кривая — L_I-спектр поглощения кремния в $SiCl_4$. Масштаб по ординате для K- и L_I-спектров произвольный

эмиссионной полосы кремния в кристаллах SiC, Si_3N_4 и SiO_2 [14], которая одинакова для всех этих соединений и расположена при 99,0 *эв*. Тогда началу непрерывного поглощения отвечает энергия 110,6 *эв*, т. е. вся наблюдаемая структура $L_{II, III}$-спектра кремния соответствует переходам $L_{II, III}$-электронов Si в связанные состояния молекулы $SiCl_4$.

Энергия (эв) максимумов в $L_{II,III}$-спектрах поглощения кремния в молекулах $(CH_3)_xSiCl_{4-x}$

Максимум	$SiCl_4$	CH_3SiCl_3	$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_3SiCl$	$Si(CH_3)_4$
a	103,96 ± 0,02	103,70 ± 0,05	103,35 ± 0,05	102,80 ± 0,05	103,15
b	104,57 ± 0,02	104,20 ± 0,05	103,95 ± 0,02	103,40 ± 0,05	103,65
c	105,15 ± 0,05	104,95 ± 0,05	104,50 ± 0,05	104,30 ± 0,05	104,15
d	105,60 ± 0,02	105,80	105,35 ± 0,05	104,85 ± 0,05	104,80
e	106,00 ± 0,05	106,40	105,70 ± 0,02	105,35 ± 0,05	105,70
f	106,80 ± 0,05	107,00	106,10 ± 0,05	105,85 ± 0,05	
g	107,50 ± 0,05	107,55	106,85 ± 0,05	106,65 ± 0,05	
h	108,18 ± 0,02	108,70	107,60 ± 0,05		
i	108,80 ± 0,05		108,10 ± 0,10		
j	109,40 ± 0,05				
k	109,90 ± 0,05				

Здесь можно выделить три наиболее сильные полосы поглощения *ab*, *de*, *jk*, имеющие дублетную структуру. Расстояния $a - b$, $d - e$, $j - k$, как видно из таблицы, близки к величине спин-дублетного расщепления L_{II}- и L_{III}-уровней кремния, которое по данным [15] составляет 0,6 *эв*.

Следует отметить, что в данном спектре, так же как и в спектре SF_6 [5] наблюдается аномальное соотношение интенсивностей максимумов $L_{II, III}$-дублета. Согласно статическим весам уровней $L_{III}(2p_{3/2})$ и $L_{II}(2p_{1/2})$, низкоэнергетический максимум дублета должен быть вдвое более интенсивным, чем высокоэнергетический. Экспериментально инверсия отношений интенсивностей спин-дублетных линий наблюдалась ранее в рентгеновских [16, 17] и оптических [18, 19] спектрах поглощения кристаллов щелочных галогенидов. В работе [20] этот эффект в оптических спектрах объясняется наличием обменного взаимодействия между электроном и дыркой в процессе поглощения. Можно предположить, что это объяснение справедливо и для рентгеновских спектров.

Молекула $SiCl_4$ имеет симметрию T_d и, исходя из данных [6, 7], можно предположить наличие у нее следующих свободных орбит: $3a_1$, $4t_2$, $2e$ и $5t_2$. Согласно правилам отбора, для $L_{II, III}$ $(2p)$-электронов возможны переходы на все четыре свободные уровня молекулы, поскольку уровень $3a_1$ имеет примесь $3s$-функций атома кремния, уровни $4t_2$ и $5t_2$ содержат примесь $3d$-функций атома кремния, а $2e$-уровень состоит в основном из $3d$-функций атома кремния. Чтобы сделать более однозначной задачу отождествления максимумов спектра с конкретными электронными уровнями молекулы, мы использовали данные [21] * по K-спектру поглощения кремния в $SiCl_4$ и собственные данные по L_I-спектру.

