

УДК 539.194

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
ОКТАВИНИЛ- И ОКТАФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА ПО ДАННЫМ РФЭС И ТФП****И.С. Осьмушко, В.И. Вовна, В.А. Яшин, В.В. Короченцев, М.В. Тутов, Н.П. Шапкин***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

E-mail: vovna@vido.dvgu.ru

*Статья поступила 11 мая 2012 г.**С доработки — 19 ноября 2012 г.*

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и теории функционала плотности (ТФП) исследовано электронное строение октасилсесквioxанов ($\text{RSiO}_{1,5}$)₈ с винильными и фенильными концевыми группами. Количественные составы, определенные по данным РФЭС, близки к оцененным по брутто-формулам. Узкие линии спектров, соответствующие ионизации с остовных уровней $\text{C}1s$, указывают на близкие химические состояния атомов углерода для обоих соединений. Экспериментальные данные подтверждаются близкими расчетными значениями эффективных зарядов на атомах углерода при включении в базис поляризационных функций, а также малыми интервалами значений энергии электронов остовных уровней. Проведена интерпретация валентной области спектра на основе расчетных значений энергии уровней электронов с учетом плотности состояний и сечений ионизации.

Ключевые слова: полиэдрические силоксаны, РФЭС, ТФП, электронная структура.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десять-пятнадцать лет область химии силсесквioxанов, полученных на основе $\text{RSiO}_{1,5}$, резко увеличилась. Эти соединения имеют формульную единицу, находящуюся между неорганическими керамическими материалами и кремнийорганическими полимерами, и имеют "гибридные" свойства, в которых сочетаются высокая термическая стабильность, химическая инертность фрагмента Si—O—Si и реакционная способность фрагмента Si—R .

Различные полимеры и мономеры, основанные на $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$, при синтезе образуют циклолинейную разветвленную и кристаллическую структуры. Кристаллические структуры имеют формулу $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$, где $n = 6, 8, 10$, и известны как полиэдрические олигосилсесквioxаны (POSS) [1]. Особый интерес к этим соединениям проявляется в последние 10 лет, а в 2007 г. появился первый обзор в этой области [2]. В номенклатуре этих соединений атом кремния, окруженный тремя атомами кислорода, в литературе обозначается "Т", и, соответственно, полиэдрический силсесквioxан, содержащий 8 атомов кремния, обозначается T_8R_8 , где $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OSiR}_2, \text{OSiR}_3$ и т. д. Соединения серии T_8R_8 (кубаны) широко используются для получения полимерных материалов различными путями [3]. Материалы, содержащие POSS-единицы, обладают высокой гидрофобностью [4, 5], цветопрочностью [6], высоким коэффициентом преломления [7, 8], другими особыми оптическими свойствами [9–13].

Удобными исходными кремнийсодержащими наноблоками для получения разветвленных соединений (дендронов) с комплексами металлов являются производные октавинилсилсесквioxана, получаемого по реакции гидролитической конденсации винилтрихлорсилана. Способ получения дендронов разработан в Институте химии и прикладной экологии ДВГУ [14]. Наши

исследования посвящены изучению состава и электронного строения, которые определяют указанные выше свойства. Для выяснения взаимосвязи строение — свойства мы провели исследование ряда соединений на основе фрагмента $\text{RSiO}_{1,5}$. Ранее нами были опубликованы результаты по полимеру [15] и дендронам на основе октавинилсилсесквиоксана [16]. В данной работе мы получили новые данные об электронном строении ряда октасилсесквиоксанов $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_3$, C_6H_5 с применением методов РФЭС и ТФП ВЗЛР, а также по результатам расчетов модельного соединения $[\text{HSiO}_{1,5}]_n$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент методом РФЭС проводили на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с полусферическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения с энергией 1253,6 эВ (линия MgK_α).

Для получения РФЭ спектров образцы наносились маканием на алюминиевую подложку, частично окисленную на поверхности, затем высушивались на воздухе. Октавинилсилсесквиоксан (II) перед нанесением растворяли в диэтиловом эфире, октафенилсилсесквиоксан (III) растворяли в толуоле.

Участки спектров характеристических линий атомов $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Si}2p$ записывали при энергии пропускания анализатора 20 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. Обзорный спектр, включающий все характеристические линии, записывали при энергии пропускания анализатора 50 эВ.

