

卤素掺杂聚甲基苯基硅烷的电子结构的理论研究

叶素玉 彭亮 宋柯晟 顾凤龙*

(华南师范大学 环境理论化学省部共建教育部重点实验室 广州 510006)

摘要 采用密度泛函理论(DFT)研究卤素(F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl)掺杂聚甲基苯基硅烷(PMPSi)的电子结构. 在BH&HLYP/6-31G*水平上优化 PMPSi, 交错构象为最稳定构象. 在此构象上优化卤素掺杂 PMPSi 并比较结构变化, 进一步探讨复合物的前线轨道能量、吸收光谱等性质. 结果表明, 最高占据轨道(HOMO)的能量几乎保持不变, 而最低空轨道(LUMO)的能量降低, 能隙按 $Cl_2 > F_2 > ICl > Br_2 > I_2$ 顺序减小. 以致电子由 $HOMO-1 \rightarrow LUMO$ 跃迁, 使复合物在吸收光谱中发生红移, 在可见光区有较强的吸收峰. 自然键轨道(NBO)理论分析表明电荷从主链向卤素转移. 所有复合物经基组叠加误差(BSSE)校正后的相互作用能为 $-0.61 \sim -3.20$ kcal/mol, 且掺杂剂的极性越大, 复合物的相互作用能越大. 并讨论掺杂剂位置对复合物的能隙和相互作用能的影响. 该研究为 PMPSi 的相关研究提供理论线索和依据.

关键词 聚甲基苯基硅烷; 掺杂效应; 能隙; 吸收光谱; 电荷转移

Halogen Doping Effect on Electronic Structure of Poly(methylphenyl)silane: a Theoretical Study

Ye, Suyu Peng, Liang Song, Kesheng Gu, Fenglong*

(Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, South China Normal University, Guangzhou 510006)

Abstract In order to well understand the halogen (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl) doping effect on electronic structure of poly(methylphenyl)silane (PMPSi), a theoretical investigation on halogen doped models has been performed using density functional theory (DFT). The optimized structures of PMPSi are obtained at the BH&HLYP/6-31G* level, and the stagger conformation is the most stable conformation among three isomers. Halogen doped PMPSi were optimized at the BH&HLYP level based on the stagger conformation, and the changes of geometry parameters are compared for PMPSi and halogen doped PMPSi. Furthermore, frontier molecular orbital energies and electronic absorption spectra of halogen doped PMPSi are investigated. The results show that energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) almost keeps the same when PMPSi is doped by halogen, but energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) becomes lower, the energy gap is therefore decreased according to the order $Cl_2 > F_2 > ICl > Br_2 > I_2$. When PMPSi is doped by halogen, electron transition is assigned to the $HOMO-1 \rightarrow LUMO$, it leads to red shift of the absorption spectrum of complex, and presents relative strong absorption peak in visible region. Natural bond orbital (NBO) analyses were performed to study the charge distribution of halogen doped PMPSi, it is found that charge transfer from backbone to halogen in the complex. The interaction energies of all the complexes which were corrected for basis set superposition error (BSSE) are from -0.61 to -3.20 kcal/mol. The result what arouse most interest is, the higher polarity of dopant, the larger interaction energy of complex. In addition, the influence of position of dopant on energy gaps and interaction energies of all complexes is discussed in our present work. This study is expected to provide theoretical clues and foundation for future research on improving the photoelectric property of PMPSi.

Keywords poly(methylphenyl)silane; doping effect; energy gap; absorption spectrum; charge transfer

1 引言

聚硅烷中硅原子存在 3d 空轨道, Si—Si 形成的 σ 电子易发生离域形成大共轭体系, 这种 σ 共轭赋予聚硅烷特殊的性质, 使得聚硅烷的能隙在 3~4 eV, 显示出半导体行为. 近年来, 聚硅烷因其独特的半导体性质、光电性质而备受化学家们关注^[1,2]. 聚硅烷已被广泛应用

于有机发光二极管, 空穴及电荷传输材料, 一维半导体材料, 光致抗蚀材料, 高密度光数据存储材料, 非线性光学材料等^[3~5]. 因此, 聚硅烷的光电性能是当前热门的研究领域之一.

早在 1981 年, West^[6]课题组首次合成了可溶解的硅烷聚合物, 并发现聚硅烷有独特的光电性能, 自此有机硅的研究引起了科学家们的广泛关注. 1989 年, Miller 和

* E-mail: gu@scnu.edu.cn

Received November 3, 2012; published December 20, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21073067) and Guangdong Province Universities and Colleges Pearl River Scholar Funded Scheme (2011).

项目受国家自然科学基金(No. 21073067)和广东省高校珠江学者(2011)资助.

Michl^[7]详细地研究了聚硅烷的合成、结构和性质,进一步认识了聚硅烷的特性. 随后,又合成了以不同烷基或芳基为侧链的聚硅烷,一系列的研究表明,芳基聚硅烷的光电性能优于烷基取代的聚硅烷^[8~10].

近年来,国内外众多研究者采用量子化学方法来研究聚硅烷的特性,希望从微观角度解释聚硅烷的电子结构和性质,进而提出合成光电性能更好的功能材料的方法,真正意义上指导实验. Zhang 等^[11,12]在理论上研究了电荷掺杂、杂原子取代的聚硅烷的电子结构,发现使硅烷形成空穴或自由电子能明显地降低能隙值. Takeda 等^[13~18]对不同的侧基取代的聚硅烷的电子结构、激发光谱、非线性光学性质等也进行了系统的研究,其中,引入共轭基团是降低体系能隙的关键,如 Tachikawa 等^[19,20]在甲基硅烷的侧基上引入苯基变成聚甲基苯基硅烷; Shang 课题组^[21]在主链上引入 π 共轭链节,形成 σ - π 共聚物. 这些理论研究不仅证实了实验上提出的提高硅材料性能的思想,也为实验提供了理论指导.

