

四苯(基)苯基聚硅烷、乙烯基聚硅烷以及二者共聚物的 XPS 研究*

杜作栋 陈剑华 冯圣玉 王 殷 勋

(山东大学化学系, 济南)

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文报道四苯(基)苯基聚硅烷、乙烯基聚硅烷以及它们的共聚物的 X-射线光电子能谱(XPS)研究。由反映在 C_{1s} 和 Si_{2p} 的振起伴峰表征了分子中 $(P-P)_\pi$ 、 $(P-d)_\pi$ 和 $(d-d)_\pi$ 键的存在, 同时也探讨了它们各自的 XPS 价带谱特征。

关键词 聚硅烷、XPS 伴峰、XPS 价带谱

众所周知, 卤代的碳氢聚合物的 XPS 研究已有许多报道, 带有不饱和侧基的碳氢聚合物体系其主光电子峰高结合能边往往呈现出明显分离的振起伴峰(Shake-up), INDO/CNDO SCF MO 计算表明这归因于不饱和体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁作用^[1-3]。对聚硅烷体系的 XPS 研究尚不多见, Clark 等^[4]曾报道聚二苯基硅氧烷 Si_{2p} 光电子谱上的振起伴峰, 这也归因于价电子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁作用的结果。本文用 XPS 研究了四苯(基)苯基聚硅烷、乙烯基聚硅烷以及它们的共聚物, 不但发现 C_{1s} 光电子峰的明显振起伴峰, 而且 Si_{2p} 光电子谱中也显示出明显振起伴峰, 从而对价电子的成键特性做了探讨。对它们的 XPS 价带谱的探讨, 给出了它们相对电离能的大小次序。

实 验

各种聚硅烷参考文献[5, 6]的方法制备。

分别将表 1 所列聚硅烷粉末用双面胶纸粘结在样品头上, 放在干燥器内, 以供 XPS 测试所用。XPS 测试在 KRATOS AEI ES 300 型 X-射线光电子能谱仪上进行, 以 $MgK\alpha_1$ X-射线 ($E_x = 1253.6\text{eV}$) 作激发源, 分别测各样品组成元素的窄扫描谱以及其振起伴峰, 测试条件详见文献[7, 8]。结合能均以本体碳氢 C_{1s} 定为 285.0eV 作校准, XPS 价带谱也以此 C_{1s} 定为 285.0eV 来推算费米能级 ($E_F = 0$) 零点。

结 果 和 讨 论

人们知道, Carlson^[9,10]对 XPS 振起伴峰的理论研究中指出: XPS 振起伴峰是伴随内壳电子的光电离, 其价电子跃迁作用的结果。Clark^[2,4]对聚合物体系进行过许多实验与理论计算研究, 指出当研究体系内壳结合能不足以判明结构信息时, 那么反映在主光电子峰高结合能边的伴峰可用以提供研究体系结构和成键上的大量信息。人们正是利用

* 1986年12月1日收到。

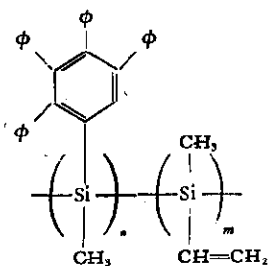
这种 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所反映的振起伴峰来表征研究体系中不饱和基团存在的依据, 而其振起伴峰相对主光电子峰的强度比(亦即振起几率)来用以权重不饱和体系的含量。

表 1 给出本文研究体系的 XPS 结果。从中可见, 不同聚硅烷的 C_{1s} 结合能相同, 作为共聚物的 Si_{2p} 区分出两个基本分离峰, 其结合能分别与四苯(基)苯基聚硅烷和乙烯基