Устойчивость исследуемых веществ и отсутствие фото- и термодеструкции подтверждается сохранением положения, ширины и формы линий, а также сохранением высокого вакуума в процессе облучения. Давление в камере при проведении эксперимента не превышало 2×10^{-9} мБар.

Обработку спектров проводили по стандартным процедурам с использованием программы CASA XPS [17]. Калибровку шкалы энергии связи электронов выполняли по методике внутреннего стандарта, в качестве которого, как и в [15, 16], был выбран уровень $\text{Si}2p$. Энергию связи для $\text{Si}2p$ электронов установили равной 102,7 эВ [18, 19]. Анализ химических состояний атомов проводили с разложением линий на компоненты с контурами, составленными комбинацией гауссова и лорентцева типов. Количественный анализ проводили по площадям компонент разложения с учетом сечений фотоионизации и зависимости длины свободного пробега электронов в образце от их скорости [20]. Величины процентных содержаний округляли до целых значений. Для расчета использовали характеристические линии элементов: $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Si}2p$. Воспроизводимость значений $E_{\text{св}}$ по результатам трех измерений не хуже 0,1 эВ.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета программ GAMESS [21]. Наряду с моделированием экспериментально исследованных образцов мы провели расчеты электронной структуры модельного соединения с $\text{R} = \text{H}$. Полную оптимизацию геометрии и полноэлектронный расчет мы провели методом ТФП ВЗЛР в базисе 6-311G**. Для соединений I—III модели строились с сохранением точечной группы симметрии D_{2h} . Октавинилсилсесквиоксан представлен на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанная по экспериментальным данным относительная концентрация атомов кислорода, углерода и кремния представлена в табл. 1. Принимая во внимание ошибку в определении концентраций элементов по данным метода РФЭС, соотношение количества атомов для соединения II близко к оценке по брутто-формуле $\text{O/C/Si} = 1,5/2/1$; для соединения III близко к $1,5/6/1$.

Обзорные спектры соединений II и III представлены на рис. 2. Увеличение интенсивности линий $\text{C}1s$ относительно остальных линий в спектре III вызвано изменением числа атомов углерода в R с двух до шести.

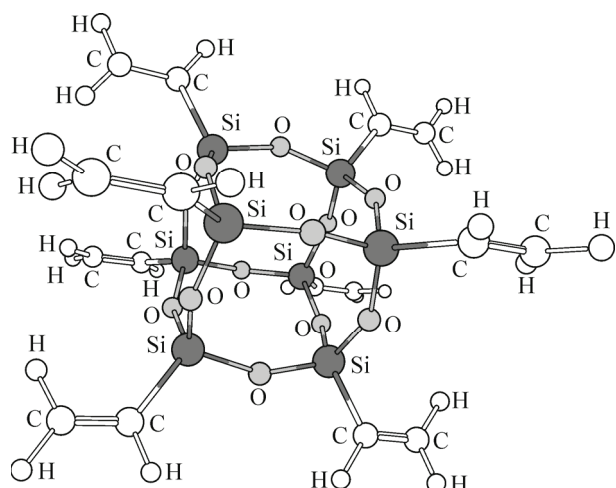


Рис. 1. Оптимизированная структура октавинилсилсесквиоксана

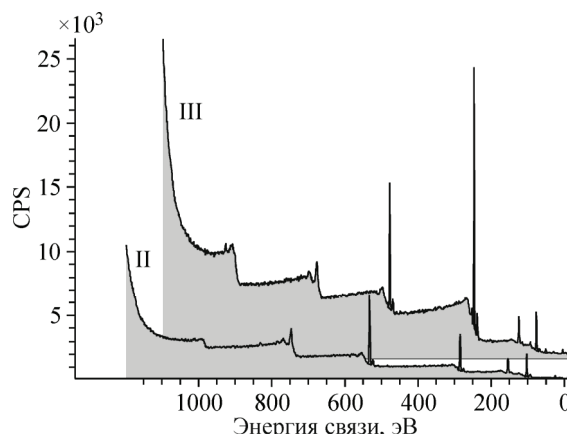


Рис. 2. Обзорные спектры двух октасилсесквиоксанов ($R = C_2H_3$ (II), C_6H_5 (III))