1998 年, Fukushima 课题组^[22]从实验中发现聚硅烷掺杂氧化剂(I_2 , $FeCl_3$)后体系的能隙降低,导电性显著提高. 但是,关于氧化剂掺杂前后结构与性质的比较,在理论上尚未见报道. 本论文采用密度泛函理论,以卤素作为掺杂剂,聚甲基苯基硅烷为主链,研究卤素掺杂聚甲基苯基硅烷的电子结构. 首先,比较聚合物构象以及掺杂前后结构的变化;其次,分析卤素掺杂聚硅烷的电子结构,如前线轨道、吸收光谱、电荷分布等.

2 计算方法

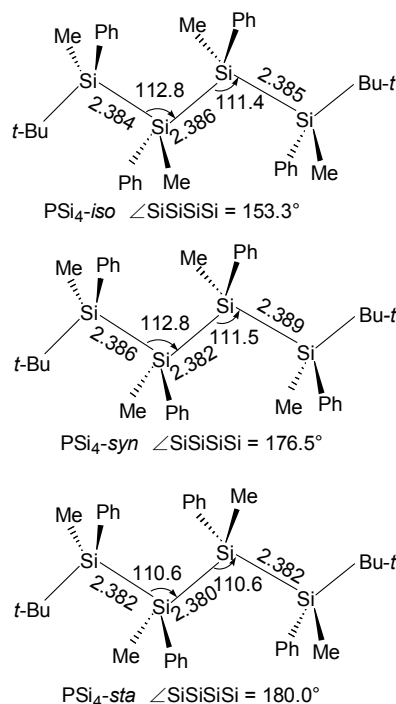
结构优化与性质计算均采用密度泛函理论(DFT)^[23]. 用不同的泛函和基组测试聚二甲基硅烷(PDMSi),结构参数列于表 1,综合考虑了键长和键角,在 BH&HLYP/6-31G*水平上的结果与已研究的理论值(2.353 Å)^[24]相近,也与实验值^[25]较吻合,因此,选取 BH&HLYP/6-31G*作为结构优化的方法和基组. 根据不对称取代基的排布,全反式骨架的聚甲基苯基硅烷有三种构象:等规构象、间规构象和无规构象. 因无规构象不存在固定的构型,无法进行分子模拟,通过研究,发现相邻 Si 单元的相同取代基按 S-I-S-I (S = syndiotactic, I = isotactic)排列,从轴向方向看与无规构象相同,因此,定义这种有规律的构象为交错构象. 聚合度 $n=4$ 的 PMPSi 的等规异构、间规异构和交错异构的结构图如图式 1 所示,分别命名为 PSi_4 -iso (polysilane-isotactic), PSi_4 -syn (polysilane-syndiotactic), PSi_4 -sta (polysilane-stagger). 所有硅链以叔丁基为端基.

在优化结构的基础上,在 B3LYP/6-31G*水平上分析前线分子轨道. 使用 TD-B3LYP/6-31G*方法计算激发能^[26~28]. B3LYP/6-31G*进行 NBO^[29,30]布居分析. 在计算复合物的相互作用能时,采用 Boys-Bernardi^[31]提出的 CP (counterpoise procedure)法进行 BSSE(basis set

表 1 PDMSi ($n=3$)的优化结构参数

Table 1 Selected optimized structure parameters of PDMSi ($n=3$)

Method	Basis sets	PDMSi	
		Si—Si/Å	Si—Si—Si/(°)
Exp ^[25]		2.325	118.0
BH&HLYP	6-31G*	2.359	113.8
	6-31+G	2.405	113.5
	6-31+G*	2.377	114.1
	6-311G*	2.378	113.9
	6-311+G*	2.378	114.0
	6-311+G**	2.380	113.1
BLYP	6-31G*	2.393	113.8
B3LYP	6-31G*	2.374	113.7
BH&H	6-31G*	2.328	108.1
PBEPBE	6-31G*	2.361	111.3
X3LYP	6-31G*	2.372	112.8
B3PW91	6-31G*	2.368	114.4



图式 1 BH&HLYP/6-31G*水平上的 PMPSi ($n=4$)三种异构体的几何结构

Scheme 1 Optimized geometries of three isomers of PMPSi ($n=4$) obtained by the BH&HLYP/6-31G*

superposition error)校正,并根据公式计算 BSSE 校正后的相互作用能 ΔE^{CP} ,计算表达式如下^[32]:

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}(AB) - [E_{Aeq}(A) + E_{Beq}(B)] + E_{BSSE} \quad (1)$$

其中, $E_{AB}(AB)$ 是复合物的总能量; $E_{Aeq}(A)$ 是单体 A 的能量; $E_{Beq}(B)$ 是单体 B 的能量; E_{BSSE} 是基组叠加误差产生的能量.

