

Размерный эффект в спектрах флуоресценции полисиланов, внедренных в мезопористые материалы

Н. Остапенко¹, Н. Котова¹, Г. Тельбиз², С. Суто³, А. Ватанабэ⁴

¹*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина*
E-mail: ostap@iop.kiev.ua

²*Институт физической химии НАН Украины, пр. Науки, 31, г. Киев, 03039, Украина*

³*Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, 980-8578, Japan*

⁴*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Sendai, 980-8577, Japan*

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2003 г., после переработки 19 января 2004 г.

Исследованы низкотемпературные спектры флуоресценции и возбуждения ($T = 5\text{--}150\text{ K}$) кремний-органических фотопроводников поли(ди-*n*-гексилсилана) (ПДГС) и поли(метилфенилсилана) (ПМФС), внедренных в поры мезопористых материалов МСМ-41 и СБА-15 с диаметром пор 2,8 и 5,8 нм соответственно. Обнаружено, что спектры флуоресценции наноструктур полимеров зависят от размера пор и существенно отличаются от спектров пленок. В спектрах флуоресценции наноструктур размером 2,8 нм впервые обнаружены новые полосы в видимой области с максимумами 410 нм для ПДГС и 460 нм для ПМФС. Предполагается, что новые полосы в спектре флуоресценции связаны с образованием дефектных состояний в результате существенного изменения конформации полимерных цепей вблизи поверхности пор. Изменение симметрии полимерных цепей вблизи таких дефектов приводит к появлению в спектре возбуждения ПДГС новой полосы с максимумом 300 нм. Дефектная природа новых полос флуоресценции подтверждается температурными исследованиями, а также исчезновением этих полос при увеличении размеров пор до 5,8 нм.

Досліджено низькотемпературні спектри флуоресценції та збудження ($T = 5\text{--}150\text{ K}$) кремній-органічних фотопровідників полі(ді-*n*-гексилсилану) (ПДГС) та полі(метилфенілсилану) (ПМФС), що знаходилися в порах мезопористих матеріалів МСМ-41 та СБА-15 з діаметром пор 2,8 і 5,8 нм відповідно. Знайдено, що спектри флуоресценції наноструктур полімерів залежать від розмірів пор і суттєво відрізняються від спектрів плівок. В спектрах флуоресценції наноструктур розміром 2,8 нм вперше виявлено нові смуги з максимумами 410 нм для ПДГС та 460 нм для ПМФС. Вважаємо, що нові смуги у спектрі флуоресценції пов'язані з виникненням дефектних станів в результаті значної зміни конформації полімерних ланцюгів поблизу поверхні пор. Зміна симетрії полімерних ланцюгів поблизу таких дефектів приводить до появи у спектрі збудження ПДГС нової смуги з максимумом 300 нм. Дефектна природа нових смуг флуоресценції підтверджується температурними дослідженнями, а також зникненням цих смуг при збільшенні розмірів пор до 5,8 нм.

PACS: 78.55.Kz, 78.55.Mb

Введение

Интерес к исследованию структуры и морфологии ультратонких полимерных пленок и композитных систем на их основе определяется прежде всего возможностью изменения оптических и электрических свойств этих полимеров в ограниченных объе-

мах при уменьшении толщины. В этих условиях процессы взаимодействия полимеров с поверхностью дают существенный вклад по сравнению с процессами межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями. Исследование этих систем имеет также и практическое значение, связанное с

использованием ультратонких полимерных пленок в микроэлектронике и в электролюминесцентных устройствах. Экспериментально полученные характеристики таких пленок позволяют создавать и моделировать композиты и смазочные пленки с наперед заданными свойствами [1,2].

Композитные системы на основе полимеров, внедренных в мезопористые материалы с наноразмерными порами, являются новым классом структур [3–7], которые позволяют исследовать и контролировать свойства полимеров при переходе от пленок к наноструктурам. Эти исследования стимулирует также использование ультратонких пленок полисиланов в качестве транспортных слоев в многослойных электролюминесцентных устройствах [8] и активных электролюминесцентных материалов в УФ области [1,9]. Уникальные свойства полисиланов, как например, сильное поглощение в ультрафиолетовой области, высокий квантовый выход флуоресценции, сильная зависимость энергии электронных переходов от конформации полимерных цепей [10], позволяют регистрировать оптические спектры ультратонких пленок, содержащих малое количество вещества, а также исследовать изменение их фотофизических свойств при переходе от пленок к наноструктурам.

Типичные представители этого класса полимеров с наиболее исследованными свойствами — поли(ди-*n*-гексилсилан) (ПДГС) и поли(метилфенилсилан) (ПМФС), которые отличаются боковыми группами. Боковые группы ПДГС состоят только из алкильных замещенных (см. вставку на рис. 1), в то время как боковые группы ПМФС содержат как алкильные, так и арильные замещенные (см. вставку на рис. 4). Выбор этих полимеров вызван также возможностью объяснить природу видимой флуоресценции полисиланов, которая до сих пор дискутируется в литературе [11–18]. Существующие модели предполагают, что природа такой флуоресценции связана с наличием в полисиланах как арильных, так и алкильных боковых групп [11,12,14], а также зависит от длины алкильных замещенных [15,18]. Как будет показано ниже, видимая флуоресценция исследуемых полисиланов не зависит от типа боковых групп и длины цепи алкильных замещенных, а обусловлена наличием в полимерных цепях дефектов, возникающих в результате конформации полимерной цепи.

