

УДК 539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛСИЛОКСАНА $(\text{CH}_2\text{CHSiO}_{1,5})_n$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТФП© 2010 **В.И. Вовна, И.С. Осьмушко***, В.В. Короченцев, Н.П. Шапкин, М.В. Тутов*Дальневосточный государственный университет, Владивосток**Статья поступила 17 июня 2009 г.**С доработки — 28 августа 2009 г.*

Электронное строение полимерных цепей поливинилсилоксана $(\text{Si}_2\text{O}_3(\text{CHCH}_2)_2)_n$ исследовано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии в приближении ТФП. Энергия связи $1s$ -электронов С и О, занимающих неэквивалентные положения в полимере, совпадает в пределах точности эксперимента. Значения энергии связи для С и О (284,9 и 532,4 эВ) и для $\text{Si}2p$ -электронов (102,7 эВ) хорошо согласуются со значениями для родственных соединений. Экспериментальные данные для энергии связи воспроизводятся в ХФ и ТФП расчетах только с применением расширенного базиса 6-311**(*d*). Верхние заполненные уровни полимера — π -орбитали винильных групп.

Ключевые слова: полимеры, силоксаны, РФЭС, ТФП, электронная структура, XPS, DFT.

ВВЕДЕНИЕ

Пространственное и электронное строение силоксановых полимеров, а также процессы их взаимодействия с другими химическими соединениями изучены недостаточно [1–3]. Это относится и к полимерам с общей формулой $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ и рядом уникальных свойств, зависящих от метода получения соединений [3]. Кроме того, указанные полимеры способны взаимодействовать с комплексами металлов без снятия полимеризации, что расширяет возможность синтеза новых соединений с заданными свойствами [4].

В данной работе исследуется один из представителей этого класса соединений — поливинилсилоксан $(\text{CH}_2\text{CHSiO}_{1,5})_n$ (ПВС), полученный методом гидролитической поликонденсации [5]. Основное внимание уделяется определению химических состояний атомов по данным РФЭС с применением квантово-химических расчетов модельных кластеров. Экспериментальные и теоретические исследования ПВС, содержащих группу $\text{CH}_2=\text{CH}$, необходимы как первый этап изучения строения и свойств пространственных сетчатых полимеров, содержащих ковалентно связанные дикетонатные комплексы переходных металлов [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм). В качестве источника излучения была использована рентгеновская пушка с магниевым анодом (линия MgK_α 1253,6 эВ). Поливинилсилоксан $(\text{CH}_2\text{CHSiO}_{1,5})_n$ синтезировали методом гидролитической поликонденсации [5]. Для получения

* E-mail: vanja@phys.dvgu.ru

Рис. 1. Элемент ленты поливинил-
силоксана

РФЭ спектров образец из раствора в диэтиловом эфире наносили на титановую подложку. Толщина слоя полимера по данным эллипсометрии составляла несколько микрометров с полным покрытием подложки.

Участки спектров характеристических уровней атомов $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ и $\text{Si}2p$ записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Аппаратное уширение оставалось постоянным для электронов разных начальных значений кинетической энергии. Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записывали при энергии пропускания анализатора 50 эВ. Аппаратная функция спектрометра в режиме записи линий характеристических уровней атомов, определенная по контуру линии $\text{Ag}3d_{5/2}$, имела ширину на полувысоте 1,2 эВ.

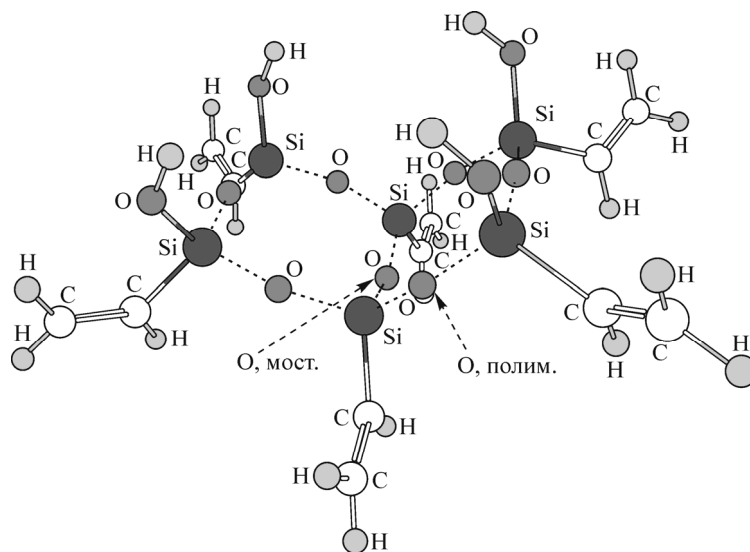
Давление в камере при проведении эксперимента было не выше $4 \cdot 10^{-9}$ мбар. В процессе накопления спектров характеристики линий не менялись. Сохранение положения, ширины и формы линий говорит о постоянстве состава образца, его поверхности и стационарности наведенного эффективного заряда.

Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы CASA XPS [7]. Калибровку шкалы энергии связи электронов выполняли по методике внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран уровень $\text{Si}2p$. Многочисленные исследования соединений, включающих связи $\text{Si}-\text{O}$ в пропорциях от одного до двух атомов O на один атом Si , например, [8, 9], показывают некоторое увеличение химического сдвига с ростом степени окисления атомов кремния. Энергия связи для $\text{Si}2p$ электронов, при поправке в 1,5 эВ на положительный эффективный заряд поверхности, равна 102,7 эВ. Анализ химических состояний атомов проводили с разложением линий на компоненты с контурами, составленными комбинацией гауссова и лорентцева типов. Количественный анализ проводили с учетом сечений фотоионизации и зависимости длины свободного пробега электронов в образце от их скорости [10]. Воспроизводимость значений $E_{\text{св}}$ по результатам трех измерений не хуже 0,1 эВ.

Для квантово-химических расчетов в приближениях ХФ и ТФП использовали пакет программ GAMESS [11]. В качестве модельного кластера выбрали структуру (рис. 1) с тремя мостиковыми связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, позволившую исключить краевые эффекты для первых координационных сфер двух центральных атомов кремния. Как показали предварительные расчеты структур с большим числом мостиковых связей, представленная на рис. 1 модель корректно воспроизводит геометрические и электронные характеристики центрального фрагмента. Полная оптимизация геометрии подтверждает группу симметрии полимера C_s с плоскостью симметрии, проходящей через мостиковые атомы кислорода. Полноэлектронный расчет проводили с использованием базисных наборов 3-21G, 6-311(MC)G и 6-311(MC)G**(d).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров таких сложных многоатомных систем, как поливинилсилоксаны с углеводородными функциональными группами, полезны расчетные данные по распределению электронной плотности и энергиям основных уровней. В табл. 1 представлены рассчитанные энергии основных уровней атомов центрального фраг-



Т а б л и ц а 1

Энергия связи электронов (эВ) на основных уровнях модели с тремя фрагментами

Состояние	ХФ				ТФП			
	6-311		6-311**		6-311		6-311**	
	полимер	атом	полимер	атом	полимер	атом	полимер	атом
Si2p	118,9	117,4	116,1	117,5	101,2	100,1	99,9	100,1
Si2s	169,4	169,2	167,7	169,0	145,9	144,8	144,5	144,8
C1s, (H)	305,5	311,5	303,6	311,5	276,6	281,0	276,4	281,1
C1s, (H ₂)	306,1		304,2		276,9		276,8	
O1s, мост.	559,0	565,7	556,7	565,7	519,9	524,5	519,9	524,6
O1s, полим.	559,0		556,7		519,9		520,0	

мента CH₂CH—Si—O—Si—CHCH₂ (см. рис. 1), а в табл. 2 — эффективные заряды атомов по Малликену. Если для электронов O1s всех атомов оба метода в валентном и расширенном базисах показали близкие энергии, то для C1s-уровней углерода в CH- и CH₂-группах энергии отличаются на 0,6 эВ (ХФ) и 0,3—0,4 эВ (ТФП). Следует отметить увеличение энергии Si2p-уровней на 1,3 эВ в методе ТФП при включении в базис 3d-функций при незначительном изменении энергий для атомов кислорода и углерода (см. табл. 1). Дестабилизация Si2p-уровней, вызванная увеличением электронной плотности на атоме кремния, согласуется со снижением эффективного положительного заряда с 2,16 до 1,93 ат. ед. (см. табл. 2).