F, Cl 和 Br 采用 6-311G*基组^[33,34], I 考虑相对论效应,采用赝势基组(1an12dzdp)^[35~37],所有计算都是利用

Gaussian 09 程序包^[38]在 Linux cluster 系统上进行的。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

BH&HLYP/6-31G*水平上优化三种异构体的几何结构见图式 1。计算得到的 $\text{PSi}_4\text{-sta}$ 的 Si—Si 平均键长是 2.380 Å, 比 $\text{PSi}_4\text{-iso}$ 和 $\text{PSi}_4\text{-syn}$ 的 Si—Si 平均键长短, 两者之间的误差分别是 0.005 Å, 0.006 Å。对于三种异构体, $\text{PSi}_4\text{-iso}$ 和 $\text{PSi}_4\text{-sta}$ 的 Si—Si—Si 平均键角几乎相等, 分别为 110.9°, 110.6°, 而 $\text{PSi}_4\text{-syn}$ 的 Si—Si—Si 平均键角为最大值, 即 112.2°。三种异构体的 Si-Si-Si-Si 二面角分别为 153.3°, 176.5°和 180.0°, $\text{PSi}_4\text{-iso}$ 偏离硅骨架全反式结构的程度最大, $\text{PSi}_4\text{-syn}$ 次之, 而 $\text{PSi}_4\text{-sta}$ 依然保持 180°平面结构。主要是因为 $\text{PSi}_4\text{-sta}$ 是每隔三个硅单元出现相同方向的相同取代基, 而 $\text{PSi}_4\text{-iso}$ 和 $\text{PSi}_4\text{-syn}$ 都是每隔一个硅单元就出现相同方向的相同取代基, $\text{PSi}_4\text{-sta}$ 的空间位阻最小, 偏离程度最小, 稳定性最高。为了进一步验证 PSi-sta 是最稳定的构象, 把三种构象不同聚合度的单点能进行比较, 如表 2 所示, 在 n 相同时, PSi-sta 的能量都是最低的, 说明 PSi-sta 是最稳定的构象。所以, 本课题下面关于聚甲基苯基硅烷性质的计算采用 PSi-sta 构象。

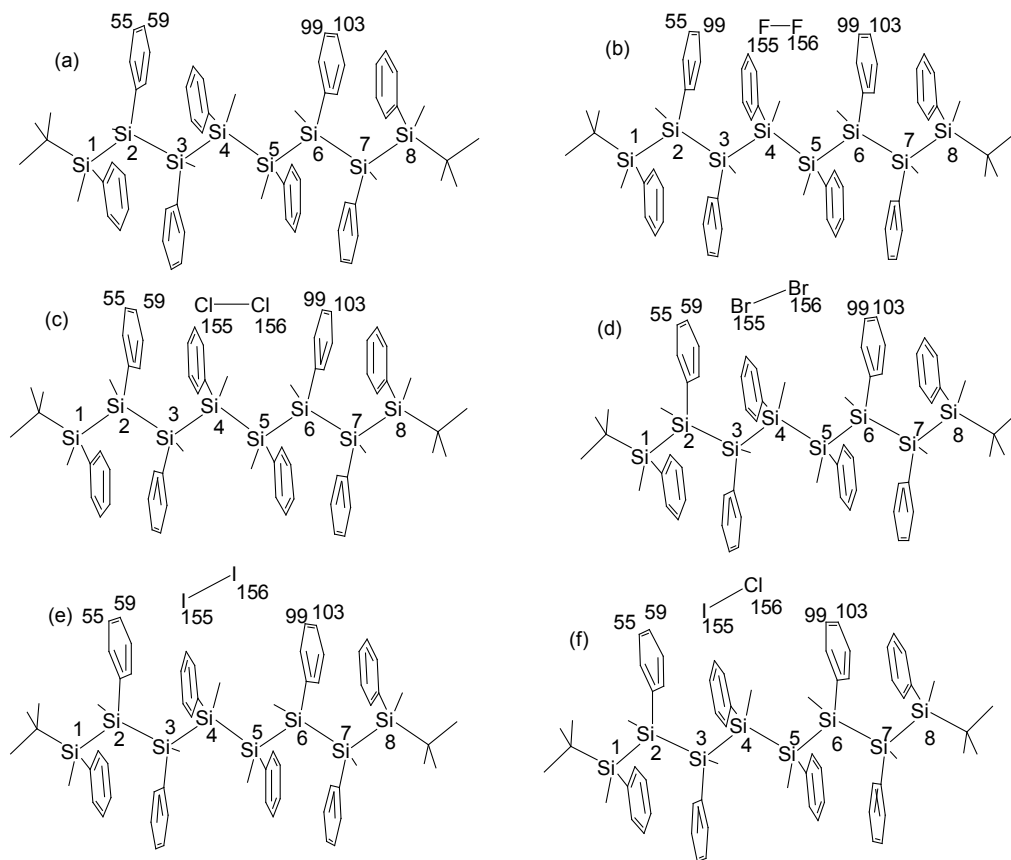
表 2 BH&HLYP/6-31G*水平上比较三种异构体的总能量

Table 2 Comparing total energies of three isomers at the BH&HLYP/6-31G* level

n	$E_{\text{sta}}/\text{a.u.}$	$\Delta E_{\text{sta}}^a/\text{a.u.}$	$E_{\text{iso}} - E_{\text{sta}} / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{syn}} - E_{\text{sta}} / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
4	-2559.060	—	1.192	3.566
5	-3119.955	-560.896	2.003	3.383
6	-3680.850	-560.895	3.904	1.567
7	-4241.746	-560.896	4.326	3.605
8	-4802.640	-560.895	4.665	4.854
9	-5363.536	-560.896	4.604	3.792
10	-5924.431	-560.895	5.710	3.189

^a $\Delta E_{\text{sta}} = E_n - E_{n-1}$.

