

УДК 544.171.6:544.18:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ФЕНИЛСИЛАНОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**Т.Н. Даниленко, М.М. Татевосян, В.Г. Власенко***Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: danilenko@sfedu.ru**Статья поступила 23 ноября 2011 г.**С доработки — 8 февраля 2012 г.*

Проведено исследование электронного строения ряда фенилсиланов $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 0-3$) методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности. На основе расчетов построены теоретические рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\beta_1$ -спектры фенилсиланов $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 0-4$), энергетическая структура и форма которых оказались в хорошем согласии с экспериментом. Также построены распределения плотностей электронных состояний различной симметрии атомов Si, C, H. Анализ полученных рентгеновских флуоресцентных $\text{SiK}\beta_1$ -спектров и распределения плотностей электронных состояний в соединениях Ph_4Si и Ph_3SiH показал, что их энергетическая структура в основном определяется системой энергетических уровней фенильных лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с валентными АО кремния. В энергетической структуре МО соединения PhSiH_3 преимущественным образом представлены орбитали энергетически связанные с t_2 - и a_1 -уровнями тетраэдрического SiH_4 .

Ключевые слова: электронное строение, фенилсиланы, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, теория функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1—11], что силаны применяют в различных реакциях органического синтеза (получение ценных кремнийорганических полимеров и др.), а также как источник чистого кремния для микроэлектронной промышленности. Так, например, силан широко используется в микроэлектронике и получает все большее применение при изготовлении кристаллических и тонкопленочных фотопреобразователей на основе кремния, ЖК экранов, подложек и технологических слоев интегральных схем. В последнее время появилось значительное количество работ по исследованию фенилсиланов и их производных в качестве перспективных материалов для создания кремнийорганических светодиодов (OLED), которые обладают высокой эффективностью, яркостью и могут излучать в широком интервале длин волн в зависимости от различных подобранных заместителей.

Так как спектральные характеристики и свойства таких материалов существенным образом связаны с их электронным строением, то исследование последнего имеет важнейшее значение. Одним из хорошо апробированных методов исследования электронной структуры соединений является метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии [12, 13], который, благодаря анализу различных серий рентгеновских линий, позволяет исследовать систему молекулярных уровней соединения, оценить степень участия определенных атомов и атомных орбиталей в образовании химических связей в молекулах и кристаллах. В частности $\text{SiK}\beta_1$ -спектры, которые об-

разуются в результате электронных переходов с $3p$ -уровней кремния на вакансию в Si $1s$ -уровне, отображают вклады $3p$ -АО кремния в МО валентной полосы исследуемых кремнийорганических соединений. Интенсивности компонентов $\text{SiK}\beta_1$ -спектра в приближении МО ЛКАО пропорциональны квадратам коэффициентов C_{ij}^2 линейной комбинации атомных волновых функций, о чем подробнее изложено ниже в разделе о квантово-химических расчетах.

В свою очередь, метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) позволяет с высоким разрешением ($\sim 10^{-3}$ эВ) измерять потенциалы ионизации (ПИ) валентных электронов, выбитых из образца ультрафиолетовым излучением [14]. Совокупность методов рентгеновской эмиссионной спектроскопии и ФЭС позволяет более точно определить энергетическую структуру валентной полосы исследуемых соединений.

Рентгеноспектральное исследование фенилсиланов было проведено ранее [15—17], однако эти исследования или не были сопоставлены с теоретическими расчетами, или расчеты того времени не могли дать достаточную точность для описания деталей рентгеновских эмиссионных спектров [16]. В последнее время были проведены современные квантово-химические расчеты ряда фенилсиланов, но они касались только структурных характеристик молекул и их конформационных свойств [18, 19].

