

EXCITAÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO DAS MOLÉCULAS DE $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 2,3,4$). I. VALÊNCIA**M. L. M. Rocco e G. G. B. de Souza**Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ
C. A. Lucas

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFF - Morro do Valonguinho - Centro - Niterói - RJ

C. M. Quintella

Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - UFBA - Campus de Ondina - Ondina - Salvador - BA

Recebido em 27/6/94; aceito em 12/1/95

The electronic excitation spectra for the $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 2,3,4$) molecules were measured in the 0-50 eV energy range, using the angle-resolved electron energy-loss technique at 1 keV incident energy, with an energy resolution of about 0.5 eV and in the angular range between 1.0 and 7.0 degrees. The valence excitation bands can be associated to transitions to Rydberg and valence states. Based on the behavior of the excitation spectra as a function of the scattering angle, the bands observed below 15 eV for the three molecules are considered to be associated predominantly with dipole-allowed processes. In all cases a broad band is observed centered at 22 eV, with a well-defined optically forbidden character.

Keywords: methylchlorosilanes; electron energy loss spectroscopy; valence shell.

INTRODUÇÃO

Embora a maior parte dos processos de excitação eletrônica de átomos e moléculas ocorra na região do ultravioleta de vácuo (acima de 6 eV), é relativamente pequeno o número de compostos para os quais são conhecidos os espectros nesta região, particularmente quando se compara com a imensa quantidade de dados disponíveis na região do visível e do ultravioleta próximo. Boa parte da dificuldade do trabalho nesta região de maior energia é de ordem experimental, uma vez que são poucas as fontes de excitação disponíveis e também pelo fato de ser indispensável o trabalho em vácuo, uma vez que os gases constituintes do ar absorvem fortemente nesta região.

A espectroscopia de impacto de elétrons constituiu-se neste sentido numa técnica espectroscópica poderosa para o estudo de transições eletrônicas em átomos e moléculas, tanto na região de valência, onde os espectros são nitidamente moleculares, quanto de camada interna, quando são característicos dos átomos componentes das moléculas, permitindo inclusive uma análise elementar das substâncias em estudo. Nesta técnica consegue-se, com um único dispositivo experimental, cobrir uma ampla região, abrangendo desde o infravermelho até o raio-x, possibilitando assim o estudo de excitações vibracionais puras, excitações eletrônicas de valência e de camada interna, excitações a estados de Rydberg e ao contínuo (ressonâncias, autoionização, etc). A existência, entretanto, de técnicas ópticas versáteis e dotadas inclusive de superior resolução em energia nas regiões do infravermelho e do visível tornam naturalmente interessante a aplicação da técnica de impacto de elétrons ao estudo da excitação eletrônica nas regiões do ultravioleta de vácuo e de raios-x. Uma vantagem adicional desta técnica em relação à técnica de fotoabsorção consiste na possibilidade de excitação de processos tanto permitidos quanto proibidos por dipolo elétrico. Tais resultados podem ser obtidos através do estudo da distribuição angular dos elétrons espalhados¹⁻³.

Com base neste raciocínio construímos em nosso laboratório um espectrômetro destinado ao estudo dos processos de excitação eletrônica, permitidos ou proibidos opticamente, em

compostos gasosos ou voláteis⁴. O emprego deste aparelho tem possibilitado a determinação de energias de excitação e seções de choque para transições eletrônicas em diversos compostos atômicos e moleculares, tanto a nível de valência quanto de camadas internas. No presente trabalho, apresentamos espectros de excitação eletrônica das moléculas de $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 2,3,4$) obtidos na faixa de energia de 0-50 eV. Estes resultados fazem parte de um estudo amplo e sistemático da excitação eletrônica, ionização e fragmentação iônica de compostos de silício⁵.