В данной работе впервые исследованы спектры флуоресценции и возбуждения ($T = 5\text{--}150\text{ К}$) ПДГС и ПМФС, внедренных в мезопористые материалы МСМ-41 и СБА-15 с диаметром пор 2,8 и 5,8 нм соответственно. Проведено сравнение полученных результатов с данными для пленок этих полимеров. Существенные изменения, наблюдаемые в спектрах флуоресценции полисиланов при переходе от пленок к наноструктурам, анализируются на основе процессов

конкуренции взаимодействия полимерных цепей с поверхностью поры и межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями. Предложен простой путь управления величинами этих взаимодействий, связанный с изменением размеров пор.

Методика эксперимента

Кремнеземный МСМ-41 синтезировали по методике, описанной в [19]. Полученные материалы фильтровали, промывали и сушили на воздухе при 323 К. Для удаления темплата МСМ-41 прокаливали 23 часа в сухом воздухе при 813 К. Синтез СБА-15 проводили согласно [20]. Твердый продукт фильтровали, промывали и сушили при 413 К, а затем 4 часа — на воздухе при 823 К. Удаление темплата контролировали методами ИК-спектроскопии (Specord IR 75). Сохранность структуры матриц после обработок подтверждали методом рентгеновской дифракции (ДРОН-3М). Изотермы адсорбции и десорбции азота измеряли на ASAP-2000. Для удаления остаточной влаги полученные образцы сушили 12 часов при комнатной температуре и сохраняли в эксикаторе.

Композиты (полимер/мезопористый материал) с разным диаметром пор создавали одинаковым методом. Для этого соответствующий мезопористый материал заливали 1 вес.% раствором полимера, ПДГС ($M = 53600$) или ПМФС ($M = 11160$), в толуоле. Раствор помещали в темный сосуд и медленно перемешивали несколько часов при 293 К, а затем выдерживали до испарения растворителя. Полученный композит дважды промывали в свежем толуоле для удаления полимера с внешней поверхности. Для удаления влаги образцы сушили 12 часов при комнатной температуре. Пленки полимеров наносились на кварцевую подложку центрифугированием. Для получения спектров флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения в интервале температур 5–150 К использовали Хитачи МПФ-4, совмещенный с гелиевым криостатом. Для возбуждения флуоресценции выделялись длины волн 260 и 313 нм, используя ксеноновую лампу и монохроматор.

Результаты экспериментов

Спектры флуоресценции и возбуждения ПДГС, внедренных в мезопористые материалы с диаметром пор 2,8 и 5,8 нм

Спектры поглощения и флуоресценции пленок ПДГС, расположенных на кварцевой подложке, измеренные при $T = 5\text{ К}$, совпадают со спектрами, известными из литературы [21]. Спектр флуоресценции пленки ($\lambda_{\text{exc}} = 313\text{ нм}$) представлен на рис. 1 (кривая в виде светлых точек). Он состоит из узкой полосы с максимумом 371 нм, вызванной $\sigma^*-\sigma^*$ -пе-

реходом в полимерной цепи (полоса 1). В спектре поглощения пленки ПДГС при 5 К наблюдается сильная полоса с максимумом 365 нм, связанная с $\sigma^*-\sigma^*$ -переходами в полимерной цепи. Кроме того, наблюдается очень слабая полоса с $\lambda_{\max} = 313$ нм. В спектре возбуждения такой пленки при регистрации полосы флуоресценции 371 нм наблюдаются те же полосы, что и в спектре поглощения.

Спектр флуоресценции ($T = 5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм) ПДГС, внедренного в мезопористый материал МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм, приведен на рис. 1 (кривая в виде черных точек). Видно, что спектр флуоресценции композита ПДГС/МСМ-41, в отличие от спектра флуоресценции пленки на кварце, состоит из двух полос: узкой коротковолновой полосы с максимумом 350 нм (полоса 2), смещенной относительно соответствующей полосы 1 в спектре флуоресценции пленки на 20 нм в коротковолновую сторону, и новой широкой интенсивной полосы в видимой области с максимумом 410 нм (полоса 3). На рис. 2 представлены спектры возбуждения ПДГС, внедренного в МСМ-41, измеренные при регистрации полос флуоресценции 350 и 410 нм. (На всех рисунках, кроме рис. 3, уровень нулевого отсчета для разных кривых разный.) Видно, что при регистрации полосы флуоресценции 350 нм в спектре возбуждения (сплошная кривая) наблюдалась сильная узкая полоса с $\lambda_{\max} = 346$ нм (полоса 1) и слабая полоса с максимумом 336 нм (полоса 4). Следует подчеркнуть, что в спектре возбуждения, регистрируемого при $\lambda = 410$ нм (пунктирная

