

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИГЕКСИЛСИЛАНОВ

На основе результатов квантово-химических расчетов обсуждается влияние полярности растворителя и угла закручивания полимера на энергетические характеристики полидигексилсилана. Показана возможность образования комплекса между атомами кремния полимера и ионами кислорода нанопористой структуры.

Ключевые слова: нанопористые структуры, торсионный угол, константа Кирквуда-Онзагера, сила осциллятора.

Введение

Исследование органических веществ, введенных в различные пористые структуры на основе неорганических соединений, в настоящее время представляет значительный интерес в связи с растущим практическим применением таких гетерогенных систем. Среди перспективных в этом направлении соединений следует выделить полисиланы, которые привлекли значительное внимание исследователей к изучению структуры и свойств, благодаря своим спектральным характеристикам [1-3]. Установлено, что спектральные свойства полидигексилсилана (ПДГС), введенного в нанопористые кремниевые структуры, отличающиеся диаметром пор, существенно отличаются от спектров пленок и зависят от диаметра пор [4]. Несмотря на столь пристальное внимание исследователей к структуре и оптическим свойствам полисиланов, многие вопросы остаются невыясненными. В частности, не находит удовлетворительного объяснения вопрос о различии положения максимумов спектров поглощения пленок и растворов ПДГС при комнатной температуре. Не выясненным остается вопрос о происхождении длинноволновой (410 нм) полосы в спектре флуоресценции ПДГС в нанопористых материалах с различным диаметром пор.

Цель работы состояла в обсуждении природы наблюдаемых экспериментально спектральных изменениях ПДГС в нанопористых ситах различного диаметра и наиболее вероятной конформации полимерной молекулы.

Методика исследования

В данной работе расчеты энергетических параметров исследуемых конформаций полимеров выполнены методом TD/CEP-31G (GAUSSIAN 98). Полуэмпирические квантово-химические расчеты осуществляли методом AM1 (HyperChem 7.0) при полной оптимизации геометрии молекул. При построении геометрии молекул использовали данные работы [5]. На основе полученных данных выполнен анализ изменения энергии низших синглетных уровней как функция торсионного угла (φ) полимера с шагом 5° в диапазоне 80° - 260° .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен экспериментально полученный спектр фотолюминесценции ПДГС, введенного в нанопористые структуры с различным диаметром пор [4]. Кривая 1 (диаметр поры 2.8 нм) состоит из узкой полосы с максимумом в области 350 нм и широкой полосы в видимой области с максимумом 420 нм. В спектре ПДГС введенного в матрицу с диаметром пор 6-10 нм, широкая полоса в видимой области исчезает. При регистрации полосы флуоресценции 350 нм в спектре возбуждения наблюдалась сильная узкая полоса с $\lambda_{\max} = 346$ нм и слабая полоса с максимумом 336 нм. В спектре возбуждения регистрируемого при $\lambda = 410$ нм кроме полосы 346 нм, которая в этом случае слабее по интенсивности, возникает сильная полоса с $\lambda_{\max} = 300$ нм. Объяснение наблюдаемых спектральных измене-

ний в значительной степени зависит от знания строения и возможности моделирования конформации полимера.