在 PSi-sta 基础上研究聚硅烷的低聚物, 首先需要寻找合适的聚合度 n 来进行理论研究。由表 2 可知, PSi-sta 构象的 $\Delta E(E_n - E_{n-1})$ 随着 n 的增大, 呈现波动曲线, 但是, ΔE 只在 -560.895 ~ -560.896 kcal/mol 范围内变化, 相差较小。考虑到计算资源, 接下来的计算重点研究聚合度 $n=8$ 的结构, 命名为 $\text{PSi}_8\text{-sta}$ 。卤素掺杂 $\text{PSi}_8\text{-sta}$ 的结构列于图式 2, F_2 , Cl_2 的原子半径较小, 掺杂时 F_2 , Cl_2 完全嵌入到侧链的两个苯环之间, 随着原子半径增大, Br_2 , I_2 和 ICl 都出现了一端翘起的现象。比较了各个结构的几何参数的变化, 如图 1 所示, 2 号硅原子



图式 2 $\text{PSi}_8\text{-sta}$ (a), $\text{F}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (b), $\text{Cl}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (c), $\text{Br}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (d), $\text{I}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (e) 和 $\text{ICl}@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (f) 的优化结构

Scheme 2 Optimized geometries of $\text{PSi}_8\text{-sta}$ (a), $\text{F}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (b), $\text{Cl}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (c), $\text{Br}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (d), $\text{I}_2@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (e) and $\text{ICl}@ \text{PSi}_8\text{-sta}$ (f)

对应的是键长 Si(1)—Si(2) 或键角 Si(1)—Si(2)—Si(3), 以此类推. 从图 1(a) 可知, 卤素掺杂后, 相应的 Si—Si 键长呈现相同的变化趋势, 如键长 Si(2)—Si(3) 和 Si(5)—Si(6) 都有增长的现象, 且 Cl₂ 和 Br₂ 掺杂对键长增长的程度影响较大. 键长 Si(3)—Si(4) 都呈现出减短的趋势, 分析表明, 卤素掺杂后, Si—Si 键长最大的变化也只是增加了 0.005 Å, 变化较小. 图 1(b) 是 Si—Si—Si 键角的变化情况. 主链两端的 Si—Si—Si 键角几乎保持不变, 因卤素掺杂在 Si(2) 和 Si(6) 的苯基之间, 所以, 主链中间的 Si—Si—Si 键角有不同程度的变化, 特别是 Br₂@PSi₈-sta 的 Si(3)—Si(4)—Si(5) 键角, 与 PSi₈-sta 相比, 增大了 2°. 从总体看, 卤素掺杂聚甲基苯基硅烷对主链结构的影响较小, 主链依然保持全反式骨架.

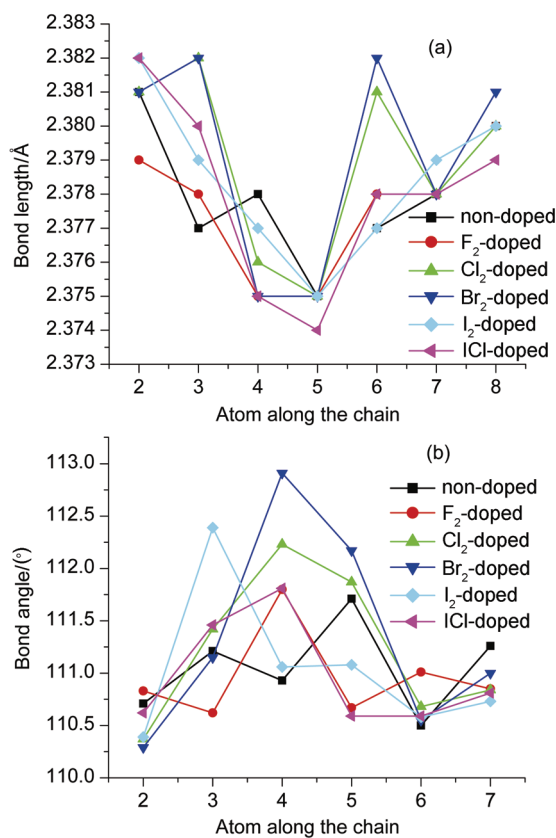


图 1 PSi₈-sta 和 X@PSi₈-sta (X=F₂, Cl₂, Br₂, I₂, ICl) 的几何结构参数 (a) 键长(Å), (b) 键角(°)
Figure 1 Optimized geometrical parameters of PSi₈-sta and X@PSi₈-sta (X=F₂, Cl₂, Br₂, I₂, ICl). (a) Bond length (Å), (b) Bond angle (°)

3.2 前线轨道分析

要理解卤素掺杂 PMPSi 的掺杂效应, 需要研究掺杂聚合物的电子结构. 前线分子轨道及其能隙(E_g)是电子结构中重要组成部分, 也是决定聚合物物理化学性质的主要因素之一. 目前已有课题组用 DFT 方法来估计体系的能隙^[39], 聚硅烷低聚物的能隙可用最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能量差表示. 为了对无掺杂和掺杂体系的能隙有系统认识, 计算了聚合度 $n=5\sim 8$ 和 10 的 E_g . 如图 2 所示, 需要说明的是, 图

中显示的无掺杂体系的能隙是在真实值的基础上减去 3 eV, 其他体系的能隙都是真实值. 随着 n 值的增大, E_g 逐渐减小, 如 PSi₈-sta 的 E_g 从 5.04 eV 变化到 4.67 eV. 不同掺杂剂对 E_g 有不同程度的影响. F₂ 的电负性较大, 得电子能力较强, 所以 F₂@PSi₈-sta 的 E_g 略小于 Cl₂@PSi₈-sta, 但是, 两者的 E_g 非常接近, 在 1.90~2.30 eV 之间. 随着卤素原子半径增大, E_g 越小, 掺杂效应越明显. 如 Br₂ 的半径比 Cl₂ 大, Br₂@PSi₈-sta 的 E_g 小于 Cl₂@PSi₈-sta 的 E_g ; I₂ 的半径最大, 除 $n=6$ 外, I₂@PSi₈-sta 的 E_g 是所有掺杂复合物中最小的, 且 $n=10$ 时, E_g 减小至 1.59 eV. F₂, Cl₂, Br₂ 和 I₂ 都是非极性分子, ICl 是极性分子, 研究发现, 掺杂剂的极性不能减小体系的 E_g , 如图 2 所示, ICl@PSi₈-sta 的 E_g 在 Cl₂@PSi₈-sta 和 I₂@PSi₈-sta 之间, 因为 ICl 的半径在 Cl₂ 和 I₂ 之间. 由此可知, 掺杂剂的半径间接影响了复合物的能隙.