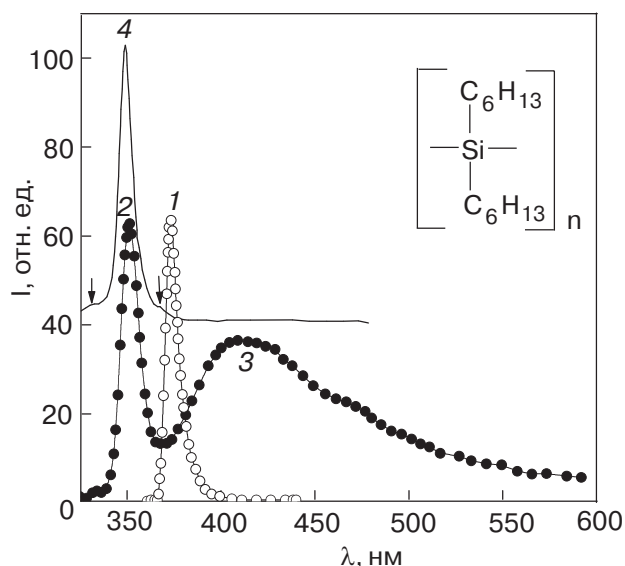


Рис. 1. Спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм) пленки ПДГС (○), композита ПДГС/МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм (●) и композита ПДГС/СБА-15 с диаметром пор 5,8 нм (сплошная кривая) при 5 К. Кривые в виде светлых и черных точек нормированы по максимумам полос. Цифрами отмечены основные максимумы. Структурная формула ПДГС дана на вставке.

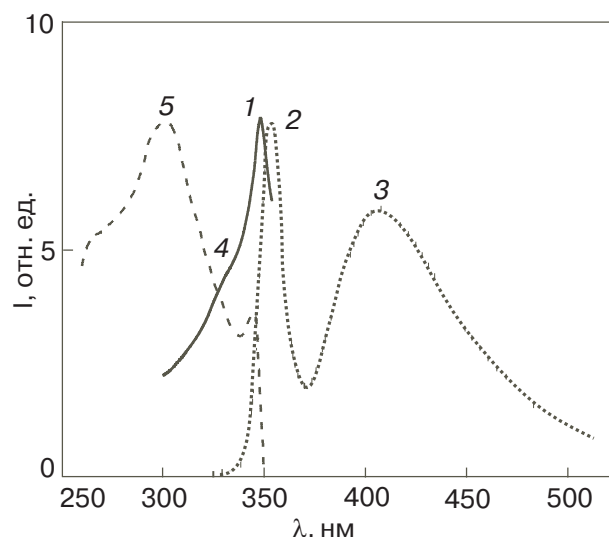


Рис. 2. Спектры флуоресценции (кривая в виде точек) и возбуждения при регистрации полос флуоресценции 350 нм и 410 нм (сплошная и пунктирная кривые соответственно) композита ПДГС/МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм ($T = 5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм). Цифрами отмечены основные максимумы.

кривая), кроме полосы 344 нм (полоса 1), которая в этом случае слабее по интенсивности, возникает новая сильная полоса с $\lambda_{\max} = 300$ нм (полоса 5). Для сравнения приведен спектр флуоресценции этого образца (кривая в виде точек, полосы 2 и 3).

Чтобы понять природу дополнительной полосы флуоресценции с максимумом 410 нм, исследована температурная зависимость спектра флуоресценции ПДГС, внедренного в МСМ-41, в интервале температур 5–150 К. Результат представлен на рис. 3. Видно, что узкая полоса с увеличением температуры немного смещается в длинноволновую сторону, ее интенсивность лишь незначительно уменьшается. Вместе с тем интенсивность широкой полосы существенно уменьшается с повышением температуры, и при 150 К в спектре наблюдается только узкая

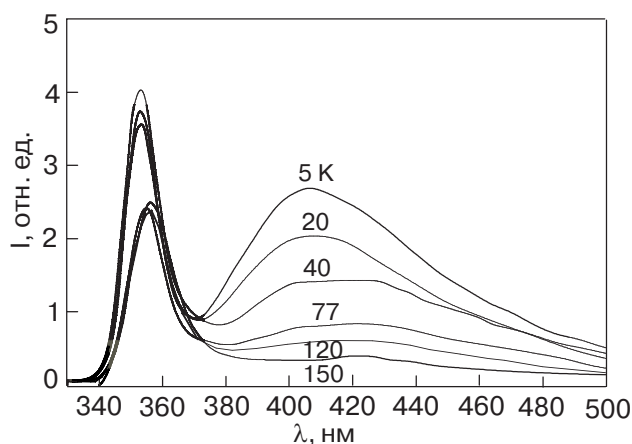


Рис. 3. Температурная зависимость спектра флуоресценции композита ПДГС/МСМ-41.