Uma das motivações deste trabalho está relacionada ao fato do átomo de silício e vários compostos voláteis deste elemento apresentarem crescente interesse, seja na área de microeletrônica⁶ como na produção de fibras óticas e células solares⁷, tornando assim desejável o estudo e a caracterização dos processos de excitação e ionização destes compostos. Compostos do tipo $\text{SiR}_y\text{X}_{4-y}$ (R = radical orgânico e X = halogênio) têm sido, além disso, muito empregados na modificação de superfícies inorgânicas⁸. Entretanto, estudos utilizando as técnicas de fotoabsorção e de perda de energia de elétrons destas moléculas nas regiões do ultravioleta de vácuo e raios-x são encontrados em número bastante reduzido na literatura, quando comparados com o número de trabalhos relacionados com as suas congêneres contendo o átomo de carbono.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na técnica de impacto de elétrons a amostra, introduzida na câmara de vácuo sob a forma de um jato atômico ou molecular, colide a 90° com um feixe de elétrons bem colimado e de energia pré-determinada. Como resultado da interação com a amostra, uma parte dos elétrons transfere (ou perde) parte de sua energia; esta perda de energia é usada pela amostra para evoluir para estados eletrônicos de maior energia. Um gráfico do número de elétrons que sofreu um determinado processo de perda de energia contra os valores possíveis desta grandeza é chamado de espectro de perda de energia e é inteiramente equivalente a um espectro de excitação eletrônica.

O espectrômetro utilizado já foi descrito anteriormente⁴ e consiste basicamente de um canhão de elétrons, um sistema de

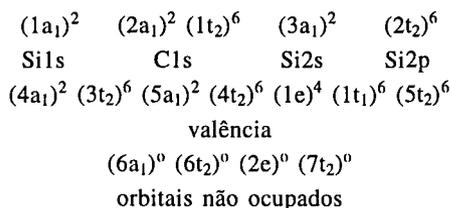
injeção de amostras, um dispositivo de posicionamento angular, um analisador eletrostático do tipo Möllenstedt⁹ e um detector do tipo Spiraltron. A câmara de espalhamento está acoplada a um sistema de alto vácuo, obtendo-se uma pressão base da ordem de 10^{-6} Torr. Após colidir com a amostra, os elétrons espalhados são separados em energia pelo analisador de velocidades de elétrons e detectados por um multiplicador de elétrons. Os pulsos gerados pelo detector passam por um sistema de amplificação e discriminação, e são armazenados na memória de um microcomputador pessoal.

Durante a aquisição de dados variou-se a energia do analisador Möllenstedt, cobrindo-se uma faixa de perda de energia de 0 a 50 eV, enquanto que a energia do canhão de elétrons e a tensão do detector foram mantidas fixas em 1000 eV e 2800 V, respectivamente. Os espectros cobriram uma faixa angular de 1,0 a 7,0 graus. A resolução em energia, em torno de 0,5 eV (limitada basicamente pela meia-largura intrínseca do feixe de elétrons), foi determinada através do valor da largura à meia altura (LMA) do pico elástico no ângulo de espalhamento de um grau.

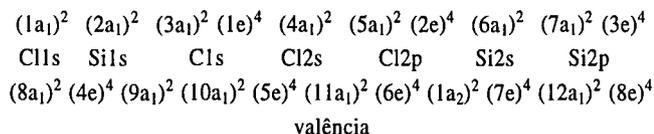
Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente e em fase gasosa, numa pressão de trabalho de $5,0 \times 10^{-5}$ Torr. A pureza das amostras foi checada através de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo (Balzers, modelo QMG 311), acoplado à câmara de espalhamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A molécula de tetrametilsilano (TMS) possui 50 elétrons e pertence ao grupo de ponto T_d , apresentando geometria tetraédrica. Sua configuração eletrônica no estado fundamental (incluindo orbitais de valência não ocupados) e a composição básica dos seus orbitais é dada abaixo¹⁰⁻¹⁵:

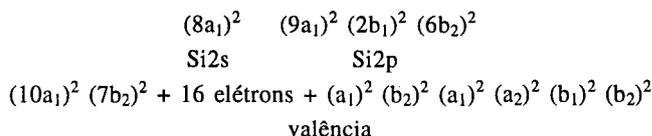
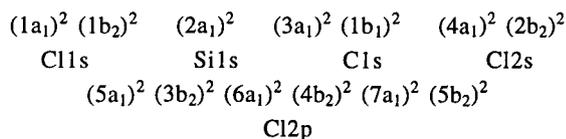


A molécula de trimetilclorosilano possui 58 elétrons e pertence ao grupo de ponto C_{3v} , sendo sua configuração eletrônica no estado fundamental^{16,17}:



Esta molécula possui dois pares de elétrons isolados (degenerados) não-ligantes, centrados no átomo de cloro, que provavelmente contribuem majoritariamente para os orbitais de valência mais externos, pertencentes à simetria e^{18} .