Данные по геометрическому строению оптимизированных моделей представлены в табл. 2. Учтены неэквивалентные положения атомов, что отмечено в таблице для длин связи C—C в соединении III и для углов в соединениях II и III. Необходимо отметить, что геометрические параметры близки между собой для соединений I и III. Эту закономерность мы относим к влиянию локальной симметрии в каждом из фрагментов $RSiO_{1,5}$. Так, в соединениях I и III каждая из связей Si—R определяет ось, близкую к оси симметрии третьего порядка. Так же ось симметрии третьего порядка для октавинилсилсесквиоксана, но находящегося в кристаллическом состоянии, найдена в исследованиях авторов [22], в том числе методом рентгеноструктурного анализа. Как видно из данных табл. 2, наибольшая разница геометрических параметров проявляется в длине связи Si—R, что очевидно при переходе от связи Si—H в I к связи Si—C в III. Кроме того, большая величина угла O—Si—O в III на $1,1^\circ$ определяется взаимным отталкиванием групп C_6H_5 .

Мы не строили модели соединения II с осью симметрии третьего порядка. Более существенным представляется сопоставление результатов для всех моделей с одинаковой точечной группой D_{2h} . Мы оставляем открытым вопрос о точной симметрии мономера как в кристаллическом состоянии, так и в свободной от соседних мономеров модели. Решение задачи чисто теоретического моделирования геометрического строения, в частности на предмет симметрии, считаем требует отдельных исследований.

Дальнейшее сравнение геометрии моделей и кристаллографических данных по октавинилсилсесквиоксану из работы [22] позволило установить общую закономерность в различиях

Т а б л и ц а 1

Концентрация элементов (%) для двух октасилсесквиоксанов по экспериментальным данным с учетом сечений ионизации и глубины выхода электронов

Атом	II		III	
	Эксперимент	Брутто-формула	Эксперимент	Брутто-формула
O	36	33	18	18
C	45	44	70	71
Si	20	22	11	12

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры (длины связей в Å, углы в град.) моделей трех октасилсесквиоксанов, рассчитанные методом ТФП ВЗЛУР 6-311**

Параметр	R = H	R = Vi	R = Ph
Si—O	1,67	1,67	1,68
Si—R	1,47	1,86	1,87
C—C	—	1,34	1,40 / 1,40 / 1,40
Si—O—Si	151,9	152,7	151,6
O—Si—O	107,7	107,9	108,8
O—Si—R	111,2	109,6 / 112,3	111,1

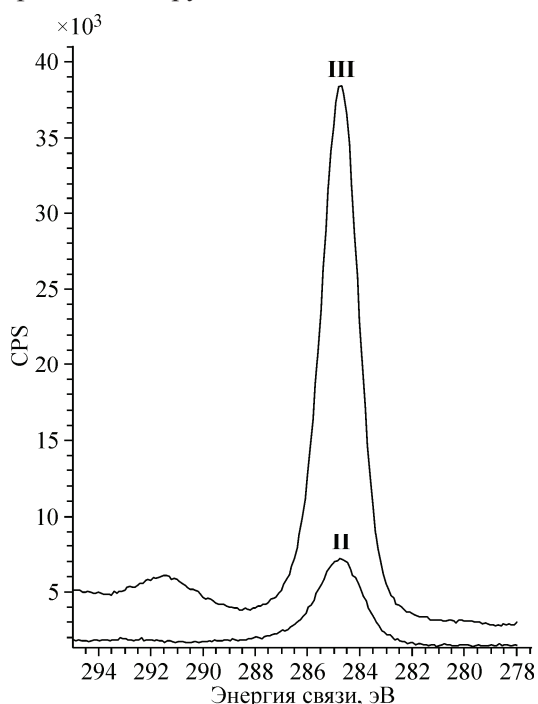
Т а б л и ц а 3

Значения энергии связи и полуширины линий остовных уровней для двух октасилсесквиоксанов

Линия	II		III	
	$E_{св}$, эВ	Полу-ширина, эВ	$E_{св}$, эВ	Полу-ширина, эВ
Si2p	102,7	2,1	102,7	1,9
O1s	532,2	2,1	532,4	1,9
C1s	284,8	2,0	284,8	1,7