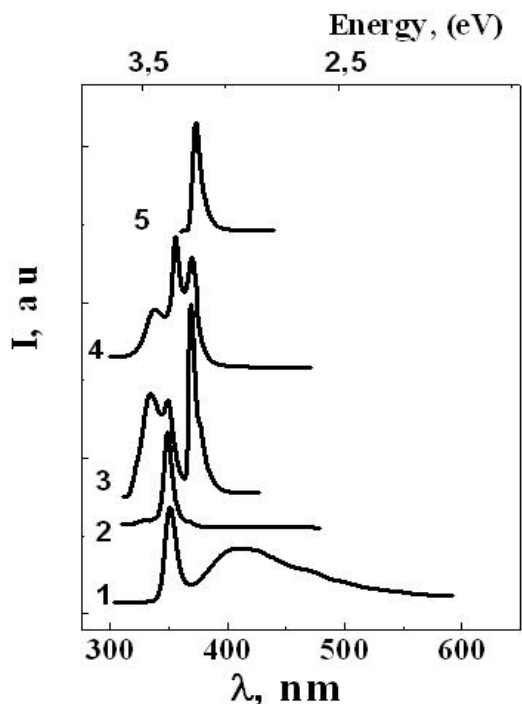


Рис. 1 Спектр фотолюминесценции ПДГС/нанопористые кремниевые композиции при 5К: 1. ПДГС/MCM-41($d_p = 2,8$ нм); 2. ПДГС/SBA-15 ($d_p = 6$ нм); 3. ПДГС/SBA-15 ($d_p = 8$ нм); 4. ПДГС/SBA-15 ($d_p = 10$ нм); 5. Тонкие пленки [4].

Именно в этих точках происходит инверсия уровней энергии. Из представленной графической зависимости определяется низкоэнергетическая конформация, в которой данный угол составляет 180° .

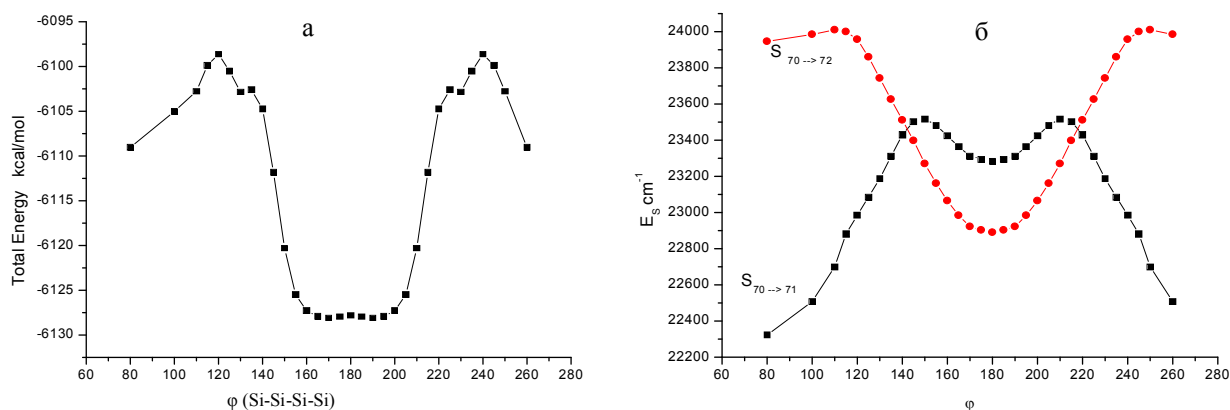


Рис. 2. Зависимость общей энергии (а) и энергии низших синглетных уровней (б) от величины угла закручивания полимерной молекулы.

Мы склонны полагать, что именно такая конформация реализуется при локализации молекулы полимера в порах молекулярного сита и потому детальное ее изучение стало предметом дальнейшего исследования. В этой конформации исследовали влияние изменения длины связи Si-C и Si-Si на положение низших синглетных уровней. Установлено, что любые изменения длины Si-Si связи, в сравнении с кристаллографическими данными (2.355 \AA [5]), приводят к увеличению энергии низшего синглетного уровня. Значительные изменения энергии синглетных уровней наблюдаются при увеличении длины связи Si-C от

Нами выполнен анализ зависимости положения низших синглетных уровней от длины полимерной цепи (2-6 атомов Si). Установлено, что увеличение числа атомов кремния в полимере до 8 и более практически не оказывает влияния на положение расчетного спектра поглощения. Поэтому исходный модельный полимер состоял из 7 атомов кремния с углом между атомами кремния 120° , все дальнейшие структуры отличались лишь углом закручивания полимерной цепи. Геометрия остальной части молекулы полимера оставалась неизменной.