A molécula de dimetildiclorosilano possui 66 elétrons e pertence ao grupo de ponto C_{2v} . Para esta molécula não se dispõe na literatura da configuração eletrônica completa no estado fundamental. Por analogia com a molécula de diclorosilano^{19,20}, de mesma simetria, e baseado em resultados obtidos pela técnica de fotoemissão^{17,21}, sugerimos a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental:



Esta molécula possui quatro pares isolados (orbitais não-ligantes) $p\pi$ do átomo de cloro, que provavelmente correspondem aos orbitais moleculares de valência mais externos (a_1 , a_2 , b_1 e b_2). Para dezesseis elétrons de valência mais internos, não foi possível se fazer uma atribuição adequada por falta de dados na literatura.

Das três moléculas estudadas, o TMS foi objeto de um maior número de estudos, através de diversas técnicas espectroscópicas, incluindo fotoabsorção²²⁻²⁵, perda de energia de elétrons¹⁰ e fotoemissão¹¹⁻¹⁴. Vários autores^{10,24,25} sugerem que as bandas observadas nos espectros de fotoabsorção e de perda de energia são devidas a transições a estados virtuais (não ocupados) de valência e/ou estados de Rydberg. As atribuições a estados de Rydberg foram feitas através do emprego dos potenciais de ionização conhecidos para esta molécula e dos valores do termo (*term value*), obtidos pela fórmula de Rydberg²⁶:

$$T = R/(n-\delta)^2 \quad (1)$$

onde T é o valor do termo (*term value*) para orbitais do tipo Rydberg, R a constante de Rydberg, n o número quântico principal do orbital de Rydberg em questão e δ o defeito quântico, que está relacionado ao poder de penetração de tal orbital. Dessa forma, utilizando-se a relação $\Delta E = PI - T$, onde ΔE é a energia de excitação e PI o potencial de ionização do orbital molecular, de onde o elétron é removido no processo de excitação, é possível se fazer as atribuições às transições observadas a partir dos valores do termo (T) conhecidos para estes orbitais. Os valores utilizados para os orbitais de Rydberg foram¹⁰: 4s (3,40 eV), 4p (2,47 eV), 3d (1,67 eV), 5s (1,51 eV), 5p (1,21 eV) e 4d (0,92 eV).

Na Figura 1 apresentamos os espectros de excitação eletrônica obtidos para as moléculas de TMS, trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano, respectivamente. Estes espectros foram obtidos para o ângulo de espalhamento de 1,0 grau e para uma energia de impacto de 1 keV. Nestas condições espera-se que os espectros sejam dominados por transições eletrônicas permitidas por regras de seleção dipolares^{1,2}. Os espectros de perda de energia destas moléculas apresentam,

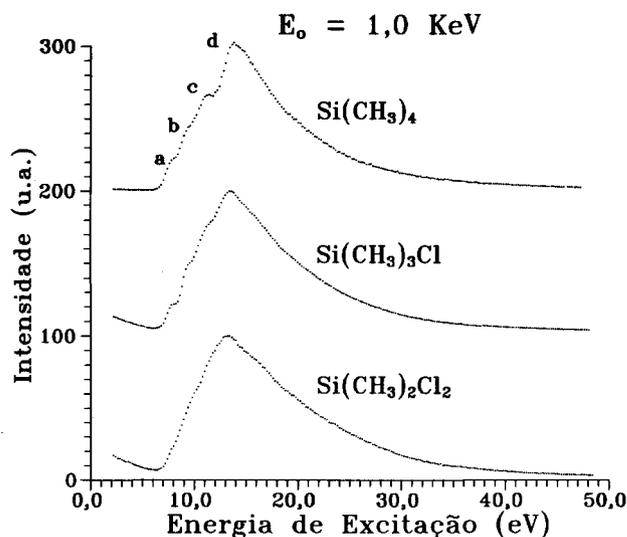


Figura 1. Espectros de excitação eletrônica das moléculas de tetrametilsilano, trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano no ângulo de espalhamento de 1,0 grau e para uma energia de impacto de 1 keV.

no ângulo de espalhamento de 1,0 grau, quatro bandas distintas (a, b, c e d), provavelmente decorrentes de transições opticamente permitidas, dado que estes espectros reproduzem aproximadamente os espectros ópticos. Todavia, a atribuição destas estruturas é bastante complicada devido ao grande número de processos de excitação e do contínuo esperados para esta região de energia.