Применение в исследованиях электронного строения молекулярных объектов современных программ квантово-химических расчетов дает возможность всесторонне разобраться в деталях электронного строения, установить закономерности формирования молекулярных орбиталей (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 ряда фенилсиланов $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 0—3$) путем совместного анализа расчетных и рентгеноспектральных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские флуоресцентные $\text{SiK}\beta_1$ -спектры всех соединений получены на спектрографе ДРС-2М [20] с фокусировкой по методу Иоганна. Использовался кварцевый кристаллоанализатор ($10\bar{1}0$) с радиусом изгиба 500 мм. Разрешающая сила спектрографа, измеренная по дублету $\text{CoK}_{\alpha_{1,2}}$, составляла 15 000, что соответствует аппаратному искажению в области исследуемой линии 0,15 эВ. Для регистрации спектров использовался фотометод, время экспозиции $\text{SiK}\beta_1$ -спектров составляло 30—50 ч при режиме рентгеновской трубки БХВ-9Pd ($U = 22$ кВ и $I = 90$ мА). Жидкие образцы фенилсилана для съемок помещали в криостат и охлаждали до температуры жидкого азота.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантово-химические расчеты проводили методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного комплекса Gaussian-03 [21]. Использовался гибридный функционал B3LYP с корреляционной частью в форме Ли—Янга—Парра [22] и обменной частью Бекке [23]. Был взят стандартный расширенный валентно-расщепленный базис 6-311G** [24, 25] для всех атомов исследуемых соединений. Такая схемы расчета была успешно использована для квантово-химических расчетов большого количества кремнийорганических соединений [26—29].

Энергии рентгеновских переходов E_{ij} вычислялись как разности между энергиями валентных ε_i и внутренних уровней ε_j , найденных в приближении "замороженных" орбиталей (вертикальные потенциалы ионизации по теореме Купманса):

$$E_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (1)$$

Интенсивности рентгеновских переходов с занятых молекулярных орбиталей на основную атомную орбиталь j атома А вычислялись по формуле [30]:

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

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

где C_{ij}^A — коэффициенты ЛКАО, с которыми в избранные МО входят АО i и j ; N — нормировочный множитель. Для получения эмиссионного SiK β_1 -спектра найденные из квантово-химического 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 0,5 эВ.

Необходимые для расчетов координаты атомов в молекулах фенилсиланов были взяты из рентгеноструктурных данных этих соединений [31—36]. В большинстве случаев оптимизацию структуры молекул не проводили. Однако для соединения Ph₃SiH, для которого не обнаружено рентгеноструктурных данных, оптимизация была проведена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронное строение ряда фенилсиланов Ph_{4-n}SiH_n ($n = 0—3$) было исследовано путем совместного рассмотрения тонкой структуры рентгеновских эмиссионных SiK β_1 -спектров, фото-