Во всех расчетах эффективные заряды кислорода в двух положениях отличаются на 0,02—0,03 ат. ед., расширение базиса снижает $q_{\text{эфф}}$ на 0,06—0,08 ат. ед., но различие не изменяется. Для атомов углерода расчеты предсказали противоположные знаки изменений зарядов для двух положений при включении поляризационных функций. Если расчеты с базисом 6-311 показали отрицательный заряд на атоме в α -положении, в 3 (ХФ) и 2 (ТФП) раза превышающий заряд концевой атома, то в базисе 6-311** заряды выравниваются. Расчетные результаты для $q_{\text{эфф}}$ атомов углерода винильных групп можно объяснить влиянием на электронную плотность атомов двух эффектов. В валентном базисе 6-311 различия в значениях электроотрицательности кислорода и кремния ведут к появлению положительного молекулярного потенциала в области атомов углерода связи C=C. Как нами было показано в [12] на примере ацетилацетонатных комплексов металлов, замещение у атомов карбонильного углерода групп C⁻H₃⁺ на фторуглеродные группы C⁺F₃⁻ вызывает смещение электронной плотности на карбонильный углерод с соседних атомов хелатного цикла (эффект поля). В случае ПВС положительный потенциал групп Si⁺O₃⁻, как и групп C⁺F₃⁻ в [12], поляризуя связь C=C, ведет к более значительному отрицательному заряду атома углерода, связанного с кремнием (0,62 против 0,27 ат. ед. в приближении ТФП). Включение в базис атомов кремния 3d-функций снижает поляризацию связей Si—O и, как следствие, выравнивает эффективные заряды двух атомов углерода.

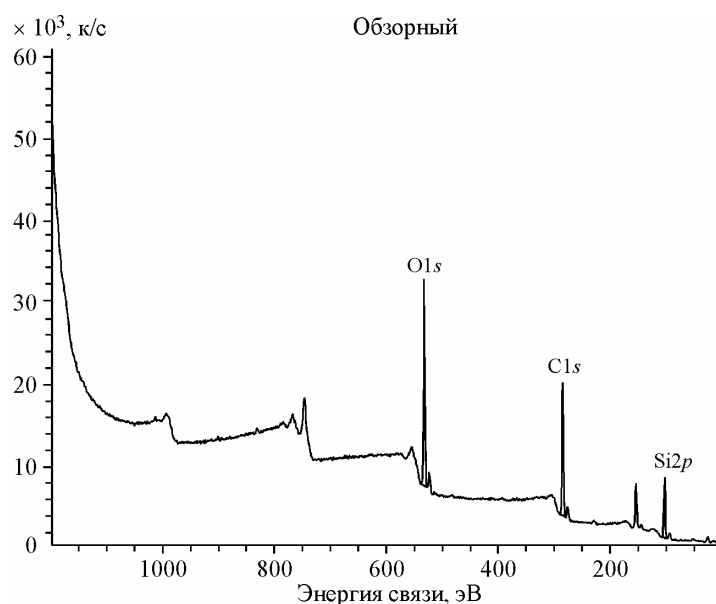
Следовательно, орбитальные энергии и эффективные заряды атомов при использовании расширенного базиса в обоих методах предсказывают совпадающие значения энергии связи O1s-электронов и близкие энергии для 1s-электронов двух атомов углерода.

Т а б л и ц а 2

Эффективный заряд по Малликену, ат. ед.

Атом	ХФ		ТФП		Атом	ХФ		ТФП	
	6-311	6-311**	6-311	6-311**		6-311	6-311**	6-311	6-311**
Si	2,62	2,33	2,16	1,93	C(H)	-0,75	-0,54	-0,62	-0,43
O, мост.	-1,45	-1,37	-1,21	-1,15	C(H ₂)	-0,24	-0,44	-0,27	-0,40
O, полим.	-1,43	-1,35	-1,18	-1,12					