A semelhança entre os espectros das moléculas de tetrametilsilano e trimetilclorosilano no ângulo de espalhamento de 1,0 grau (Fig. 1) é provavelmente devida à molécula de trimetilclorosilano apresentar simetria aproximadamente tetraédrica²⁵. Para a molécula de dimetildiclorosilano, a presença dos picos no espectro é menos marcante. Devido à redução de simetria de $T_d \rightarrow C_{2v}$ ao se passar da molécula de TMS para a de dimetildiclorosilano, espera-se um maior número de transições permitidas para esta última devido à quebra de simetria dos orbitais degenerados e em consequência um grande *overlap* das transições é observado. O espectro contém dessa forma bandas largas e pouco definidas, relacionadas provavelmente a transições de elétrons $p\pi$ do cloro a orbitais virtuais de valência e /ou orbitais de Rydberg. As energias de transição (ΔE) obtidas experimentalmente para as moléculas estudadas neste trabalho são mostradas nas Tabelas 1, 2 e 3. Pode-se observar nestas tabelas, um aumento das energias de transição referentes às estruturas a, b, c e d da molécula de tetrametilsilano à de dimetildiclorosilano. Isto pode ser devido à substituição de radicais metilas por átomos de cloro, mais eletronegativos e que participam em grande extensão dos orbitais moleculares de valência mais externos.

Para se obter as atribuições das estruturas observadas nos espectros de perda de energia da Fig. 1, fizemos inicialmente uma análise do possível caráter Rydberg a elas associado segundo a relação $\Delta E = PI - T$, usando os potenciais de ionização^{11-14,16,17,21} e os valores do termo¹⁰ encontrados na literatura.

Tabela 1. Energias de transição e possíveis atribuições para a molécula de tetrametilsilano.

Pico	Energia de Transição (eV)	Atribuição ¹⁰
a	7,3	$5t \rightarrow 4s$
b	8,9	$5t \rightarrow 3d$
c	10,6	$1t_{1,1e} \rightarrow 4p$
d	12,9	$4t_2 \rightarrow 4s$
		$4t_2 \rightarrow 5p$

Tabela 2. Energias de transição e possíveis atribuições para a molécula de trimetilclorosilano.

Pico	Energia de Transição (eV)	Atribuição ¹⁰
a	7,6	$8e \rightarrow 4s$
b	9,4	$8e \rightarrow 5s$
		$7e \rightarrow 4p$
c	11,3	$7e \rightarrow 4d$
		$11a_{1,6e} \rightarrow 4p$
d	13,1	$? \rightarrow 4s$

Tabela 3. Energias de transição e possíveis atribuições para a molécula de dimetildiclorosilano.

Pico	Energia de Transição (eV)	Atribuição ¹⁰
a	7,8	$b \rightarrow 4s$
b	10,6	$b_1 \rightarrow 4d$
		$a_2, a_1 \rightarrow 5p$
c	11,9	$a_1 \rightarrow 5p$
d	13,1	$? \rightarrow 3d$

Os valores do termo empregados nesta análise foram aqueles encontrados para as transições de camada interna. A transferibilidade destes valores para a região de camada de valência é baseada no argumento de que os orbitais de Rydberg são suficientemente difusos de forma que os seus respectivos valores do termo não são afetados pela localização do buraco criado no processo de excitação^{10,25}. Os resultados obtidos para as moléculas de tetrametilsilano, trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano são mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente. Os picos observados foram associados a transições a estados de Rydberg, sendo estas transições permitidas por regra de seleção óptica. Transições a estados de valência também são esperadas nesta região do espectro, sendo que uma atribuição confiável destas transições só é possível através da realização de cálculos teóricos, que não são no momento disponíveis na literatura. Dessa forma, neste trabalho apresentamos tão somente uma primeira sugestão quanto à atribuição das estruturas observadas nos espectros, esperando que possa servir de base para uma análise posterior quantitativa, necessariamente baseada em cálculos teóricos precisos.