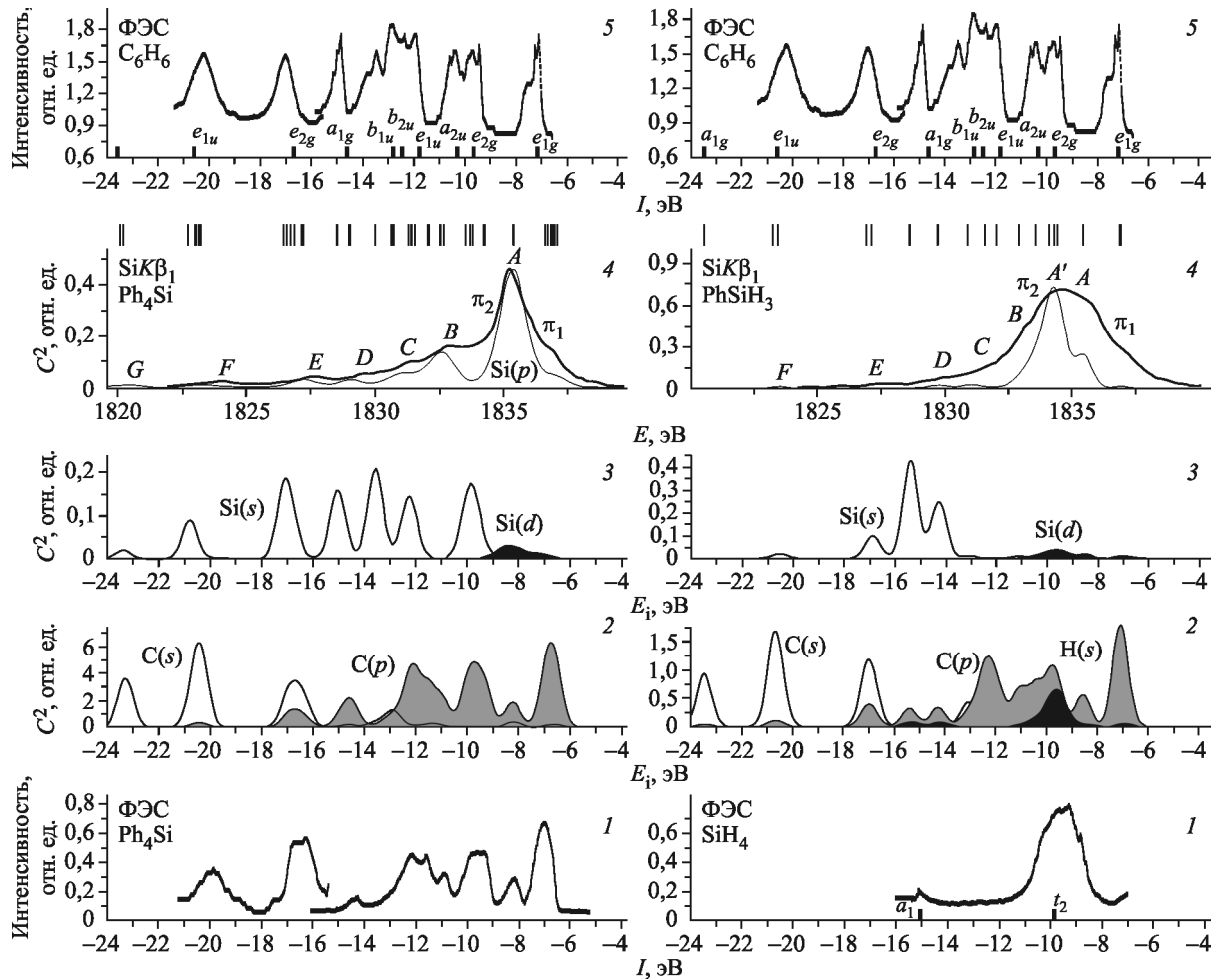


Рис. 1. Экспериментальный (сплошная жирная линия) и теоретический (сплошная тонкая линия Si(p)) рентгеновские эмиссионные SiK β_1 -спектры (4), распределение плотности электронных состояний различной симметрии (2, 3), фотоэлектронные спектры Ph₄Si (1), SiH₄ (1), C₆H₆ (5) и диаграммы орбитальных энергий C₆H₆ (5), Ph₄Si (4), PhSiH₃ (4) для Ph₄Si (левая панель) и PhSiH₃ (правая панель)

электронных спектров C_6H_6 , SiH_4 , Ph_4Si и данных квантово-химических расчетов методом ТФП. На рис. 1 приведены экспериментальные $SiK\beta_1$ -спектры Ph_4Si и $PhSiH_3$, построенные на основе расчета распределения плотностей электронных состояний различной симметрии атомов Si, C и H, диаграммы орбитальных энергий C_6H_6 , Ph_4Si и $PhSiH_3$, а также фотоэлектронные спектры Ph_4Si [37], SiH_4 [38] и C_6H_6 [39].

В табл. 1 и 2 приведены данные расчетов орбитальных энергий Ph_4Si , $PhSiH_3$ и C_6H_6 , дополненные значениями энергий компонентов $SiK\beta_1$ -спектров и ПИ Ph_4Si . Показаны состав МО и преимущественный характер химической связи в Ph_4Si и $PhSiH_3$. Корреляционная диаграмма валентных энергетических уровней, дополненная видом МО для SiH_4 , C_6H_6 и Ph_4Si , показана на рис. 2.

Сопоставление ФЭС бензола с ФЭС Ph_4Si демонстрирует явное сходство этих спектров, за исключением некоторых деталей. Это указывает, что замещение атома водорода в молекулах бензола на атом кремния приводит к малому возмущению их МО структуры. Особенно это хорошо видно для пиков ФЭС с высокими энергиями ПИ 24—13 эВ. Детальное описание электронного строения Ph_4Si проведем на основе совместного рассмотрения экспериментальных данных с квантово-химическими расчетами исследуемых молекул. Результаты расчета Ph_4Si приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1 и данных табл. 1, совокупность МО Ph_4Si 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. Основные вклады

Т а б л и ц а 1

ПИ I_{MO} [33] и энергии компонентов E $SiK\beta_1$ -спектра Ph_4Si , орбитальные энергии ϵ_i , состав МО C^2 кремния и фенила (%) и соответствующие им химические связи