На рисунке 2 (а) представлена графическая зависимость общей энергии полимерной молекулы от величины угла закручивания цепи. На рис. 2 (б) представлено изменение энергии низших синглетных уровней S_1 и S_2 . Можно выделить две точки на кривых одинаковых по энергии, которые соответствуют конформациям молекулы полимера, угол закручивания между атомами Si-Si-Si в которых 140° и 220° .

1.6 до 2. Å: $\Delta S_1 = 4924 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S_2 = 4703 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, гипсохромный сдвиг спектров поглощения пленок полимера при повышении температуры, который наблюдали экспериментально [3], можно объяснить увеличением длины связи Si-C с 1.88 Å и более.

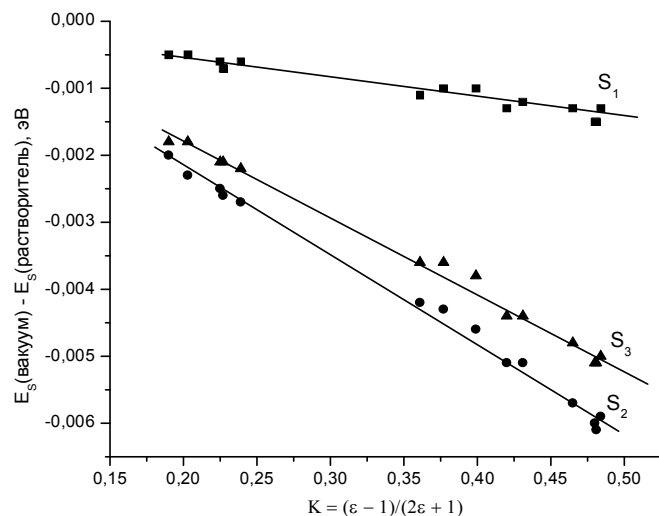


Рис. 3. Зависимость ΔE синглетных уровней молекулы полимера как функция константы Кирквуда-Онзагера.

Мы рассмотрели возможность образования комплекса между концевыми атомами Si

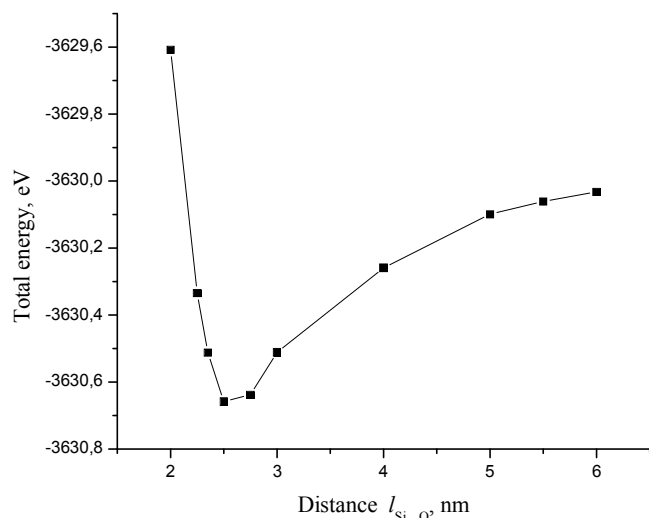


Рис. 4 Зависимость общей энергии комплекса от расстояния до стенок поры нанотрубки.

и ионом кислорода стенок пор нанотрубок: $-Si..O^- - Al(Si)$. Известно, что полисиланы содержат адсорбированный из воздуха кислород, который является акцептором электронов и при атмосферном давлении может формировать комплексы с переносом заряда с молекулами многих органических соединений [6].