Параметры характеристических линий в РФЭ спектрах исследуемых соединений приведены в табл. 3. Указанная выше калибровка шкалы, проведенная по положению максимума суммарного контура спин-орбитального дублета для Si2p электронов 102,7 эВ, хорошо согласуется с литературными данными для оксидов кремния [25, 26]. Максимумы линий для O1s электронов в двух соединениях находятся в интервале 532,2—532,4 эВ, не превосходящем интервал значений максимумов для оксидов кремния от SiO до SiO₂. Значение $E_{св}$ для C1s 284,8 эВ в пределах точности эксперимента совпадает с соответствующими значениями в спектрах полимера (—OSi(CH₃)₂—)_n (284,8 эВ [27]).

Значения полуширины превышает 2,0 эВ только для линий O1s и C1s октавинилсилсесквиоксана. Наименьшие значения полуширины, характерные для соединения III, подтверждаются расчетами ТФП. Наибольший интервал расчетных значений энергии состояний C1s соединения II равен 0,39 эВ. Для соединения III это значение составило 0,20 эВ. Эта же величина для состояний O1s и Si2p трех соединений не превышает значения 0,11 эВ. Мы отмечаем слабое влияние эффекта поля на кремний-кислородный остов со стороны органических фрагментов. Для соединений II и III суммарный эффективный заряд на C₂H₃ и C₆H₅ лежит в интервале –0,13 ÷ –0,14 ат. ед. На рис. 3 приведены участки спектров с линиями C1s двух соединений. Линия с максимумом на 291,5 эВ для соединения III относится к *shake-up* сателлиту [25], обусловленному многоэлектронным процессом с электронным переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ для орбиталей фенильных групп.



Малые значения полуширины характеристических линий указывают на близкие химические состояния атомов Si, O и C. Для атомов кремния в полной мере, а для атомов кислорода во многом это обусловлено эквивалентными положениями в кубане. Мы обнаружили, что включение в базис 6-311G поляризационных функций на атомах кремния приводит к снижению поляризации на связях Si—O и Si—C. Для всех соединений разница в электронной плотности между атомами O и Si, оцененная по Малликену, снижается со значений 3,3 до 2,4—2,5 ат. ед. Включение поляризационных функций качественно меняет картину распределения электронной плотности в концевых группах. Для соединения II соседнему с кремнием атому углерода соответствует эффективный заряд –0,35 ат. ед., дальнему — –0,30 эВ. Для соединения III включение поляризационных функций снижает интервал

Рис. 3. Линии C1s для соединений II и III

Рис. 4. Участки спектров валентной области для соединений II и III

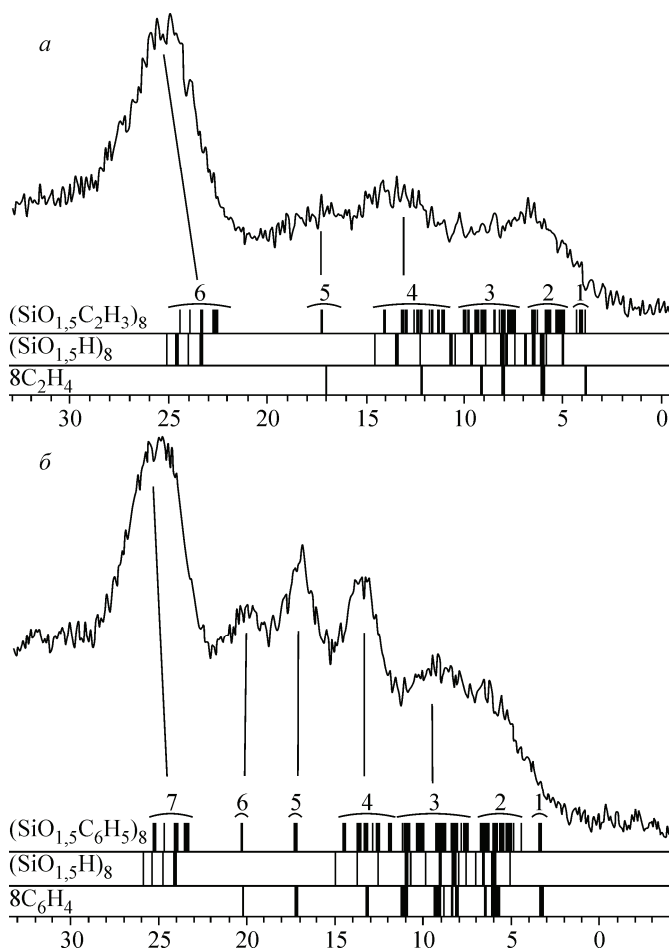
значений эффективных зарядов с $-0,13$ — $-0,49$ ат. ед. до интервала $-0,14$ — $-0,21$ ат. ед. Выравнивание потенциала на всех атомах углерода согласуется с малыми значениям полуширины характеристических линий.