I_{MO} , ФЭС, эВ	E $SiK\beta_1$, эВ	ϵ_i МО, эВ	C^2 Si, %	C^2 Ph, %	Химическая связь
-9,0	1837,0 (π_1)	-6,702÷-7,177	2(p)	98÷100	p_π Si—C(Ph)
-10,2	1835,3 (A)	-8,339÷-8,386	16(p)+4(d)	80	$d_\pi + p_\sigma$ Si—C(Ph)
		-9,424	1(s)	99	s_σ Si—C(Ph)
		-9,472	0	100	p_σ C(Ph)
-11,6		-9,505	1(p)	99	p_σ Si—C(Ph)
		-9,915	13(s)	87	s_σ Si—C(Ph)
		(π_2)	0	100	p_π C(Ph)
		-10,019÷-10,059	0	100	p_π C(Ph)
		-10,212	6(s)	94	s_σ Si—C(Ph)
-12,9	1833,0 (B)	-11,047÷-11,165	5(p)	95	p_σ Si—C(Ph)
		-11,626÷-11,667	0	100	p_σ C(Ph)
		-12,189÷-12,406	2(s)÷13(s)	87÷98	s_σ Si—C(Ph)
-14,2	1831,5 (C)	-13,00÷-13,05	1(p)	99	p_σ Si—C(Ph)
		-13,682	21(s)	79	s_σ Si—C(Ph)
-16,3	1829,7 (D)	-14,644÷-14,691	1(p)	99	p_σ Si—C(Ph)
		-15,154	17(s)	83	s_σ Si—C(Ph)
-18,4	1827,7 (E)	-16,448÷-16,834	1(p)+4(s)	96÷99	p_σ Si—C(Ph)
-18,7		-16,973÷-17,098	0	100	s_σ C(Ph)
		-17,236	17(s)	83	s_σ Si—C(Ph)
-21,9	1824,0 (F)	-20,42÷-20,645	0÷1(p)	99÷100	s_σ C(Ph)
		-20,92	9(s)	91	s_σ Si—C(Ph)
		-23,423÷-23,527	0÷2(s)	98÷100	s_σ C(Ph)

АО для этих МО близки между собой и мало отличаются от соответствующих значений одной из соответствующих МО бензола. Число уровней в этих группах равно произведению кратности вырождения соответствующего уровня бензола на число фенильных лигандов в кремний-органической молекуле.

Построенные на основе расчетов распределения электронной плотности дают информацию о вкладах соответствующих АО в МО валентной полосы Ph_4Si . Отметим, что распределение Si $3p$ -электронной плотности атома кремния по валентной полосе фактически представляет собой теоретический $\text{SiK}\beta_1$ -спектр.

Сравнение экспериментального и теоретического $\text{SiK}\beta_1$ -спектров показывает, что проведенный нами расчет хорошо передает как энергетическую структуру $\text{SiK}\beta_1$ -спектра Ph_4Si , так и его форму (см. рис. 1, левая панель). Положение компонентов (A, B, C, D, G, F, E) экспериментального и расчетного спектров совпадает с точностью до 0,3 эВ. Распределение интенсивностей компонентов по спектру также идентично для обеих кривых. Такое хорошее согласие позволяет нам использовать приведенные на этом рисунке графики плотности электронных состояний $\text{Si}(s)$, $\text{Si}(d)$, $\text{C}(s)$ и $\text{C}(p)$ для описания особенностей химической связи кремний—фенил (Si—Ph) в Ph_4Si .

Наиболее интенсивные максимумы $\text{SiK}\beta_1$ -спектра (A, B, C) соответствуют в основном проявлению p_σ Si—Ph взаимодействия атомов кремния с атомами углерода бензольного кольца,

Т а б л и ц а 2

Энергии компонентов $\text{SiK}\beta_1$ -спектра, орбитальные энергии ϵ_i МО C_6H_6 и PhSiH_3 , их состав и характер химических связей