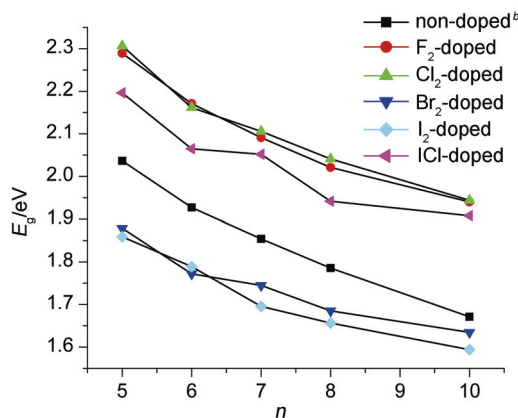


图 2 PSi₈-sta 和 X@PSi₈-sta (X=F₂, Cl₂, Br₂, I₂, ICl) 的能隙(eV)
Figure 2 The energy gaps of PSi₈-sta and X@PSi₈-sta (X=F₂, Cl₂, Br₂, I₂, ICl) (eV)
^b The result of non-doped=(true value-3) eV

前线分子轨道图能进一步分析影响能隙减小的因素. 讨论了 $n=8$ 时各种结构的前线分子轨道, 见图 3. 无掺杂硅链和卤素掺杂硅链的 HOMO-1 和 HOMO 非常相似, 主要是由 Si 原子之间的 3p 轨道组成的 σ 轨道. 而无掺杂硅链与卤素掺杂硅链之间的 LUMO 图存在较大的差异. 关于无掺杂硅链, LUMO 主要是由 Si 原子的 3p 轨道和苯环的 π^* 轨道组成的 $p-\pi^*$ 轨道(注: 随着 n 的增大, LUMO 主要是 Si—Si 的 σ^* 类型). 所有卤素掺杂硅链的 LUMO 都是 σ^* 轨道类型, 主要是由卤素价层的 p 轨道贡献的. 从轨道图可知, 卤素掺杂后, LUMO 的电荷从主链向卤素转移, LUMO 的能量发生降低, 从而使能隙减小.

3.3 激发能计算

TD-B3LYP 方法计算获得无掺杂硅链和卤素掺杂硅链的第一单重激发态, 谐振子强度 f , 激发能和对应的吸收波长列于表 3, 表中列出的是计算结果范围内最大 f 值对应的结果. 从表 3 可知, 无掺杂硅链 PSi₈-sta 在 292 nm 处有最大的吸收, 跃迁能是 4.25 eV, 振荡强度达到