K-спектр Si был приведен к энергиям $L_{II, III}$-спектра путем вычитания из абсолютных значений энергий K-спектра значения энергии K_{α_1}-линии Si в $SiCl_4$. Согласно [22], энергия этой линии чистого кремния равна 1740,0 *эв* и возможное смещение ее при переходе к $SiCl_4$ по данным [23] оценивается в $+0{,}7$ *эв*. После вычитания этого значения K-спектр кремния располагается в шкале $L_{II, III}$-спектра так, как показано на рисунке точечной кривой. L_I-спектр кремния был перенесен в шкалу энергий $L_{II, III}$-спектра следующим образом. Из работ [24, 25] были взяты значения разности энергий L_I—$L_{II, III}$ для Mg и Al, равные 39,1 и 45,0 *эв* соответственно. Затем экстраполяцией по закону Мозли было получено значение разности энергий L_I—$L_{II, III}$ для Si, равное 51,4 *эв*. Эту величину вычитали из абсолютных значений энергий L_I-спектра.

Оказалось, что первый максимум K- и L_I-спектров кремния располагается при одной и той же энергии 105,6 *эв* и совпадает с максимумом d (вторая полоса поглощения) в $L_{II, III}$-спектре кремния. Поскольку K- и L_I-уровни имеют s-симметрию, можно ожидать переходы этих электронов на молекулярные орбиты, содержащие p-функции кремния. Таковыми являются свободные $4t_2$- и $5t_2$-уровни $SiCl_4$. Следовательно, совместное рассмотрение трех спектров позволяет связать вторую полосу поглощения $L_{II, III}$-спектра (de) с молекулярной $4t_2$-орбитой $SiCl_4$. Вторые максимумы в K- и L_I-спектрах оказались при различных энергиях, что затрудняет однозначную идентификацию уровня $5t_2$. Этот уровень должен был проявиться во всех трех спектрах, поэтому совпадение второго максимума L_I-спектра с третьей полосой $L_{II, III}$-спектра дает основание предположить, что уровень лежит в этой области энергий.

Теперь остается рассмотреть, какие максимумы $L_{II, III}$-спектра связаны с другими двумя свободными орбитами $3a_1$ и $2e$. Естественно предположить, что $3a_1$-орбита, образованная $3s$-функциями кремния и $3p$-функциями хлора, лежит энергетически ниже, чем $2e$-орбита, состоящая преимущественно из $3d$-функций кремния. Поэтому мы предполагаем, что первая полоса поглощения (ab) в $L_{II, III}$-спектре кремния связана с $3a_1$-уровнем молекулы $SiCl_4$. Что касается уровня $2e$, то его можно связать с третьей полосой (jk) и тем самым расположить его энергетически близко к уровню $5t_2$. В результате получается следующий порядок расположения свободных МО в $SiCl_4$: $3a_1$, $4t_2$, $5t_2 + 2e$. Такой порядок хорошо согласуется с результатами для ClO_4^{-1} и SO_4^{-2} [6], но не совпадает с расчетом для SiO_4^{-4} [7]. В данной ин-

* Авторы выражают благодарность Д. Л. Мотту за любезно предоставленную информацию об абсолютных значениях энергии K-спектра поглощения кремния в $SiCl_4$.

терпретации остаются без объяснения сравнительно слабые максимумы c, f, g, h, i в $L_{II,\,III}$-спектре кремния в $SiCl_4$.

Перейдем теперь к спектрам метилхлорсиланов. Для этих спектров характерны следующие особенности.

а) Во всех спектрах, как и в спектре $SiCl_4$, можно выделить три основные группы максимумов, так что, очевидно, остается в силе интерпретация, предложенная для $SiCl_4$.

б) В ряду $SiCl_4 \rightarrow Si(CH_3)_4$ наблюдается длинноволновое смещение спектров и уменьшение их протяженности, что указывает на уменьшение эффективного заряда на атоме Si при замене атомов Cl метильными группами, которого можно было ожидать, поскольку метильная группа, очевидно, обладает меньшей электроотрицательностью, нежели атом Cl.

в) В ряду $SiCl_4 \rightarrow Si(CH_3)_4$ наблюдается закономерное перераспределение интенсивности максимумов: интенсивность первой и третьей группы максимумов уменьшается, а интенсивность второй — возрастает по отношению к уровню непрерывного поглощения *.