E , эВ $\text{SiK}\beta_1$	ϵ_i МО, эВ PhSiH_3	ϵ_i МО, эВ C_6H_6	C^2 Si, %	C^2 H, %	C^2 Ph, %	Химическая связь
1835,9 (π_1)	-7,067	-6,996	1(p)	3	96	p_π Si—C(Ph),
	-7,099	1 e_{1g}	1(p)	2	97	$(s,p)_\sigma$ Si—H
1835,5 (A)	-8,560		2(s)+24(p)+1(d)	4	69	p_σ, d_π Si—C(Ph),
	-9,551	-9,466	32(p)+2(d)	32	34	$(s,p)_\sigma$ Si—H
	-9,687	3 e_{2g}	19(p)+1(d)	17	63	
1834,5 (A')	-9,891		26(p)+1(d)	21	52	
1833,7 (π_2)	-10,432	-10,122	19(p)+1(d)	13	67	
		1 a_{2u}				
1832,2 (B)	-11,077	-11,597	1(s)+7(p)	3	89	p_σ Si—C(Ph),
		3 e_{1u}				$(sp)_\sigma$ Si—H
1831,4 (C)	-11,966		0	0	100	p_σ C(Ph)
	-12,430	-12,287	1(p)	1	98	$(sp)_\sigma$ Si—H
		1 b_{2u}				
1829,7 (D)	-13,091	-12,633	1(s)+2(p)	1	96	
		2 b_{1u}				
	-14,276	-14,425	25(s)+2(p)	8	65	s_σ Si—H
1827,1 (E)		3 a_{1g}				
	-15,396		43(s)	9	48	s_σ Si—H, C(Ph)
	-16,884	-16,511	10(s)	1	89	
1823,3 (F)	-17,087	2 e_{2g}	0	0	100	s_σ C(Ph)
	-20,582	-20,415	2(s)+1(p)	0	97	s_σ Si—C(Ph)
	-20,765	2 e_{1u}	0	0	100	s_σ C(Ph)
	-23,484	-23,397	0	0	100	
	2 a_{1g}					

Рис. 2. Энергетическая корреляционная диаграмма и вид верхних занятых МО для SiH_4 , C_6H_6 , PhSiH_3

тогда как длинноволновые компоненты спектра (G , F , E) определяются s_σ $\text{Si}-\text{C}(\text{Ph})$ взаимодействием. Исходя из нашего расчета определен вклад в формирование основного максимума A $\text{SiK}\beta_1$ -спектра вносит $(p-d)_\pi$ $\text{Si}-\text{C}(\text{Ph})$ взаимодействие d -орбиталей кремния с p -орбиталями углерода, которое можно связать с известным эффектом $(p-d)_\pi$ обратного донирования [40]. Наиболее коротковолновый компонент $\text{SiK}\beta_1$ (π_1) отражает взаимодействие π -системы бензольного кольца с p_σ -орбиталями кремния, которое известно как эффект сверхсопряжения в кремнийорганических соединениях [41].

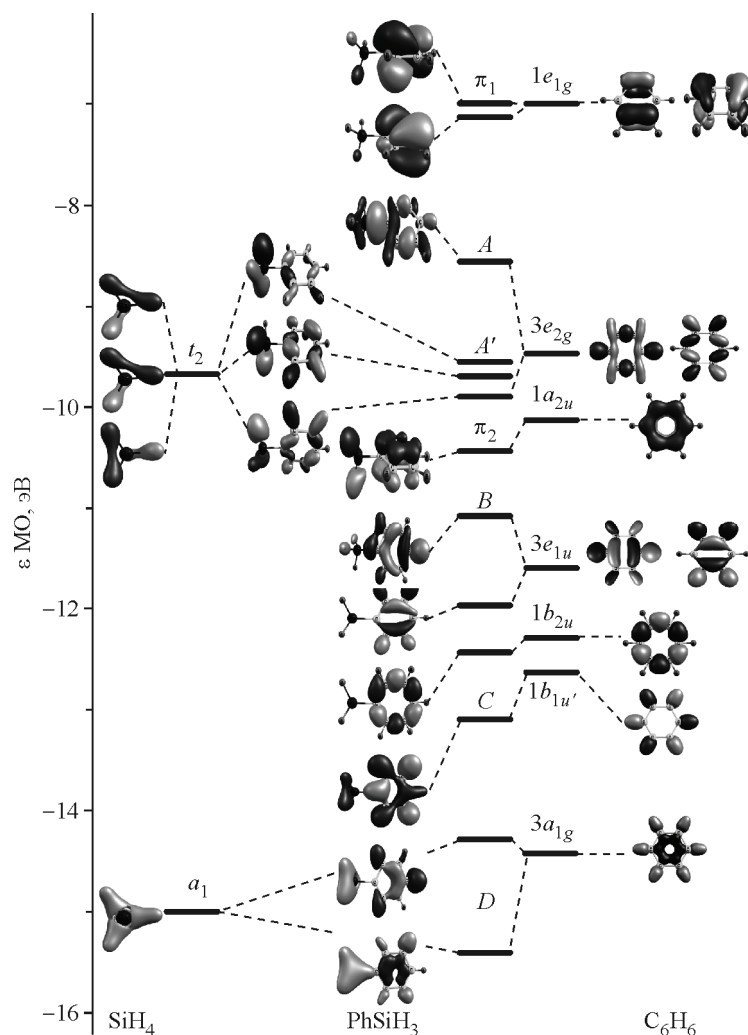
Проведем анализ данных для молекулы PhSiH_3 на основе рассмотрения электронного строения двух составляющих фрагментов: C_6H_5 и SiH_3 . В рамках подхода трансферабельности химических связей можно предположить, что они в значительной степени со-