полоса. Температурные зависимости полос в спектрах флуоресценции композита ПДГС/МСМ-41 и пленки на кварце существенно различаются. Известно, что узкая полоса в спектрах флуоресценции пленки ПДГС с увеличением температуры сдвигается в длинноволновую сторону, ее интенсивность падает, а полуширина существенно увеличивается [22].

На рис. 1 представлен спектр флуоресценции ПДГС ($T = 5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм), внедренного в СБА-15 с диаметром пор 5,8 нм (сплошная кривая). В этом спектре наблюдается узкая сильная полоса с максимумом 349 нм (полоса 4), которая совпадает с максимумом полосы в спектре флуоресценции композита ПДГС/МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм (полоса 2), и две новые слабые полосы с максимумами 333 и 367 нм (отмечены стрелками). Следует подчеркнуть, что в этом случае в спектре флуоресценции не наблюдается широкая полоса в видимой области спектра. При увеличении температуры от 5 до 77 К интенсивность узкой полосы 4 практически не изменяется.

Спектр возбуждения ПДГС, внедренного в СБА-15, при регистрации полосы флуоресценции 350 нм совпадает со спектром возбуждения ПДГС, внедренного в МСМ-41, т.е. в спектре наблюдаются широкие полосы с максимумами 336 и 347 нм, а при регистрации полосы 367 нм, кроме этих полос, появляется новая полоса с максимумом 364 нм.

Спектры флуоресценции и возбуждения ПМФС, внедренных в мезопористые материалы с диаметром пор 2,8 и 5,8 нм

Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции пленок ПМФС, расположенных на кварце, измеренные при 5 К, совпадают со спектрами, известными из литературы [11].

Спектр флуоресценции пленки ПМФС на кварцевой подложке ($\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм) представлен на рис. 4 (кривая в виде темных точек). Он состоит из двух полос: узкой интенсивной полосы с максимумом 352 нм, связанной с $\sigma^*-\sigma$ -переходами в полимерной цепи (полоса 1), и широкой полосы с максимумом 410 нм (полоса 2) с затянутым длинноволновым краем до 600 нм.

Спектр поглощения пленки ПМФС на кварце при $T = 5$ К состоит из двух полос с максимумами 338 и 270 нм, связанными с $\sigma-\sigma^*$ -переходами в основной полимерной цепи и с переходами в фенильном кольце соответственно.

В спектре возбуждения пленки ($T = 5$ К), расположенной на кварце, при регистрации полосы флуоресценции с максимумом $\lambda_r = 352$ нм наблюдаются полосы с максимумами 340 и 270 нм, связанные с переходами в основной полимерной цепи и с переходами в фенильном кольце соответственно. Этот спектр практически совпадает со спектром поглощения. При

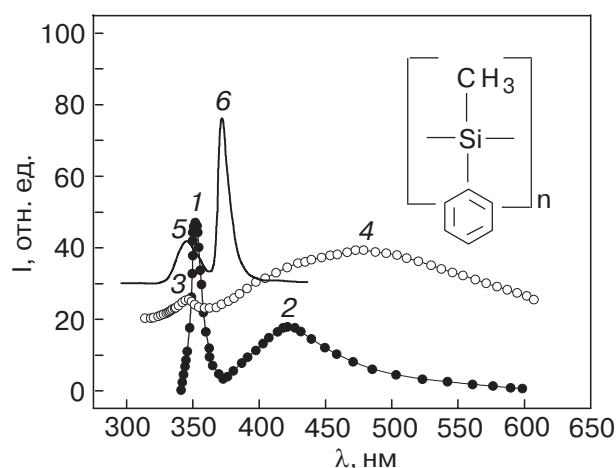


Рис. 4. Спектры флуоресценции пленки ПМФС (●), композита ПМФС/МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм (○), композита ПМФС/СБА-15 с диаметром пор 5,8 нм (сплошная кривая) ($\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм, $T = 5$ К). Цифрами отмечены основные максимумы. Структурная формула ПМФС дана на вставке.

$\lambda_r = 410$ нм, кроме этих полос, которые существенно слабее по интенсивности, наблюдается дополнительная широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 305$ нм [12].

Спектр флуоресценции ПМФС, внедренного в мезопористый материал МСМ-41 с размерами пор 2,8 нм ($T = 5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм), приведен на рис. 4 (кривая в виде светлых точек). Видно, что спектр состоит из трех полос: слабой узкой полосы с максимумом 345 нм (полоса 3) и двух полос в видимой области — широкой полосы с максимумом ~ 410 нм, которая наблюдалась в спектре флуоресценции пленки, и новой очень интенсивной широкой полосы с $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм (полоса 4). Максимум узкой полосы смещен относительно соответствующей полосы в спектре флуоресценции пленки (полоса 1) в коротковолновую сторону на 7 нм. При увеличении температуры от 5 до 77 К наблюдается уменьшение интенсивности широкой полосы 4, а ее максимум смещается в длинноволновую сторону. Интенсивность $\sigma^*-\sigma$ -полосы 3 изменяется мало.