В ряду $SiCl_4 \rightarrow Si(CH_3)_4$ происходит изменение симметрии окружения центрального атома $(T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v} \rightarrow T_d)$. Понижение симметрии $(T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v})$ может привести к расщеплению вырожденных в случае T_d уровней t_2 и e. Результатом этого может быть усложнение вида спектров, расширение максимумов, связанных с переходами на уровни t_2 и e в $SiCl_4$, а также — перераспределение интенсивностей максимумов спектров, поскольку при этом меняются коэффициенты примешивания атомных орбит в молекулярных орбитах данной молекулы. Однако, вероятно, бóльшую роль в перераспределении интенсивностей максимумов $L_{II,\,III}$-спектров поглощения Si в молекулах $(CH_3)_xSiCl_{4-x}$ играет изменение эффективного заряда на атоме Si **. Этот вывод неизбежно следует из сопоставления $L_{II,\,III}$-спектров поглощения Si в $SiCl_4$ и $Si(CH_3)_4$ (кривые *1* и *5* на рисунке): спектры этих молекул, имеющих симметрию T_d, очень сильно отличаются не только по протяженности, но и по соотношению интенсивностей максимумов. Это обстоятельство заставляет сделать вывод, что вопрос об относительных интенсивностях в подобном ряду спектров, когда изменяется и эффективный заряд, и набор молекулярных орбиталей, весьма труден. Нам представляется целесообразным изучить для этой цели в первую очередь спектры ряда молекул, у которых меняется эффективный заряд на центральном атоме при одинаковой симметрии (например, $Si(CH_3)_4 \rightarrow SiF_4 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow SiBr_4$ и т. п.).

В заключение авторы выражают благодарность Р. Л. Баринскому за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Mattson, R. C. Ehlert. Advances in X-Ray Analysis, vol. 9, Plenum Press, New York, 1966, p. 471.
2. R. E. LaVilla, R. D. Deslattes. J. Chem. Phys., 45, 3446 (1966).
3. P. E. Best. J. Chem. Phys., 44, 3248 (1966); 47, 4002 (1967).
4. R. D. Deslattes, R. E. LaVilla. Appl. Optics, 6, 39 (1967).
5. В. И. Барановский, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев, Б. Э. Дзевицкий. Теор. и эксперим. химия, 3, 354 (1967).
6. В. И. Нефедов. Ж. структ. химии, 8, 1037 (1967).

* Исключение составляет спектр CH_3SiCl_3. Однако это — единственное из исследованных веществ, для которого не гарантировалась примесь других компонентов. Возможно, именно это обстоятельство и привело к нарушению указанной закономерности перераспределения интенсивностей.

** В [23] описано, как меняется относительная интенсивность дискретного и непрерывного поглощения рентгеновского излучения в газах с изменением эффективного заряда.

7. В. И. Нефедов, В. А. Фомичев. Ж. структ. химии, 9, 126 (1968).
8. В. И. Нефедов, В. А. Фомичев. Ж. структ. химии, 9, 279 (1968).
9. Р. Л. Баринский. Ж. структ. химии, 8, 897 (1967).
10. А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина. Изв. АН СССР. Сер. физ., 27, 324 (1963).
11. А. П. Лукирский, Т. М. Зимкина, И. А. Брытов. Изв. АН СССР. Сер. физ., 28, 772 (1964).
12. А. П. Лукирский, Е. П. Савинов и др. Оптика и спектроскопия, 19, 425 (1965).
13. В. А. Веденеев и др. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (справочник). Изд-во АН СССР, М., 1962.
14. И. И. Жукова, В. А. Фомичев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. ФТТ, 10, 1383 (1968).
15. О. А. Ершов, А. П. Лукирский. ФТТ, 8, 2137 (1966).
16. Т. М. Зимкина, А. П. Лукирский. ФТТ, 7, 1462 (1965).
17. T. Sagawa, Y. Iguchi et al. J. Phys. Soc. Japan, 21, 2587 (1966).
18. J. E. Eby, E. J. Teegarden, D. B. Dutton. Phys. Rev., 116, 1099 (1959).
19. K. Teegarden, G. Baldini. Phys. Rev., 155, 896 (1967).
20. Y. Onodera, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, 22, 833 (1967).
21. D. L. Mott. Phys. Rev., 144, 94 (1966).
22. J. A. Bearden. X-Ray Wavelengths. Oak Ridge, Tennessee, 1964.
23. Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. «Наука», М., 1966.
24. В. А. Фомичев. ФТТ, 8, 2892 (1966).
25. В. А. Фомичев, И. И. Жукова. ФТТ, 10, 3753 (1968).

Физический институт
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова
Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Статья поступила
17 июня 1968 г.