Рис. 2. Обзорный спектр поливинил-
силоксана

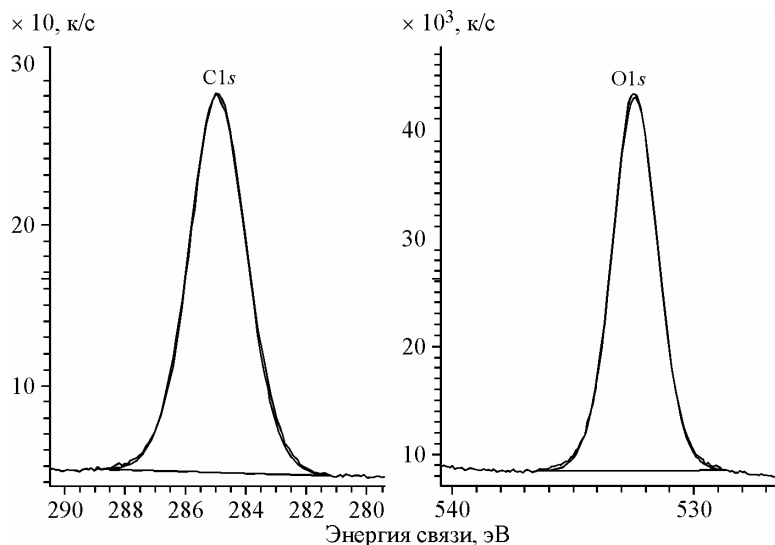


В валентной зоне полимеров верх заполненной зоны по результатам обоих методов формируется π -электронами винильных групп. Величина интервала энергии между группами уровней π -электронов и следующей группой несвязывающих уровней электронов O2p для кластера (см. рис. 1) составляет 0,3 эВ (ТФП) и 1,8 эВ (ХФ). Нижними вакантными уровнями по данным ТФП расчетов являются комбинации p -орбиталей атомов углерода винильных групп — $\pi(\text{C}=\text{C})$.

Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр поливинилсилоксана представлен на рис. 2, линии 1s-электронов атомов O и C — на рис. 3, Si2p-электронов — на рис. 4, положения максимумов и полуширины линий приведены в табл. 3.

Результаты количественного анализа относительного содержания элементов приведены в табл. 4. Оценка содержания трех элементов без учета зависимости длины свободного пробега электронов от кинетической энергии дает отношение для Si/O/C, близкое к 1/1/2, вместо 1/1,5/2 в соответствии с брутто-формулой. По литературным данным [10], в области кинетических энергий от 719,6 (O1s) до 1149,6 эВ (Si2p) (см. табл. 4) длина свободного пробега электронов λ почти линейно растет с увеличением их кинетической энергии. Учет влияния параметра λ на интенсивность линий приводит к относительному содержанию 1,00/1,47/2,38. При совпадении относительного содержания атомов кислорода и кремния с брутто-формулой для атомов угле-

Рис. 3. Участки спектров с линиями, соответствующими состояниям C1s и O1s



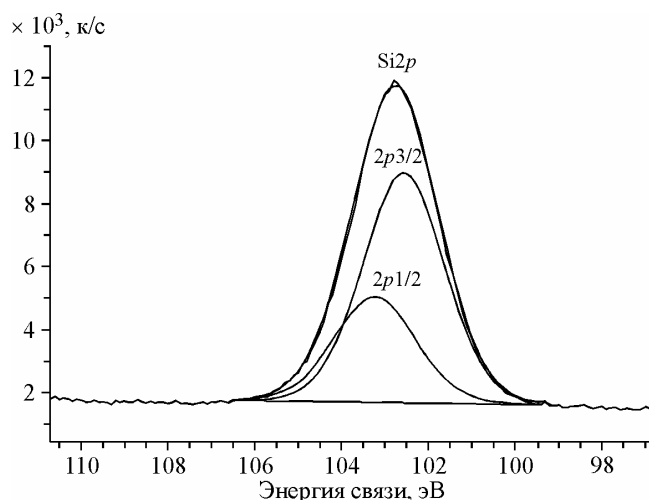


Рис. 4. Участок спектра с линией Si2p, разложение на компоненты дублета Si2p_{3/2}—Si2p_{1/2}

рода получено завышенное значение. Это, скорее всего, вызвано наличием незначительного загрязнения поверхности атомами С диэтилового эфира, используемого при нанесении образца на подложку.

Линии 1s-электронов атомов С и О имеют симметричные контуры со значениями ширины на полувысоте 2,17 и 2,20 эВ соответственно, что на 1 эВ превышает соответствующее значение для аппаратной функции. В соответствии с выражением для $E_{св}$ в приближении релаксированного потенциала [13], $E_{св} = kq + E_{Мад} - E_{рел}$, наблюдаемое уширение линии для О и С можно объяснить различиями в значениях двух последних слагаемых для атомов, занимающих неэквивалентные позиции в полимерных цепях в приповерхностном слое. По результатам наших расчетов первое слагаемое, учитывающее эффективный заряд атома, не влияет существенно на энергию связи электронов атомов кислорода и углерода (см. табл. 1, 2).