Спектр возбуждения ПМФС, внедренного в мезопористый материал МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм, представлен на рис. 5. В спектре возбуждения данного образца при 5 К (пунктирная кривая) при регистрации полосы флуоресценции 345 нм наблюдались следующие полосы: 334 нм (полоса 1) и очень слабая полоса в области 270 нм (полоса 2), а при $\lambda_r = 470$ нм (сплошная кривая), кроме этих полос, наблюдалась интенсивная широкая полоса с максимумом при 301 нм (полоса 3). Для сравнения приведен спектр флуоресценции этого образца (кривая в виде точек).

Спектр флуоресценции ПМФС, внедренного в поры мезопористого материала СБА-15 с диаметром

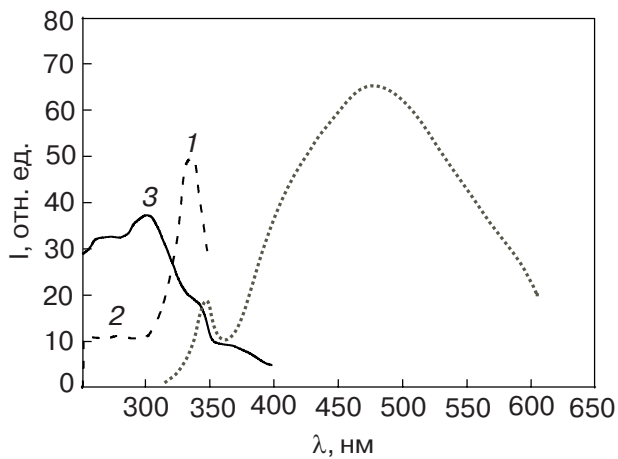


Рис. 5. Спектры флуоресценции (кривая в виде точек) и возбуждения при регистрации полос флуоресценции 345 и 470 нм (пунктирная и сплошная кривые соответственно) композита ПМФС/МСМ-41 с диаметром пор 2,8 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм, $T = 5$ К). Цифрами отмечены основные максимумы в спектрах возбуждения.

пор 5,8 нм, дан на рис. 4 (сплошная кривая). В спектре наблюдается слабая полоса с максимумом 344 нм (полоса 5), который совпадает с максимумом полосы 3 в спектре флуоресценции полимера в поре диаметром 2,8 нм. Полоса 5 имеет длинноволновое плечо с максимумом 352 нм. Существенным результатом является исчезновение не только широкой полосы флуоресценции в видимой области спектра с максимумом 470 нм (полоса 4), которая наблюдалась в спектре флуоресценции полимера, внедренного в мезопористый материал с диаметром пор 2,8 нм, но и полосы с максимумом 410 нм (полоса 2), которая наблюдалась в спектре флуоресценции пленки. Вместе с тем в спектре флуоресценции композита ПМФС/СБА-15 появляется новая узкая интенсивная полоса с максимумом 372 нм (полоса 6). С увеличением температуры до 77 К интенсивности полос флуоресценции практически не изменяются. В спектре возбуждения этого образца ($T = 5$ К, $\lambda_r = 345$ нм) наблюдается одна широкая полоса с максимумом 326 нм. При $\lambda_r = 352$ нм максимум полосы смещается к 338 нм, а при $\lambda_r = 372$ нм максимум полосы смещен к 343 нм. Кроме того, в последнем случае появляется полоса с максимумом 302 нм, а также новая узкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 366$ нм.

Следует подчеркнуть, что мезопористые материалы МСМ-41 и СБА-15 не флуоресцируют при 5 К, наблюдается лишь фосфоресценция в области 400–500 нм, поэтому можно считать, что не происходит передачи энергии возбуждения от полимера к мезопористому материалу. Спектр поглощения этих материалов состоит из широкой полосы с максимумом около 250 нм.

Обсуждение результатов

Исследованы изменения в низкотемпературных спектрах флуоресценции и возбуждения кремний-органических полимеров ПДГС и ПМФС при переходе от объемных пленок к наноструктурам, возникающие при внедрении полимеров в мезопористые материалы с диаметром пор 2,8 и 5,8 нм. Показано, что в спектрах возбуждения и флуоресценции таких композитов наблюдаются следующие существенные отличия от соответствующих спектров пленок:

1. $\sigma^*-\sigma$ -полосы флуоресценции (рис. 1, полосы 1, 2 и рис. 4, полосы 1, 3) и соответствующие полосы возбуждения (рис. 2, полоса 1 и рис. 5, полоса 1) сдвинуты в сторону коротких длин волн для ПДГС на 20 нм, а для ПМФС — на 7 нм.

2. В спектрах флуоресценции полимеров, внедренных в пору диаметром 2,8 нм, в видимой области спектра возникают новые широкие полосы с максимумами 410 и 470 нм для ПДГС и ПМФС соответственно (рис. 1, полоса 3 и рис. 4, полоса 4), которые отсутствуют в спектрах флуоресценции пленок и композитов с диаметром пор 5,8 нм.