A obtenção de espectros a diferentes ângulos de espalhamento permite inferir sobre a presença de transições proibidas nos espectros de perda de energia¹⁻³. Um estudo da variação angular (1,0 à 7,0 graus) dos espectros de perda de energia foi realizado para as moléculas estudadas neste trabalho e um exemplo dos resultados obtidos é mostrado na Figura 2 para a molécula de trimetilclorosilano. A inobservância de um aumento na intensidade relativa de um determinado pico com o aumento do ângulo de espalhamento na região espectral de 0 a 15 eV serve como uma indicação de que esta região é dominada por processos permitidos opticamente. Conclusão semelhante estende-se às demais moléculas.

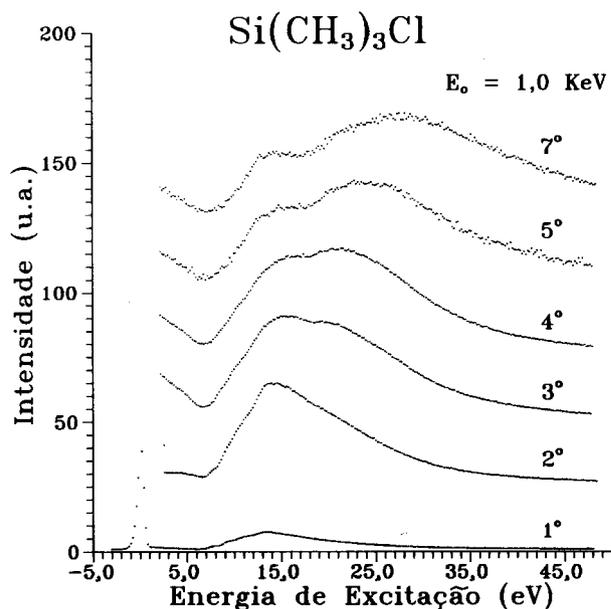


Figura 2. Espectros de excitação eletrônica da molécula de trimetilclorosilano nos ângulos de espalhamento de 1,0 à 7,0 graus.

Para energias superiores a 15 eV, entretanto, observa-se forte dependência angular no espectro; em particular a banda larga e centrada em 22 eV fica nitidamente mais pronunciada em ângulos superiores a 2°. Isto indica a nosso ver a contribuição de processos proibidos para a intensidade desta banda. Observa-se ainda um deslocamento do máximo de intensidade do espectro para valores crescentes do ângulo de colisão; este tipo de comportamento é encontrado de forma genérica em espectros de perda de energia de elétrons, e está associado à dinâmica de

colisão de elétrons. Pode-se de fato mostrar que o máximo de intensidade dos processos inelásticos desloca-se para valores maiores de perda de energia na medida em que cresce o módulo do vetor transferência de momento, K^{27} (Perfil de Compton)²⁸.

Por outro lado, aos espectros obtidos em pequenos ângulos de espalhamento estão associados valores de K pequenos. Nestas condições, os espectros de perda de energia assemelham-se aos espectros ópticos¹. Os poucos resultados de fotoabsorção para a região de valência encontrados na literatura para as moléculas de TMS²²⁻²⁵ e dimetildiclorosilano²¹ cobrem entretanto uma faixa de energia de até 12 eV somente, como mencionado, devido à escassez de fontes de luz apropriadas para as regiões do espectro acima de algumas dezenas de elétron-volts. Para a molécula de trimetilclorosilano não são disponíveis na literatura estudos de fotoabsorção na região da camada de valência. A possibilidade de ampliar esta faixa de energia com a utilização da técnica de impacto de elétrons permitiu dessa forma a realização de um estudo mais abrangente dos processos de excitação e ionização na região de valência destas moléculas.