表 1 四苯(基)苯基聚硅烷、乙烯基聚硅烷以及二者的共聚物、机械混合物的 XPS 数据

XPS 结合能 (eV)	C_{1s}			Si_{2p}			XPS 价带谱最低结合 能峰峰位 (eV)
	主峰 (eV)	振起峰 (eV)	振起几率	主峰 (eV)	振起峰 (eV)	振起几率	
聚硅烷							
四苯(基)苯基聚硅烷	285.0	291.2	~ 0.05	101.0	108.5	< 0.02	6.0
乙烯基聚硅烷	285.0	291.7	~ 0.02	102.0	109.5	< 0.02	7.0
共聚物	285.0	291.1	~ 0.04	100.8 102.0	109.0	~ 0.07	6.5
混合物	285.0	291.5	~ 0.03	101.5	109.5	< 0.02	6.8

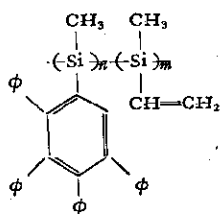
聚硅烷的 Si_{2p} 相近, 这被认为是共聚物中存在这两种特性 Si 原子的反映。图 1 给出它们各自的 Si_{2p} 光电子峰及其 Si_{2p} 振起伴峰, 共聚物 Si_{2p} 两光电子峰强度并不相等, 与乙烯基聚硅烷 Si_{2p} 结合能相近的高结合能峰强度较大, 这似说明共聚物中乙烯基聚硅烷成分含量略多, 亦即共聚物分子中 $m > n$



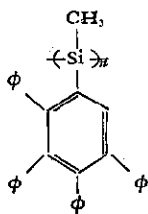
有趣的是机械混合物的 Si_{2p} 光电子峰除显示比单聚体 Si_{2p} 光电子峰较宽外, 并未显示出分离峰, 这似说明共混物两组分有相等的含量。

由 Si_{2p} 振起伴峰可见, 共聚物的 Si_{2p} 振起伴峰强度明显大于四苯(基)苯基聚硅烷、乙烯基聚硅烷以及它们的共混物的 Si_{2p} 振起伴峰强度, 一个可能的解释是共聚物的 Si_{2p} 振起伴峰中除表明四苯(基)苯基聚硅烷和乙烯基聚硅烷的 $(P-d)_\pi$ 成键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁作用外, 尚有表征

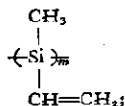
1-1 共聚物



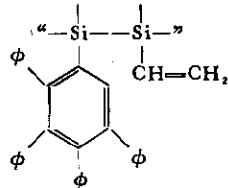
1-2 四苯(基)苯基聚硅烷



1-3 乙烯基聚硅烷



1-4 后两者的共混物



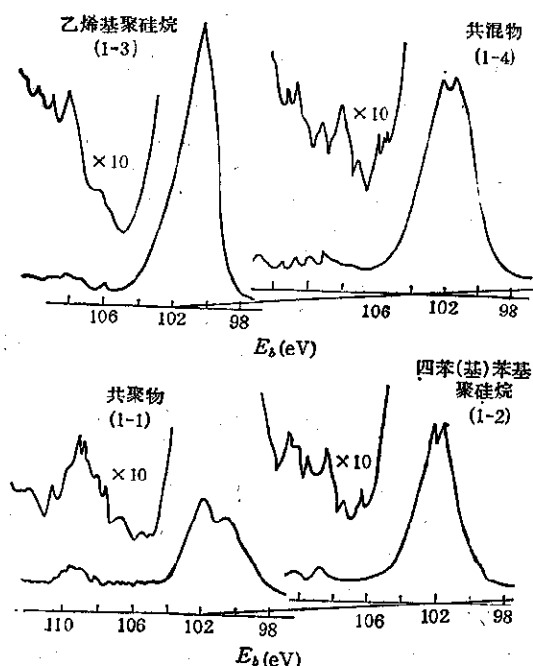


图 1 本文研究的聚硅烷 Si_{2p} 光电子峰及其振起伴峰

间生成的 $(\text{d}-\text{d})_{\pi}$ 成键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁作用的贡献比两种均聚硅烷及二者的共混物的 $(\text{d}-\text{d})_{\pi}$ 成键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁作用的贡献大。

图 2 给出四苯(基)苯基聚硅烷、乙烯基聚硅烷以及它们的共聚物的 C_{1s} 光电子峰及其伴峰,由振起伴峰强度可见四苯(基)苯基聚硅烷的 C_{1s} 振起伴峰强度最大,这显然与分子式中所含双键含量权重相一致。