храняют особенности своих исходных электронных структур C_6H_6 и SiH_4 . Действительно, сопоставление диаграмм орбитальных энергий бензола, силана и монофенилсилана (см. рис. 1, правая панель) и данные табл. 2 показывают, что к сохранившимся своим положением уровням бензола $3a_{1g}$, $2b_{2u}$, $1b_{2u}$, $3e_{1u}$, $1a_{2u}$, $3e_{2g}$ и $1e_{1g}$ добавились уровни, генетически связанные с t_2 и a_1 МО тетраэдрического SiH_4 . Подтверждение этому выводу дает $\text{SiK}\beta_1$ -спектр и $\text{Si}(p)$ -распределение (см. рис. 1, правая панель), в которых появляются уровни, соответствующие МО PhSiH_3 , образованным с участием s -, p - и d -орбиталей кремния, а также отчетливо видно на кривых распределения плотности электронных состояний атомов Si , C и $\text{H}_{(\text{силана})}$.

Основные максимумы $\text{SiK}\beta_1$ -спектра A и A' отражают σ -взаимодействия $\text{Si}-\text{Ph}$ и SiH_3 соответственно. Кроме того, π -взаимодействие с участием p - и d -состояний кремния и π -МО бензола проявляются в виде небольших по интенсивности π_1 и π_2 компонентах $\text{SiK}\beta_1$ -спектра монофенилсилана PhSiH_3 .

Слабоинтенсивные длинноволновые компоненты $\text{SiK}\beta_1$ -спектра (B , C , D , E , F) отражают σ -взаимодействие s - и p -электронов атома кремния с атомами углерода бензольного кольца. Кроме того, МО PhSiH_3 , которым соответствуют компоненты (D , E), содержат значительный вклад s -состояний $\text{H}_{(\text{силана})}$ и генетически связаны с a_1 -МО тетраэдрического SiH_4 .

На рис. 2 представлены энергетическая корреляционная диаграмма и вид верхних занятых МО для SiH_4 , C_6H_6 , PhSiH_3 , которые демонстрируют основные типы взаимодействия в молекуле монофенилсилана. Основная химическая связь в молекуле PhSiH_3 реализуется за счет гибридизации групповых орбиталей $3e_{2g}$ C_6H_6 и t_2 SiH_4 (компоненты A и A' $\text{SiK}\beta_1$ -спектра соответ-