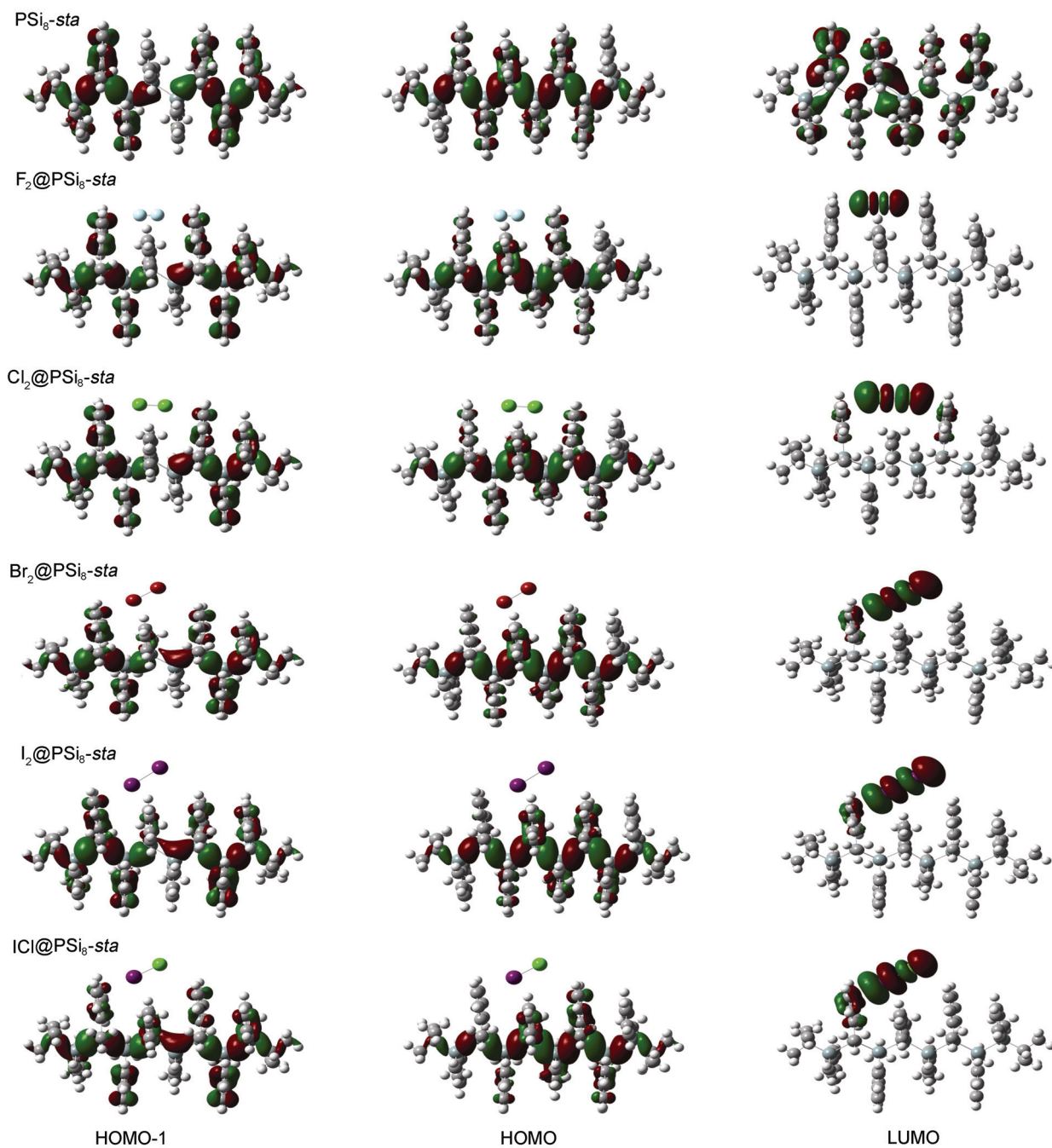


图3 $\text{PSi}_8\text{-sta}$ 和 $\text{X@PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{X}=\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$) 前线分子轨道图

Figure 3 Frontier molecular orbital contour plots of $\text{PSi}_8\text{-sta}$ and $\text{X@PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{X}=\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$)

表3 $\text{PSi}_8\text{-sta}$ 和 $\text{X@PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{X}=\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$) 的第一单重激发态 ($f=\text{maximum value}$)

Table 3 The first singlet excitations with maximum f of $\text{PSi}_8\text{-sta}$ and $\text{X@PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{X}=\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$)

Structures	State	Electron transition	f	Excitation energy/eV	Wavelength/nm
$\text{PSi}_8\text{-sta}$	S_1	HOMO→LUMO (80.4%)	0.54	4.25	292
$\text{F}_2\text{@PSi}_8\text{-sta}$	S_2	HOMO-1→LUMO (70.0%)	0.02	2.18	570
$\text{Cl}_2\text{@PSi}_8\text{-sta}$	S_2	HOMO-1→LUMO (70.1%)	0.04	2.23	557
$\text{Br}_2\text{@PSi}_8\text{-sta}$	S_2	HOMO-1→LUMO (70.2%)	0.02	1.95	637
$\text{I}_2\text{@PSi}_8\text{-sta}$	S_2	HOMO-1→LUMO (70.2%)	0.02	1.93	641
$\text{ICl@PSi}_8\text{-sta}$	S_2	HOMO-1→LUMO (70.0%)	0.02	2.21	560

0.54, 最大吸收来源于 S_1 态, 主要是 HOMO $\rightarrow$ LUMO 的跃迁, 其贡献率达到 80.4%, 主要特点是电荷由主链向侧链转移. 卤素掺杂后, 激发能减小, 吸收波长红移. 激发能按 $\text{Cl}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$, $\text{ICl}@\text{PSi}_8\text{-sta}$, $\text{F}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$, $\text{Br}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$, $\text{I}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 依次减小, 依次是 2.23, 2.21, 2.18, 1.95, 1.93 eV. 值得关注的是, 虽然激发能按上面的顺序逐渐减小, 但是 f 并没有同等程度减小, 除了 $\text{Cl}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 的 f 等于 0.04 外, 其他的卤素掺杂复合物的 f 都为 0.02. 所有掺杂复合物的单重激发态跃迁都属于 S_2 态, 主要是 HOMO $-1\rightarrow$ LUMO 的跃迁, 贡献率均约为 70%, 此类跃迁特点是电荷从主链向卤素分子转移. 比较 E_g 和激发能的变化趋势可知, $\text{F}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 的激发能比 $\text{ICl}@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 小, 这与 E_g 的顺序相反, 因为 E_g 指的是 HOMO 与 LUMO 的能量差, 而激发能是电子由 HOMO -1 跃迁到 LUMO 产生的, 从而引起两者略有不同. 从表 3 可以得出结论: 卤素掺杂使复合物的激发能减小, 在 550~640 nm 可见光区有较强的吸收峰, 尤其是 $\text{I}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$, 最大吸收波长达到了 641 nm.

3.4 NBO 计算及稳定性分析

从前线轨道和激发能的计算结果可以证实卤素的掺杂效应能降低 PMPSi 的能隙. NBO 计算可以从电荷分布角度分析主链和卤素之间的电荷转移情况. NBO 计算的结果表明, 卤素掺杂后, 硅链片段带正电荷, 卤素片段带负电荷, 是因为主链的电荷转移到卤素上. 主链向 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 和 ICl 转移的电荷依次是 0.022, 0.054, 0.054, 0.055 和 0.080. F_2 的电负性很大, 但是 F_2 得到电子后不易发生转移, 所以, 主链向 F_2 转移的电荷是最少的. Cl_2 , Br_2 , I_2 得电子的能力较弱, 但容易发生电荷转移, 所以主链向 Cl_2 , Br_2 , I_2 转移的电荷几乎相等. 主链向 ICl 转移的电荷最多, 说明极性掺杂剂有助于电荷转移. NBO 结果中的二级微扰稳定化能($E_{ij}^{(2)}$)可以解释单体间的相互作用强度的大小, 电子供体(donor)轨道 i 与受体(acceptor)轨道 j 之间的 $E_{ij}^{(2)}$ 越大^[40], 表明 i 与 j 的相互作用越强, 即 i 提供电子给 j 的倾向越大. 在复合物 $\text{F}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 和 $\text{Cl}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 中, 有两种相互作用, 其中 C(55)—C(59)成键轨道作为电子供体, F(155)—F(156) (或 Cl(155)—Cl(156))反键轨道作为电子受体; 另一种相互作用是 C(99)—C(103)成键轨道提供电子给 F(155)—