На основании результатов эмпирических расчетов обсуждался эффект влияния полярности растворителя на электронные характеристики ПДГС. Влияние полярности растворителя на положение уровней энергии исследуемого полимера оценивали по положению второй полосы, сила осциллятора которой 0.14. Увеличение полярности растворителя от бензола ($K = 0.227$) до ДМСО ($K = 0.48$) приводит к гипсохромному сдвигу S_2 -полосы поглощения: $\Delta E_{S_2} = 0.003 \text{ эВ}$, в то время как $\Delta E_{S_1} = 0.0008 \text{ эВ}$. Таким образом, изменением полярности среды невозможно объяснить происхождение длинноволновой полосы в спектре ПДГС в поре МСЦ-41 ($d = 2.8 \text{ nm}$).

Как показал расчет, образование такого комплекса сильно понижает энергию низшего синглетного уровня, $\Delta E = 3957 \text{ cm}^{-1}$. Это позволяет сделать вывод относительно реализации такого комплекса между полимером и стенками матрицы в случае, когда диаметр пор составляет 2.8 нм, то есть, когда полимер максимально приближен к

стенкам пор. Действительно, в поре диаметром 2.8 нм существует только одна полимерная цепь, поскольку размер единичного звена макромолекулы 1.6 нм, следовательно, взаимодействие между полимерными цепями исключается.

Выводы

Мы склонны полагать, что образование плеча в области 410 нм в спектре ПДГС в порах диаметром 2.8 нм объясняется именно образованием такого комплекса между концевым атомом кремния и материалом стенок пор нанотрубки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Watanabe A. Dynamics of the Excited State of PolysHaRe Dendrimers: Origin of the Broad Visible Emission of Branched Silicon Chains / A. Watanabe, M. Nanjo, T. Sunaga, A. Sekiguchi // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105. – P. 6436-6442.
2. Gai L. Room temperature blue-green photoluminescence of MCM-41, MCM-48 and SBA-15 / L. Gai, H. Jiang, D. Cui, Q. Wang // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – Vol. 120. – P. 410-413.
3. Ostapenko N. Spectroscopy of nanosized composites silicon-organic polymer/nanoporous silicas / N. Ostapenko, N. Kozlova, S. Suto, A. Watanabe // Fizika nizkih temperature. – 2006. – Vol. 32, № 11. – P. 1363-1371.
4. Ostapenko N. Conformation change of nanosized silicon-organic polymer oriented into ordered nanoporous silicas / N. Ostapenko, G. Dovbeshko, N. Kozlova, S. Suto, A. Watanabe // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 8944-8948.
5. Farmer B.L. Conformational Calculations on Poly(di-hexylsilane) / B.L. Farmer, V. Rabolt, R.D. Miller // Macromolecules. – 1987. – Vol. 20, № 5. – P. 1169-1172.
6. Skryshevski Yu. The influence of the preparation conditions on the energy disorder in poly(methylphenyl)silane films / Yu. Skryshevski // Physics of the Solid State. – 2002. – Vol. 44. – P. 1785-1790.

Анотація. *Т. В. Сахно, І. В. Короткова, Ю. Є. Сахно, І. К. Дробітько. Квантово-хімічне дослідження нанокомпозицій на основі полідигексилсиланів.*

На основі результатів квантово-хімічних розрахунків обговорюється вплив полярності розчинника та кута закручування полімеру на енергетичні характеристики полідигексилсилану. Показано можливість утворення комплексу між атомами кремнію полімеру та іонами кисню нанопористої структури.

Ключові слова: *торсійний кут, константа Кірквуда-Онзагера, сила осцилятора.*

Annotation. *T. V. Sakhno, I. V. Korotkova, Yu. E. Sakhno, I. K. Drobit'ko. The quantum-chemical investigations of poly(di-n-hexylsilane) nanocompositions.*

The effect of solvent polarity and twist angle of polymer chain on energetical parameters of poly(di-n-hexylsilane) has been discussed using the results of quantum-chemical calculations. It was shown the possibility of complex formation between silicon atom of polymer and oxygen ions of nanoporous materials.

Key words: *twist angle, Kirkwood-Onzager constant, oscillator strength.*

Надійшла до редакції 12.04.2010.