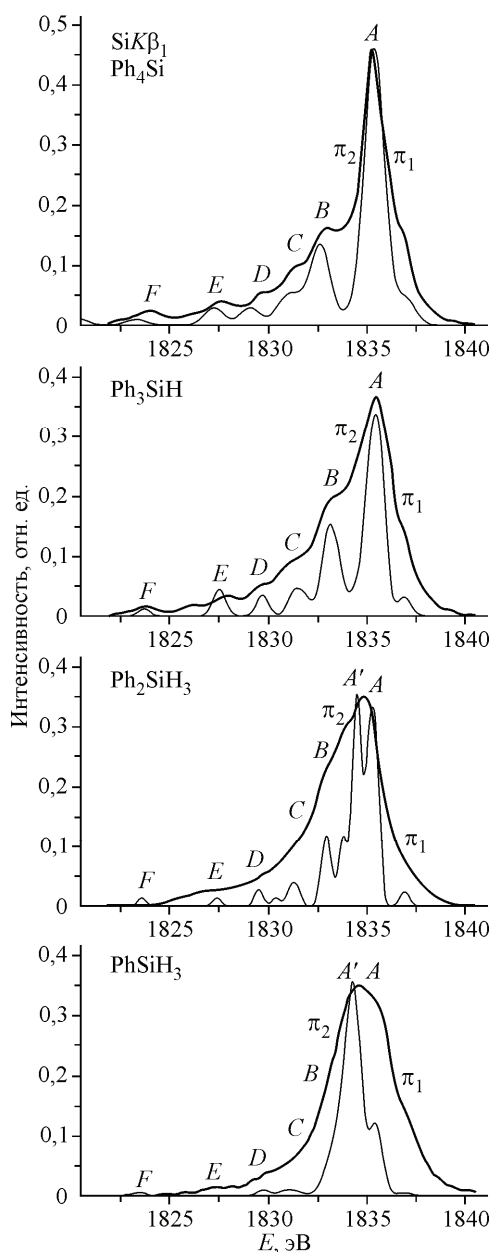


Рис. 3. Экспериментальные (сплошная жирная линия) и теоретические (сплошная тонкая линия $\text{Si}(p)$) рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\beta_1$ -спектры PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 , Ph_3SiH , Ph_4Si

венно). Нижележащие МО являются слабомодифицированными орбиталями фрагментов, указывая на незначительное перекрытие образующих их АО Si, C и H(силана), что также подтверждается небольшими значениями заселенностей, приведенными в табл. 2.

На рис. 3 рентгеновские эмиссионные $\text{SiK}\beta_1$ -спектры ряда исследованных фенилсиланов $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 0-3$) совмещены с рассчитанными распределениями p -электронной плотности кремния. Теоретические расчеты хорошо воспроизводят тонкую структуру экспериментальных спектров. Сопоставление спектров показывает, что при переходе от монофенилсилана к тетрафенилсилану интенсивности компонентов (A, B, C, D, E, F), отвечающих взаимодействию атома кремния с атомами углерода фенильных групп, возрастают с увеличением их количества. В то же время интенсивность компоненты A', отвечающей взаимодействию АО кремния и водорода, уменьшается в зависимости от количества водородных лигандов. Основной максимум (A и A') рентгеновских эмиссионных $\text{SiK}\beta_1$ -спектров, кроме того, отражает участие d -состояний кремния в химической связи в фенилсиланах. Согласно данным квантово-химических расчетов, заселенности d -АО кремния в ряду фенилсиланов увеличиваются практически линейно: 0,087 (PhSiH_3), 0,092 (Ph_2SiH_2), 0,105 (Ph_3SiH), 0,111 (Ph_4Si) за счет эффекта сверхсопряжения, т.е. происходит понижение электронной плотности на бензольном кольце вследствие взаимодействия π -системы с d_π -орбиталями кремния.

Коротковолновый компонент π_1 $\text{SiK}\beta_1$ -спектров фенилсиланов систематически увеличивается по интегральной интенсивности в зависимости от количества фенильных групп. Этот эффект обусловлен увеличением π -взаимодействия атомов кремния с π -системой фенильных колец лигандов.

В целом можно отметить закономерный характер изменений электронного строения фенилсиланов в ряду $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 0-3$) в зависимости от соотношения различных лигандов Ph и H, а также слабую корреляцию энергетической структуры $\text{SiK}\beta_1$ -спектров от симметрии молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронное строение ряда фенилсиланов $\text{Ph}_{4-n}\text{SiH}_n$ ($n = 0-3$) исследовано методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов. Построенные на основе расчетов теоретические $\text{SiK}\beta_1$ -спектры исследованных фенилсиланов оказались в хорошем согласии с экспериментом. Анализ полученных рентгеновских флуоресцентных $\text{SiK}\beta_1$ -спектров и плотностей электронных состояний в соединениях Ph_4Si и Ph_3SiH показал, что их энергетическая структура в основном определяется системой энергетических уровней фенильных лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с валентными АО кремния. Электронная структура PhSiH_3 близка к таковой для тетраэдрического SiH_4 , для нее характерно образование