3. В спектрах возбуждения ПДГС, внедренного в пору диаметром 2,8 нм, при возбуждении полосы флуоресценции 410 нм наблюдается новая полоса с максимумом 300 нм (рис. 2 полоса 5), которая отсутствует в спектрах возбуждения пленки и полимера, внедренного в поры диаметром 5,8 нм.

Сдвиг полос в спектрах флуоресценции и возбуждения композитов в коротковолновую сторону относительно соответствующих полос в спектрах пленок свидетельствует о том, что полимер внедряется в поры мезопористого материала. Мы связываем этот сдвиг с уменьшением межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями, находящимися в поре, по сравнению с соответствующим взаимодействием в пленке. Действительно, поры в мезопористых материалах изолированы друг от друга, поэтому межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями, внедренными в соседние поры, отсутствует. Кроме того, в поре диаметром 2,8 нм существует одна полимерная цепь в ПДГС и 2–3 полимерные цепи в ПМФС, так как размер единичного звена макромолекулы равен 1,6 и 0,97 нм соответственно. Это позволяет предположить отсутствие или существенное уменьшение взаимодействия между полимерными цепями, находящимися в поре в случае композитов на основе ПДГС или ПМФС соответственно. Тогда положение электронного перехода в спектрах флуоресценции и поглощения композитов должно приближаться к положению электронного перехода соответствующих макромолекул в растворе, что и наблюдается экспериментально. Известно, что максимум полосы флуоресценции ПДГС в растворе ($T = 1,5$ К) расположен при 352 нм [23], а для

ПМФС — при 348 нм [11], что близко к максимумам полос флуоресценции в спектрах исследуемых композитов. Сдвиг спектров поглощения и флуоресценции растворов ПМФС относительно спектров пленки составляет 4 нм, что существенно меньше, чем для ПДГС, соответственно и смещение $\sigma - \sigma^*$ -полос возбуждения и флуоресценции ПМФС, внедренного в пору диаметром 2,8 нм, значительно меньше, чем в случае ПДГС, и составляет 7 нм.

Следует подчеркнуть, что спектр флуоресценции полимеров, внедренных в пору диаметром 2,8 нм, существенно отличается от соответствующих спектров растворов. Действительно, в спектре флуоресценции композита ПДГС/МСМ-41 наблюдается новая широкая полоса в видимой области спектра с максимумом 410 нм (рис. 1, полоса 3), а для композита ПМФС/МСМ-41 — дополнительная полоса с максимумом 470 нм (рис. 4, полоса 4). Эти полосы не наблюдаются в спектрах флуоресценции пленок.

Природа происхождения видимой флуоресценции в кремний-органических полимерах является до сих пор дискуссионной. Для ее объяснения используют модель переноса заряда с полимерной цепи на арильное кольцо боковой группы и дефектную модель. Существующие экспериментальные результаты можно объяснить только моделью, в которой видимая флуоресценция обусловлена наличием в полимерных цепях дефектов типа сшивок [12–14]. При этом возникают разветвленные структуры полимерной цепи, когда у атома кремния появляются не два, а три соседних атома. Предполагалось [15,18], что образование таких структурных дефектов возможно только в полимерах, имеющих алкильные замещенные, длина цепи которых меньше, чем пентилзамещенных. В полимерах, у которых алкильными боковыми группами являются пентил и более длинные замещенные, дефекты не должны образовываться ввиду стерических затруднений и, соответственно, видимая флуоресценция не должна наблюдаться.

ПДГС не имеет арильных боковых групп, и его алкильные боковые группы содержат гексил. Поэтому в соответствии с существующими в литературе моделями для этого полимера не должна наблюдаться видимая флуоресценция. Наблюдение видимой флуоресценции для ПДГС, внедренного в пору диаметром 2,8 нм, свидетельствует о возникновении дефектов в его полимерной цепи. В полимерной цепи пленок ПМФС уже существуют дефекты типа сшивок. С переходами в эти дефекты и связано появление в спектре флуоресценции пленки широкой полосы с максимумом 410 нм [12,14]. Появление в спектре флуоресценции ПМФС дополнительной широкой более длинноволновой полосы также свидетельствует о возникновении дополнительных дефектов в полимерной цепи.