F(156) (或 Cl(155)—Cl(156))反键轨道. 说明卤素与两边的苯环都有作用, 而且两种相互作用对应的 $E_{ij}^{(2)}$ 相近, 如 BD(2)C(55)—C(59) $\rightarrow$ BD*(1)F(155)—F(156)的 $E_{ij}^{(2)}$ 是 1.16 kcal/mol, BD(2)C(99)—C(103) $\rightarrow$ BD*(1)F(155)—F(156)的 $E_{ij}^{(2)}$ 是 1.03 kcal/mol; BD(2)C(55)—C(59) $\rightarrow$ BD*(1)Cl(155)—Cl(156)的 $E_{ij}^{(2)}$ 是 1.20 kcal/mol, BD(2)C(99)—C(103) $\rightarrow$ BD*(1)Cl(155)—Cl(156)的 $E_{ij}^{(2)}$ 是 2.06 kcal/mol. 以上数据显示, 硅链中的苯环提供电子给 Cl_2 的倾向大于 F_2 . 分析复合物 $\text{Br}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 和 $\text{I}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$, 发现只存在一种主要的相互作用, 电子都是从 C(55)—C(59)成键轨道转移到 Br(155)—Br(156) (或 I(155)—I(156))反键轨道, BD(2)C(55)—C(59) $\rightarrow$ BD*(1)Br(155)—Br(156)的 $E_{ij}^{(2)}$ 是 4.63 kcal/mol, BD(2)C(55)—C(59) $\rightarrow$ BD*(1)I(155)—I(156)的 $E_{ij}^{(2)}$ 是 4.67 kcal/mol. 在复合物 $\text{ICl}@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 中, 主要相互作用是 BD(2)C(55)—C(59) $\rightarrow$ BD*(1)I(155)—Cl(156), 对应的 $E_{ij}^{(2)}$ 达到了 7.15 kcal/mol, 这也是 NBO 计算结果中最大的 $E_{ij}^{(2)}$, 说明了 ICl 可以增强复合物的稳定性. NBO 研究表明, 硅链与卤素相互作用时, 苯基扮演着至关重要的角色, 且二级微扰稳定化能变化的顺序与转移电荷量的顺序相一致.

表 4 列出了各种复合物的 BSSE、BSSE 校正后相互作用能 ΔE^{CP} . 从表 4 可知, BSSE 会影响计算结果的可靠性, 特别是 $\text{F}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$, BSSE 校正后的相互作用能小了 2.03 kcal/mol. 所以, 在计算复合物的相互作用能时进行 BSSE 校正是十分有必要的. $n=8$ 时, 经 BSSE 校正后相互作用能的顺序为 $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2 < \text{ICl}$. ΔE^{CP} 依次是 -0.17, -0.61, -1.31, -1.37, -3.20 kcal/mol. 可以看出, F_2 与硅链的相互作用是较小的, 硅链分别与 Br_2 和 I_2 的相互作用几乎是相等的, $\text{ICl}@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 复合物相互作用能最大, 稳定性最高. 结果表明相互作用能的顺序与二级微扰稳定化能的顺序基本一致.

3.5 位置效应

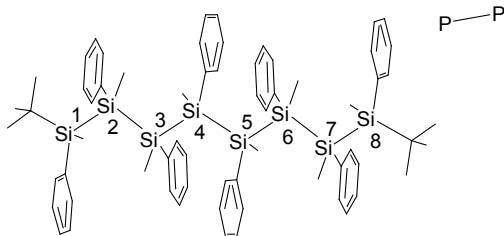
前面只讨论了卤素掺杂在主链中间位置的情况, 为了比较不同掺杂位置的复合物的性质, 本文还研究卤素与 $\text{PSi}_8\text{-sta}$ 构型中 Si(8)上的苯环的相互作用, 命名为 $\text{S-P}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{P}_2=\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$), 结构如图式 3 所示. 主要比较了两种典型掺杂位置的能隙和相互作用

表 4 所有复合物的 NBO 计算和相互作用能的结果

Table 4 Results of NBO calculation and interaction energy for all complexes

Complexes	Electron donor orbitals (i)	Electron acceptor orbitals (j)	$E_{ij}^{(2)}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	BSSE/ $(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E^{\text{CP}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{F}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	BD(2)C(55)—C(59)	BD*(1)F(155)—F(156)	1.16	2.03	-0.17
	BD(2)C(99)—C(103)	BD*(1)F(155)—F(156)	1.03		
$\text{Cl}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	BD(2)C(55)—C(59)	BD*(1)Cl(155)—Cl(156)	1.20	1.85	-0.61
	BD(2)C(99)—C(103)	BD*(1)Cl(155)—Cl(156)	2.06		
$\text{Br}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	BD(2)C(55)—C(59)	BD*(1)Br(155)—Br(156)	4.63	1.05	-1.31
$\text{I}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	BD(2)C(55)—C(59)	BD*(1)I(155)—I(156)	4.67	1.72	-1.37
$\text{ICl}@\text{PSi}_8\text{-sta}$	BD(2)C(55)—C(59)	BD*(1)I(155)—Cl(156)	7.15	1.83	-3.20

能. 从表 5 可知, 当卤素掺杂在主链边上时, HOMO 的能量几乎不发生改变, 而 LUMO 能量却发生了不同程度的改变, 这可以从电荷转移的情况加以解释. 比较两种掺杂位置可知, 边上掺杂转移的电荷比中间掺杂的少. 对于同一复合物, 电荷转移越少, 表示前线轨道之间的相互作用越小, 前线轨道能量差越大. 所以, 除 Cl_2 外, 其他卤素在边上掺杂的能隙比在中间掺杂的能隙大. $\text{S-Cl}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ 出现反常现象, 可能是因为位阻效应带来的误差引起的. 正因为卤素掺杂在主链中间时有不同程度的位阻效应, 使两种掺杂位置的能隙变化顺序略有不同. 位阻效应同样用来解释表 5 中的相互作用能比前面讨论的对应复合物的相互作用能大的情况. 且 ΔE^{CP} 的顺序与前面讨论保持一致, 即 $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2 < \text{ICl}$. 由此可知, 卤素掺杂位置影响着复合物的能隙和相互作用能, 但比较发现, 位置效应影响不是很明显.