МО, генетически связанных с t_2 - и a_1 -уровнями силана. Показано увеличение заселенности d -АО кремния в ряду фенилсиланов с увеличением числа фенильных фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jong-Uk Kim, Hyo-Ban Lee, Ji-Soo Shin et al.* // *Synthetic Metals*. – 2005. – **150**. – P. 27.
2. *Kido J., Nagai K., Okamoto Y., Skotheim T.* // *Chem. Lett.* – 1991. – **20**, N 7. – P. 1267.
3. *Cimrova V., Neher D., Remmers M., Kminek I.* // *Adv. Mater.* – 1998. – **10**, N 9. – P. 676.
4. *Tamao K., Uchida M., Izumizawa T., Furukawa K., Yamaguchi S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – **118**. – P. 11974.
5. *Luo J., Xie Z., Lam J.W.Y. et al.* // *Chem. Commun.* – 2001. – **47**, N 18. – P. 1740.
6. *Gao Z., Lee C.S., Bello I. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – **74**. – P. 865.
7. *Wu C.-C., Chen C.-W., Lin Y.-T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – **79**. – P. 3023.
8. *Kim Y.-H., Shin D.-C., Kim S.-H. et al.* // *Adv. Mater.* – 2001. – **13**. – P. 1690.
9. *Pschirer N.G., Miteva T., Evans U. et al.* // *Chem. Mater.* – 2001. – **13**. – P. 2691.
10. *Shih H.T., Lin C.H., Shih H.H., Cheng C.-H.* // *Adv. Mater.* – 2002. – **14**. – P. 1409.
11. *Liu S.-F., Wu Q., Schimider H.L. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – **122**. – P. 3671.
12. *Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р.* Рентгеновские спектры и химическая связь. – Киев: Наукова думка, 1980.
13. *Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В. и др.* Рентгеновские спектры молекул. – Новосибирск: Наука, 1977.
14. *Ellis M., Timothy M.F., Wright G.* *Electronic and Photoelectron Spectroscopy*. – Cambridge University Press, 2005. – P. 286.
15. *Татевосян М.М., Шуваев А.Т., Землянов А.П. и др.* // *Журн. структур. химии*. – 1977. – **18**, № 4. – С. 684.
16. *Шуваев А.Т., Татевосян М.М., Копылов В.М., Харабаев Н.Н.* // *Теор. и эксперим. химия*. – 1984. – **20**, № 3. – С. 369.
17. *Dyachkov P.N., Ioslovich N.V., Levin A.A.* // *Theoret. Chim. Acta (Bed.)*. – 1975. – **40**. – P. 237.
18. *Campanelli A.R., Ramondo F., Domenicano A.* // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – **105**. – P. 5933.
19. *Campanelli A.R., Domenicano A., Ramondo F., Hargittai I.* // *Struct. Chem.* – 2011. – **22**, N 2. – P. 361.
20. *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. – М.: Физматгиз, 1959.
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 03, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
22. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B*. – 1988. – **37**. – P. 785.
23. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
24. *McLean A.D., Chandler G.S.* // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**. – P. 5639.
25. *Raghavachari K., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**. – P. 650.
26. *Nag M., Gaspar P.P.* // *Chem. Eur. J.* – 2009. – **15**. – P. 8526.
27. *Yun-qiao Ding, Qing-an Qiao, Peng Wang. et al.* // *Chem. Phys.* – 2010. – **367**. – P. 167.
28. *Pavel I., Strohfeldt K., Strohmann C., Kiefer W.* // *Inorg. Chim. Acta*. – 2004. – **357**. – P. 1920.
29. *Alcolea Palafox M., Go'mez P.C., Pacios L.F.* // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2000. – **528**. – P. 269.
30. *Мазалов Л.Н.* Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
31. *Glidewell C., Sheldrick G.M.* // *J. Chem. Soc. A*. – 1971. – P. 3127.
32. *Parkanyi L., Sasvari K.* // *Period. Polytech. Chem. Eng.* – 1973. – **17**. – P. 271.
33. *Gruhnert V., Kirfel A., Will G. et al.* // *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* – 1983. – **163**. – S. 53.
34. *Allemand J., Gerdil R.* // *Cryst. Struct. Commun.* – 1979. – **8**. – P. 927.
35. *Rofouei M.K., Lawless G.A., Morsali A.* // *X-Ray Struct. Anal. Online*. – 2005. – **21**. – P. 103.
36. *Mitzel N.W., Brain P.T., Hofmann M.A.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 2002. – **57**. – S. 202.
37. *Novak I., Potts A.W.* // *J. Organometal. Chem.* – 1984. – **262**. – P. 17.
38. *Bock H., Ensslin W., Feher F., Freund R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – **98**, N 3. – P. 668.
39. *Мазалов Л.Н.* // *Журн. структур. химии*. – 2003. – **44**, № 1. – С. 7.
40. *Thames S.F., Panjnani K.G.* // *J. Inorg. Organometal. Polymers*. – 1996. – **6**, N 2. – P. 59.
41. *Дьюар М.* // *Сверхсопряжение*. – М.: Мир, 1965.