Следовательно, результаты, полученные нами, подтверждают дефектную природу видимой флуоресценции полисиланов. Мы предполагаем, что при внедрении полимера в поры диаметром 2,8 нм за счет его взаимодействия с поверхностью поры мезопористого материала происходит ориентация полимерной цепи вдоль поверхности поры. О существовании ориентации полимерной цепи вблизи поверхности свидетельствуют данные работ [3,5,6,24]. В результате взаимодействия полимера с поверхностью поры может существенно измениться конформация полимерной цепи за счет изменения угла между Si–Si связями. Изменение структуры полимера, находящегося в ограниченном объеме, подтверждают и данные расчета [25]. Результаты расчета [16] также свидетельствуют об изменении угла между Si–Si связями вблизи дефектов типа сшивок в случае специально синтезированных полисиланов с разветвленными структурами. Известно, что положение электронных переходов полисиланов сильно зависит от конформации полимерной цепи. Изменение этой конформации может привести к возникновению дефектов в полимерной цепи, т.е. к появлению новых полос в спектре флуоресценции. В этом случае часть полимерной цепи вдали от поверхности будет давать узкую $\sigma^* - \sigma$ -полосу флуоресценции, а дефектная область полимера вблизи поверхности мезопористого материала — широкую полосу, что и наблюдается экспериментально. Таким образом, появление новых широких полос флуоресценции в спектрах композитов ПДГС и ПМФС можно связать с переходами из дефектных состояний, возникающих в полимерных цепях при изменении их конформации в ограниченном объеме. Это новый тип дефектов, который отличается от известных в литературе дефектов типа сшивок.

При возникновении таких дефектов может измениться симметрия окружения вблизи этих дефектов. В результате может разрешиться запрещенный по симметрии переход ${}^1Ag - {}^1Ag$, максимум которого, согласно расчету, соответствует 4,2 эВ [26]. Именно в этой области возникает новая полоса в спектре возбуждения ПДГС, внедренного в пору размером 2,8 нм, и только при регистрации широкой полосы флуоресценции, что подтверждает наше предположение о дефектной природе видимой флуоресценции в спектре композитов ПДГС/МСМ-41.

Наличие дефектов типа сшивок в полимерной цепи ПМФС приводит к изменению симметрии вблизи этих дефектов, поэтому переход ${}^1Ag - {}^1Ag$ уже разрешен в спектре поглощения пленки. Об этом свидетельствует появление полосы с максимумом 305 нм в спектре возбуждения пленки ПМФС при регистрации полосы флуоресценции 410 нм [12], хотя природа происхождения этой полосы авторами не определена. В связи с этим в спектре возбуждения композитов ПМФС/МСМ-41 при

регистрации полосы флуоресценции 410 нм не должна наблюдаться новая полоса по сравнению со спектром возбуждения пленки, что и согласуется с результатом эксперимента.

Дефектное происхождение новых полос в спектре флуоресценции композитов подтверждается существенным уменьшением интенсивности этих полос при увеличении температуры образцов от 5 до 150 К. В результате притяжения полимерных цепей к поверхности поры происходит их ориентация относительно поверхности. С повышением температуры его роль в ориентации молекулярных цепей уменьшается, возникают различно ориентированные конфигурации полимерной цепи, что приводит к изменению соотношения между разными конформациями полимерной цепи.

Предположение о природе видимой флуоресценции подтверждается также при исследовании спектров флуоресценции и возбуждения ПДГС при увеличении размеров пор до 5,8 нм. В этом случае количество макромолекул в поре увеличивается. Эти макромолекулы будут ориентированы не только вдоль поверхности пор мезопористого материала, но и относительно друг друга. Тогда взаимодействие полимера с поверхностью мезопористого материала будет ослабевать, а межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами будет усиливаться, что приведет к исчезновению полос в видимой области в спектре флуоресценции композитов и появлению новых коротковолновых и длиноволновых полос. Поскольку симметрия полимерной цепи ПДГС в поре диаметром 5,8 нм та же, что и в случае пленок, полоса возбуждения с максимумом 300 нм в спектре возбуждения композита ПМФС/МСМ-41 при регистрации широкой полосы не должна проявляться, что и наблюдается экспериментально. Весьма интересным и удивительным является тот факт, что мы не наблюдали широкую полосу флуоресценции в видимой области с максимумом 410 нм, которая наблюдалась в спектре флуоресценции пленки и композита ПМФС/МСМ-41. Вместо этого появляется новая узкая интенсивная полоса с $\lambda_{\max} = 372$ нм. Существенное сужение полосы видимой флуоресценции (примерно в 7 раз) впервые наблюдается для данного класса полимеров. В полимерной цепи макромолекулы имеет набор дефектов типа сшивок с разными конфигурациями. Возможно, что в результате ориентации полимерных цепей относительно друг друга часть конфигураций уже не будет проявляться. Для детального объяснения этого явления необходимы дальнейшие исследования. Эффективность миграции энергии возбуждения в ориентированных таким образом системах должна существенно увеличиваться, о чем свидетельствует независимость интенсивности полос флуоресценции от температуры в спектрах флуоресценции композитов с диаметром пор 5,8 нм.

Заключение

Исследованы изменения в спектрах флуоресценции и возбуждения кремний-органических полимеров ПДГС и ПМФС при переходе от пленок к наноструктурам, возникающие при внедрении полимеров в мезопористые материалы с диаметром пор 2,8 и 5,8 нм. Показано, что существенная зависимость спектров от диаметра пор связана с конкуренцией величин взаимодействия полимеров с поверхностью пор и взаимодействия между полимерными цепями.