Моделирование соединений позволило установить корреляцию расчетных валентных уровней с максимумами спектров в области от -3 до -30 эВ. На рис. 4 приведены спектры валентной области соединений II и III. Диаграммы расчетных значений электронных уровней приведены под спектрами в том же масштабе со сдвинутой шкалой таким образом, чтобы наиболее ясно интерпретировать экспериментальные максимумы. Дополнительно мы представили диаграммы уровней соединения I, а также уровней моделей восьми органических групп без кремний-кислородного остова. Большие абсолютные значения орбитальной энергии электронов свободных соединений по сравнению с положением максимумов в спектрах обусловлено двумя противоположными эффектами.

Во-первых, при фотоионизации релаксация в конденсированных средах приводит к сильной переоценке (5 — 6 эВ) абсолютных значений расчетной энергии МО свободных молекул по сравнению с работой выхода. Во-вторых — дефект Купманса, характеризующий заниженные абсолютные значения энергии расчетных МО на величину около 2 эВ [28, 29]. На рис. 4 значения $-\epsilon_i$ сдвинуты на $3,8$ эВ в область меньших значений энергии связи. Дальнейшие обсуждения энергетики расчетных уровней мы будем проводить с учетом этого сдвига.

Прямую корреляцию расчетных уровней с максимумами фотоэлектронного спектра мы провели, разбив орбитали на группы: 7 — для соединения III и 6 — для соединения II. Кроме того, принимали во внимание сечения ионизации: $O2s$ — $1,0$, $O2p$ — $0,0812$, $C2s$ — $0,351$, $C2p$ — $0,0136$, $Si3s$ — $0,541$ [30]. Начало полосы в области меньших значений энергии связи связано с удалением электронов с антисвязывающих комбинаций $2p$ -уровней π -типа атомов углерода органических фрагментов (см. группу 1 на рис. 4, а и б). Для соединения III 16 групповых π -орбиталей фенильных колец лежат в интервале $-3,21$ ÷ $-3,40$ эВ, согласно результатам расчетов, а потолок заполненной зоны по данным спектра мы отнесли к области 2 — 3 эВ. Для соединения II электронам восьми π -МО, локализованным на атомах углерода винильных фрагментов, соответствуют значения энергии $-3,77$ эВ и ниже, что коррелирует с большим значением энергии потолка заполненной зоны 3 — 4 эВ.

Для соединения III более интенсивный относительно II участок спектра от 4 до 11 эВ обусловлен ионизацией с МО, составленных из $2p$ -уровней углерода и кислорода, а также $3p$ -уровней атомов кремния, что подтверждается данными расчетов. Увеличение количества состояний в этой области с 52 в II к 93 в III наиболее сильно проявляется на интервале 8 — 11 эВ. Это вызвано тем, что группа уровней 2 носит характер с преобладающим вкладом орбиталей $2p$