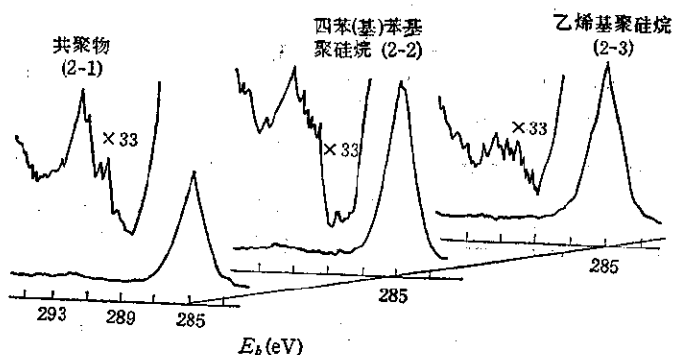


图 2 本文研究的聚硅烷的 C_{1s} 光电子峰及其振起伴峰

人们知道,对分子体系,光电子能谱的分离结构是其轨道能级量子化的反映^[11];在固体中,自由分子体系的轨道能级演变为固体的能带结构,核心轨道在固体中仍然保留其本身原子的属性,而占有的价轨道往往变成固体的价带,其自由原子的未占轨道则变成成为固

体的导带。一般分子体系的最高占有轨道变为固体具最低电离能的价带, 因而 XPS 价带谱中具最低结合能的峰所相应的结合能是研究体系电离势大小的量度。表 1 也给出四苯(基)苯基聚硅烷的 XPS 价带谱中具最低结合能峰所相应的结合能最小 ($\sim 6.0\text{eV}$)。这似乎能从 Hückel 分子轨道理论中求得定性解释: 共轭体系程度越大, 其分子的电离势越小, 所以四苯(基)苯基聚硅烷的 XPS 价带谱中具最低结合能峰所相应的结合能最小, 这也与其具有最强的 C_{1s} 振起伴峰强度相一致。

参 考 文 献

- [1] Clark, D. T. and Adams, D. B. *Theor. Chim. Acta*, **1975**, 39(4), 321.
- [2] Clark, D. T. et al., *J. Electron Spectrosc.*, **1975**, 7, 401.
- [3] Carlson, T. A. et al., *J. Electron Spectrosc.*, **1974**, 5, 5.
- [4] Clark, D. T. et al., *J. Electron Spectrosc.*, **1976**, 8, 51.
- [5] Schilling, C. L. Jr. and Williams, T. C., *Polymer Preprints*, **1984**, 25, 1.
- [6] 杜作栋, 陈剑华, 冯圣玉“多苯(基)苯基硅-硅键聚合物的研究”《高分子学报》, 1988(2), 1.
- [7] 王殿勋等, 中国科学, B 辑, 1982, 10 875.
- [8] 王殿勋等, 高分子通讯, 1984(2)89.
- [9] Carlson, T. A. *Phys. Rev.*, **1967**, 156, 142.
- [10] Carlson, T. A. 著“光电子和俄歇能谱学”(王殿勋, 郁向荣译)科学出版社, 1983, 231.
- [11] 王殿勋, 化学通报, 1981, 7 29.

THE STUDY OF POLY (TETRAPHENYLPHENYL) METHYLSILANE, POLYVINYLMETHYLSILANE AND THEIR COPOLYMER BY MEANS OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

DU Zuodong CHEN Jianhua FENG Shengyu

WANG Dianxun

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Poly (tetraphenylphenyl) methylsilane, polyvinylmethylsilane and their copolymer were investigated by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Existences of $(\text{P}-\text{P})_n$, $(\text{P}-\text{d})_n$ and $(\text{d}-\text{d})_n$ in polysilanes could be characterized by XPS shake-up satellite peaks of C_{1s} and Si_{2p} . The order of ionization potentials of various polysilanes have been also given by their XPS valence band spectra in this paper.

Key words Polysilane, XPS satellite peak, XPS valence band spectra