Предполагается, что при уменьшении диаметра пор до 2,8 нм увеличивается взаимодействие полимеров с поверхностью. Это приводит к изменению конформации полимерной цепи вблизи поверхности пор и к возникновению дефектов, что проявляется в появлении новых полос флуоресценции в видимой области, а также новой полосы в спектре возбуждения в случае ПДГС. Исчезновение видимой флуоресценции в спектрах композитов с диаметром пор 5,8 нм, когда взаимодействие между полимерными цепями превосходит взаимодействие полимера с поверхностью, подтверждает ее дефектную природу. Следует отметить существенное сужение полосы видимой флуоресценции с максимумом 410 нм для композитов ПМФС/СБА-15, т.е. появление новой интенсивной полосы с максимумом 372 нм. Это явление впервые наблюдалось для полисиланов и для его объяснения необходимы дальнейшие исследования.

Авторы признательны В.П. Воробьеву и В.М. Мельнику за помощь в исследовании спектров флуоресценции.

1. K. Ebihara, S. Matsushita, S. Koshihara, F. Minami, T. Miyazawa, H. Obata, and M. Kira, *J. Lumin.* **72-74**, 43 (1997).
2. S. Hoshino, K. Furukawa, K. Ebata, J. Brey, and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **88**, 3408 (2000).
3. C.-G. Wu and T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier, Amsterdam* **84**, 2269 (1994).
4. F. Marlow, K. Hoffmann, W. Hill, J. Kornatovski, and J. Caro, *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier, Amsterdam* **84**, 2277 (1994).
5. G. Telbiz, O. Shvets, G. Korzhak, M. Brodyn, S. Shevel, and V. Vozny, *Functional Materials* **5**, 367 (1998).
6. J. Wu, A.F. Gross, and S.H. Tolbert, *J. Phys. Chem.* **103**, 2374 (1999).
7. N. Ostapenko, G. Telbiz, V. Ilyin, S. Suto, and H. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 456 (2004).
8. A.H. Suzuki, H. Meyer, S. Hoshino, and D. Haarer, *J. Appl. Phys.* **78**, 2684 (1995).
9. A. Fuyii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohwori, and H. Yochino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1365 (1995).
10. R.D. Miller and J. Michl, *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).
11. O. Ito, M. Terajima, T. Azumi, N. Matsumoto, K. Takeda, and M. Fujino, *Macromolecules* **22**, 1718 (1989).
12. M. Fujiki, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 177 (1992).

13. W.I. Wilson and T.W. Weidman, *J. Phys. Chem.* **95**, 4568 (1991).
14. Y. Kanemitsu and K. Suzuki, *Phys. Rev.* **51**, 13103 (1995).
15. S. Toyoda and M. Fujiki, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 38 (1998).
16. A. Watanabe, M. Nanyo, T. Sunaga, and A. Sekiguchi, *J. Phys. Chem.* **A105**, 6436 (2001).
17. A. Watanabe, T. Sato, and M. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6457 (2001).
18. S. Toyoda and M. Fujiki, *Macromolecules* **34**, 2630 (2001).
19. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
20. D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky, *Science* **279**, 548 (1998).
21. S. Suto, M. Shimizu, T. Goto, A. Watanabe, and M. Matsuda, *J. Lumin.* **76–77**, 486 (1998).
22. M. Shimizu, S. Suto, T. Goto, A. Watanabe, and M. Matsuda, *Phys. Rev.* **63**, 073403 (2001).
23. A. Tilgner, H.P. Trommsdorft, J.M. Zeigler, and R.M. Hochstrasser, *J. Inorganic Organometallic Polymers* **1**, 3, 343 (1991).
24. J.N. Israelashvili and S.J. Kott, *J. Chem. Phys.* **88**, 7162 (1988).
25. S.K. Kumar, V. Vacatello, and D.V. Yoon, *J. Chem. Phys.* **89**, 5206 (1988).
26. R.G. Kepler and Z.G. Soos, *Phys. Rev.* **43**, 11908 (1991).

Size effect in fluorescence spectra of polysilanes incorporated in mesoporous silica

N. Ostapenko, N. Kotova, G. Telbiz,
S. Suto, and A. Watanabe

The fluorescence and excitation spectra ($T = 5–150$ K) of silicon-organic photoconductors (PDHS) and (PMPS) embedded into mesoporous materials MSM-41 and SBA-15 with pore diameters of 2,8 and 5,8 nm, respectively, have been investigated. It is shown that the spectra of the nanostructured polymers depend on pore diameters and differ essentially from those of the bulk film. New fluorescence bands of 410 and 460 nm maxima were observed for the first time in the visible region of the spectra of PDNS and PMPS, respectively, embedded into the pores of 2.8 nm. The new fluorescence bands are supposed to be connected with the defect states formed due to the essential change of the conformation of the polymer chains near the pore surface. The change in the polymer chains symmetry near such defects gives rise to a new band in the excitation spectrum of PDHS at 300 nm. The defect nature of the new fluorescence bands is confirmed by the temperature investigations and the disappearance of these bands with an increase of the pore diameters up to 5.8 nm.