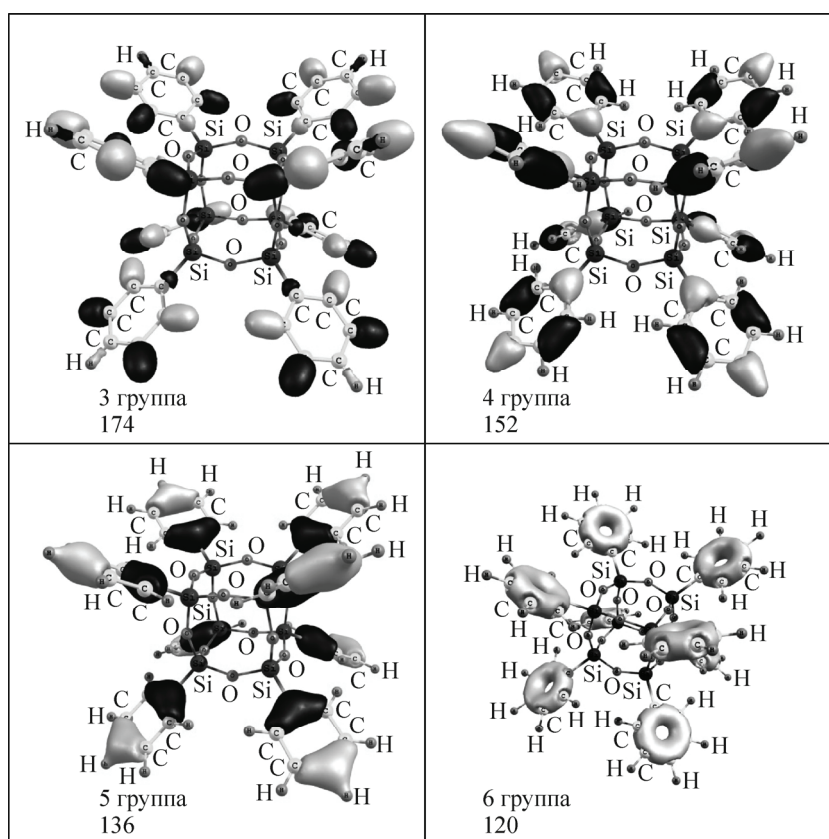


Рис. 5. МО с преобладающим вкладом $C2s$ -орбиталей фенильных групп

кислорода и $3p$ кремния, а группа 3 — $2p$ -орбиталей атомов углерода. Кроме того, в области значений энергии от 9 до 11 эВ присутствуют вклады $2s$ -орбиталей углерода, коррелирующих с $2b_{1u}$ -МО бензола [31] (рис. 5). Здесь следует учитывать на один порядок более высокие значения сечения ионизации для уровней $2s$ атомов углерода по сравнению с $C2p$ -уровнями.

С еще большей определенностью можно интерпретировать максимумы в области от 11 до 22 эВ. Мы отмечаем заметное увеличение интенсивности в этой области при переходе от соединения II к III. На этом интервале для III интенсивность максимумов спектра в большей мере определяется ионизацией с комбинаций $C2s$ -уровней фенильных циклов. Для 4-й группы уровней в области от 12 до 15 эВ комбинации орбиталей фенильных циклов коррелируют с $2e_{2g}$ -МО бензола (см. рис. 5). Сюда же попадают уровни $3s$ атомов кремния. Ионизация с МО, составленных из $C2s$ (16 уровней), определяет увеличение интенсивности на участке от 15 до 18 эВ и соответствует удалению электронов с бензольных групповых орбиталей $2e_{1u}$. Для соединения II в этой же области присутствует сигнал МО винильных фрагментов — 8 уровней в 5-й группе. Как показали наши расчеты, в этот интервал попадают также МО с преобладающим вкладом $C2s$ -АО диэтилового эфира, предположительно сохраняющимся в образце. Для соединения III наиболее глубоким восьми комбинациям $C2s$, коррелирующим с $2a_{1g}$ -МО бензола, согласно нашим расчетам соответствуют значения энергии от 19 до 22 эВ (6-я группа). Для всех соединений интенсивный максимум около 25 эВ соответствует ионизации с уровней $2s$ атомов кислорода, для которых сечение в 3 раза выше, чем для $2s$ -уровней атомов углерода. Для III мы объединили их в 7-ю группу, включающую 12 МО, для соединения II — то же количество уровней в 6-ю. Кроме того, отмеченный нами выше дефект Купманса для этих уровней несколько сильнее, чем для $2s$ -АО атомов углерода.