CONCLUSÃO

Espectros de excitação eletrônica das moléculas de tetrametilsilano, trimetilclorosilano e dimetildiclorosilano foram obtidos na faixa de 0 a 50 eV utilizando-se a técnica de perda de energia de elétrons. De forma geral, o estudo da variação angular dos espectros mostrou que até 15 eV ocorre uma forte predominância de processos de excitação permitidos por regras de seleção dipolares. Para energias mais altas, entretanto, uma banda larga e centrada em 22 eV apresenta comportamento (intensidade relativa crescente com o ângulo de espalhamento) que pode ser associado à presença de transições eletrônicas proibidas opticamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FINEP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Trajmar, S.; *Acc. Chem. Res.* (1980), **13**, 14.
2. Brion, C. E.; Hamnett, A.; *Adv. Chem. Phys.* (1981), **45**, 1.
3. King, G. C.; Read, F. H.; *Atomic Inner-Shell Physics*, Plenum Publishing Corporation; England (1985).
4. de Souza, G. G. B.; e Souza, A. C. de A.; *J. Phys. E* (1985), **18**, 1037.
5. de Souza, G. G. B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* (1989), **90**, 7071; Lablanquie, P.; e Souza, A. C. de A.; de Souza, G. G. B.; Morin, P.; Nenner, I.; *J. Chem. Phys.* (1989), **90**, 7078; Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P.; *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 5228.
6. Foord, J. S.; Jackman, R. B.; *Chem. Phys. Lett.* (1984), **112**, 190; Jackman, R. B.; Ebert, H.; Foord, J. S.; *Surf. Sci.* (1986), **176**, 183.
7. Gregolin, J. A. R.; Tese de Mestrado (1979), UNICAMP, São Paulo; Carvalho, J. W. C.; Tese de Mestrado (1980), UNICAMP, São Paulo.
8. Wolstenholme, J.; Walls, J. M.; *Research and Development* (1986), **28**, 58.
9. Peixoto, E. M. A.; de Souza, G. G. B.; Santos, M. C. A.; *Optik* (1979), **53**, 405.
10. Sodhi, R. N. S.; Daviel, S.; Brion, C. E.; de Souza, G. G. B.; *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* (1985), **35**, 45.
11. Jonas, A. E.; Schweitzer, G. K.; Grimm, F. A.; Carlson, T. A.; *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* (1972), **1**, 29.
12. Evans, S.; Green, J. C.; Joachim, P. J.; Orchard, A. F.; Turner, D. W.; Maier, J. P.; *J. Chem. Soc.* (1972), **68**, 905.
13. Boschi, R.; Lappert, M. F.; Pedley, J. B.; Schmidt, W.; Wilkins, B. T.; *J. Org. Chem.* (1973), **50**, 69.
14. Perry, W. B.; Jolly, W. L.; *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* (1974), **4**, 219.
15. Toman, J. J.; Frost, A. A.; Topiol, S.; Jacobson, S.; Ratner, M.A.; *Theoret. Chim. Acta* (1981), **58**, 285; Berkovitch-Yellin, Z.; Ellis, D. D.; Ratner, M. A.; *Chem. Phys.* (1981), **62**, 21; Xu, J. H.; Mallow, J. V.; Ratner, M. A.; *J. Phys. B* (1983), **16**, 3863.
16. Flamini, A.; Semprini, E.; Stefani, F.; Sorriso, S.; Cardaci, G.; *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976), 731.
17. Green, M. C.; Lappert, M. F.; Pedley, J. B.; Schmidt, W.; Wilkins, B. T.; *J. Organom. Chem.* (1971), **31**, C55.
18. Bell, S.; Walsh, A. D.; *Trans. Far. Soc.* (1966), **62**, 3005.
19. Frost, D. C.; Herring, F. G.; Katrib, A.; McLeon, R. A. N.; Drake, J. E.; Westwood, N. P. C.; *Can. J. Chem.* (1971), **49**, 4033.
20. Cradock, S.; Ebsworth, E. A. V.; *Chem. Commun.* (1971), 57.
21. Causley, G. C.; Russel, B. R.; *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* (1976), **8**, 71.
22. Harada, Y.; Murrell, J. N.; Sheena, H. H.; *Chem. Phys. Lett.* (1968), **1**, 595.
23. Alexander, A. G.; Strausz, O. P.; Pottier, R.; Semeluk, G. P.; *Chem. Phys. Lett.* (1972), **13**, 608.
24. Roberge, R.; Sandorfy, C.; Matthews, J. I.; Strausz, O. P.; *J. Chem. Phys.* (1978), **69**, 5105.
25. Robin, M. B.; *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press; New York (1974).
26. Duncan, A. B. F.; *Rydberg Series in Atoms and Molecules*, Academic Press; New York (1971).
27. $|K| = k_0^2 + k_f^2 - 2k_0 k_f \sin \theta$, onde k_0 e k_f são os módulos dos vetores quantidade de movimento inicial e final, respectivamente e θ é o ângulo de espalhamento.
28. Inokuti, M.; *Rev. Mod. Phys.* (1971), **43**, 297.