Для атома Si, несмотря на уширение линии 2p-электронов вследствие спин-орбитального расщепления энергии конечных состояний $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ (0,7 эВ), ширина линии дублета 2,28 эВ незначительно превышает ширину линий О и С. Разложение на две компоненты (см. рис. 4) привело к расщеплению в 0,66 эВ и отношению площадей линий 2,2/1,0, близкому к теоретическому.

Значение $E_{св}$ для Si2p-электронов 102,7 эВ, определенное по положению максимума линии спин-орбитального дублета, хорошо согласуется с литературными данными для оксидов кремния [13]. Положение линии О1s-электронов 532,4 эВ ближе к соответствующему значению в SiO (532,5 эВ), чем к значению 533,1 эВ для SiO₂. Значение $E_{св}$ для С1s 284,9 эВ в пределах точности экспериментов совпадает с соответствующими значениями в спектрах графита (284,6 эВ [13]) и полимера $(-OSi(CH_3)_2-)_n$ (284,8 эВ [14]).

ВЫВОДЫ

Методы РФЭС и квантово-химического моделирования в приближениях ТФП и ХФ показали для поливинилсилоксана совпадение в пределах точности эксперимента значений $E_{св}$ 1s-электронов атомов С и О, находящихся в двух различных положениях. Квантово-химические расчеты в приближениях ТФП и ХФ согласуются с экспериментом при включении в базис поляризационных функций. Верхние заполненные уровни, определяющие реакционную способность ПВС, локализованы на винильных группах.

Т а б л и ц а 3

Энергия связи и полуширина линий для уровней атомов О, С, Si

Состояние	$E_{св}$, эВ	Полуширина, эВ
O1s	532,4	2,17
C1s	284,9	2,20
Si2p	102,7	2,28
Si2p _{3/2}	102,56	2,20
Si2p _{1/2}	103,23	2,20

Т а б л и ц а 4

Оценка концентрации атомов О, С, Si ($E_{кин}$ — величина кинетической энергии фотоэлектронов в веществе для характеристических линий) с учетом зависимости длины свободного пробега электронов от $E_{кин}$ согласно монографии [10]

Электрон	$E_{кин}$, эВ	λ , Å	$K(\sigma)$, %	$K(\sigma, \lambda)$, %	$K(C_2H_3SiO_{1,5})$, %
O1s	719,6	11	25,63	30,34	33,33
C1s	967,6	13	49,06	49,09	44,44
Si2p	1149,6	16	25,31	20,57	22,22

Работа выполнена при поддержке 995 АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2010 годы)".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э.Я., Пудова О.А., Стуркевич Р.Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. – Рига: Зинатне, 1988. – С. 153 – 156.
2. Кориак В.В. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. – М.: Наука, 1988.
3. *Silicon Based Polymers: Advances in Synthesis and Supramolecular Organization* / Eds. F. Ganachaud, S. Boileau, V. Boury. – Germany: Springer Science+Business Media, 2008.
4. Шапкин Н.П., Свистунов Г.М., Шапкина В.Я. // Высокомолекул. соед. – 1989. – **31А**, № 3. – С. 573 – 576.
5. Шапкин Н.П., Свистунова И.В., Скобун А.С. // Журн. общ. химии. – 1999. – **69**, № 4. – С. 585 – 591.
6. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. – М.: Наука, 1968.
7. CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999—2006.
8. Anwar M., Hogarth C.A., Vulpert R. // J. Mater. Sci. – 1990. – **25**. – P. 1784.
9. Laczka M., Beier W., Stoch L. // Glastechn. Berichte. – 1989. – **62**. – P. 320.
10. Карлссон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. – Л.: Машиностроение, 1981.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
12. Вовна В.И., Харченко В.И., Чередниченко А.И., Горчаков В.В. // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 3. – С. 144 – 147.
13. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.
14. Patel N.M., Dwight D.W., Hedrick J.L. et al. // Macromolecules. – 1988. – **21**. – P. 2689.