ВЫВОДЫ

Изучение электронного строения октасилесквioxанов с винильными и фенильными концевыми группами методами РФЭС и ТФП позволяет сделать следующие главные выводы. Полуширина линии $C1s$ не превышает значения 2,0 эВ, указывающего на близкие химические состояния атомов углерода. Экспериментальные данные подтверждаются расчетными значениями эффективных зарядов при включении в базис поляризационных функций, а также малыми интервалами значений энергии электронов остовных уровней (не более 0,39 эВ). Учет плотности состояний и сечений ионизации позволяет интерпретировать полосы валентной области фотоэлектронного спектра. Расчетные одноэлектронные состояния в валентной области модельных соединений коррелируют с положениями максимумов полос спектра для всех соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы "2010-1.1-133-028" и программы "Научный фонд ДВФУ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lickiss P.D., Ratabul F. // *Advance in Organomet. Chemistry*. – Oxford: Academic press. UK. – 2008. – 57. – P. 1 – 116.
2. *Hybrid Plastics*. <http://www.hybridplastics.com>
3. Cordes D.B., Lickiss P.D., Ratabul F. // *Chem. Rev. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – 110, N 4. – P. 2081 – 2175.
4. Gunawidijaja R., Huang F. et al. // *Langmuir*. – 2009. – 25. – P. 1196 – 1199.
5. Hussain H., Mya K.Y., Xiao X., He C.J. // *Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2008. – 46. – P. 766 – 776.
6. Miyake J., Chujo Y. // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2008. – 46. – P. 8112 – 8117.
7. Sirbuly D.J., Letant S.F., Ratto T.V. // *Adv. Mater.* – 2008. – 20. – P. 4724 – 4726.
8. Largo S.R., Haddad T.S. // *Gouzaez. Polymer Prep.* – 2004. – 45. – P. 704 – 709.
9. Wang A., Chen X., Zhang X. et al. // *Curr. Appl. Phys.* – 2009. – 9. – P. 170.
10. Erben C.G., Breiting E.M. et al. // *Chem. Abstr.* – 2005. – 143. – P. 735024. US Pat. Appl. Publ. US2005214479. 2005.
11. Lu Z.-R., Raneshico T. // *Chem. Abstr.* – 2008. – M9 – 455097 PCT Int. Appl. W. O. 2008121153. 2008.
12. Chen W.C., Lin W.J. // *Chem. Abstr.* – 2007. – 147. – P. 177 – 397. Taiwan T.W. 267529. 2006.
13. Lin W.J., Chen W.C., Wu W.C., Niu Y.H. // *Macromolecules*. – 2004. – 37. – P. 2335.
14. Патент РФ № 2424244 по заявке № 2009134004/04 (047860) РФ, МПК C07F7/18. Способ получения кремнийорганических дендронов / Н.П. Шапкин, М.В. Тутов, В.В. Баженов, Ю.Н. Кульчин, С.С. Вознесенский, В.П. Дзюба, А.В. Щербаков, патентообладатель ФГАОУ ВПО ДВФУ, ИАПУ ДВО РАН.
15. Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2010. – 51, № 5. – С. 904 – 909.
16. Осьмушко И.С., Вовна В.И., Короченцев В.В. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – 52. – С. S148 – S165.
17. CasaXPS Version 2.3.12 – Casa Software Ltd, 1999—2006.
18. Anwar M., Hogarth C.A., Vulpett R. // *J. Mater. Sci.* – 1990. – 25. – P. 1784.
19. Laczka M., Beier W., Stoch L. // *J. Glastechn. Berichte*. – 1989. – 62. – P. 320.
20. Карлссон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. – Л.: Машиностроение, 1981.
21. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – 14. – P. 1347.
22. Bonhomme C., Toledano P., Maquet J. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 1617 – 1626.
23. Воронков М.Г., Мартынова Т.Н., Мирсков Р.Г. и др. // *Журн. орг. химии*. – 1979. – 49. – С. 1522 – 1525.
24. Zhen C.-G., Becker U., Kieffer J. // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – 113. – P. 9707 – 9714.
25. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.
26. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* / ed. J. Chastain, R.C. King. – Physical Electronics, 1995.
27. Patel N.M., Dwight D.W., Hedrick J.L. et al. // *Macromolecules*. – 1988. – 21. – P. 2689.
28. Чижев Ю.В. Дис. ... докт. ф.-м. наук. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2009.
29. Вовна В.И., Короченцев В.В., Доценко А.А. // *Координац. химия*. – 2011. – 37, № 12. – С. 38 – 45.
30. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений. – М.: Мир, 1991.
31. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. – М.: Наука, 1987.