图式 3 $\text{S-P}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{P}_2 = \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$) 的优化结构

Scheme 3 Optimized geometries of $\text{S-P}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{P}_2 = \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$)

表 5 $\text{S-P}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{P}_2 = \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$) 的能隙和相互作用能

Table 5 The energy gaps and interaction energies of $\text{S-P}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$ ($\text{P}_2 = \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICl}$)

Complexes	Transfer charge	E_{H}^a/eV	E_{L}^a/eV	E_{g}/eV	$\Delta E^{\text{CP}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{S-F}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	0.014	-5.16	-3.11	2.05	-0.24
$\text{S-Cl}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	0.043	-5.21	-3.36	1.85	-1.30
$\text{S-Br}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	0.050	-5.22	-3.42	1.80	-1.74
$\text{S-I}_2@\text{PSi}_8\text{-sta}$	0.048	-5.23	-3.49	1.74	-2.06
$\text{S-ICl}@\text{PSi}_8\text{-sta}$	0.075	-5.28	-3.21	2.07	-3.74

^a E_{H} is the energy of HOMO, E_{L} is the energy of LUMO.

4 结论

采用 DFT 方法研究了卤素掺杂的聚甲基苯基硅烷的低聚物的结构和性质. 卤素掺杂并没有对结构产生很大的影响, 主要是影响了前线轨道中的 LUMO, 使 LUMO 的电子从主链向卤素原子转移, 能隙降低. TD-DFT 计算表明, 卤素掺杂后, 电子跃迁出现红移现象, 在可见光区均有较强的吸收峰. NBO 分析发现, 电荷从硅链转移到卤素上, 卤素极性越大, 转移的电荷越多, 单体间的相互作用越强. 从掺杂效应上, 发现 I_2 的效果最好, 若要提高硅材料的光电性能, 采用氧化剂 I_2 掺杂聚硅烷是一种好方法. 从稳定性上看, ICl 的效果最好, 极性掺杂剂可以在一定程度上增强单体间的相互作用.

从位置效应上看, 卤素的掺杂位置对复合物的能隙和相互作用能的影响不太明显. 计算结果表明, 氧化剂掺杂使聚甲基苯基硅烷带正荷, 相当于形成一个空穴, 空穴传输能力强, 导致体系能隙减小, 可预测此类复合物能在空穴传输材料、发光二极管等方面有广阔的应用前景.

References

- [1] Tada, T.; Yoshimura, R. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6091.
- [2] Peng, W.; Motonaga, M.; Koe, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13822.
- [3] Suzuki, H.; Hoshino, S.; Furukawa, K.; Ebata, K.; Yuan, C. H.; Bleyl, I. *Adv. Technol.* **2000**, *11*, 460.
- [4] Okamoto, K.; Tojo, T.; Tada, H.; Terazima, M.; Matsushige, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *370*, 379.
- [5] Ding, Y. Q.; Feng, S. Y.; Sun, X. M.; Diao, S.; Yang, Z. Z.; Xu, Q.; Liang, Y.; Wang, X. C.; Jin, K. *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 583.
- [6] West, R.; David, L. D.; Djurovich, P. L.; Stearley, K. L.; Srinivasan, K. S. V.; Yu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7352.
- [7] Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
- [8] Van Walree, C. A.; Cleij, T. J.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8696.
- [9] Cleij, T. J.; King, J. K.; Jenneskens, L. W. *Macromolecules* **2000**, *33*, 89.
- [10] Seki, S.; Koizumi, Y.; Kawaguchi, T.; Habara, H.; Tagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3521.
- [11] Zhang, G. L.; Ma, J.; Jiang, Y. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13499.
- [12] Tachikawa, H. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 184.
- [13] Takeda, K.; Matsumoto, N. *J. Phys. Chem.* **1985**, *18*, 6121.
- [14] Takeda, K.; Teramae, H.; Matsumoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8186.
- [15] Takeda, K.; Shiraishi, K. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 11028.
- [16] Takeda, K.; Shiraishi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5043.
- [17] Champagne, B.; Perpete, E. A.; Andre, J. M. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 751.
- [18] Ding, Y. Q.; Feng, S. Y.; Li, T. D.; Wang, Y. K.; Liu, Y. T.; Xue, L.; Wang, Y.; Wang, H.; Yue, Y. Z. *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 1263.
- [19] Tachikawa, H.; Kawabata, H. *J. Org. Chem.* **2007**, *692*, 1511.
- [20] Toman, P.; Nespurek, S.; Jang, J. W. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *101*, 746.
- [21] Shang, Y.; Yang, L. Q.; Zhang, G. L. *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 1889.
- [22] Fukushima, M.; Hamada, Y.; Tabei, E.; Aramata, M.; Mori, S.; Yamamoto, Y. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 299.
- [23] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [24] Piqueras, M. C.; Crespo, R. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1107.
- [25] Almenningsen, A.; Fjeldberg, T.; Hengge, E. *J. Mol. Struct.* **1984**, *112*, 239.
- [26] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 289.
- [27] Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- [28] Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8218.
- [29] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [30] Weinhold, F.; Carpenter, J. E. *The Structure of Small Molecules and Ions*, Vol. 9999, Eds.: Naaman, R.; Vager, Z., Plenum Press, New York, **1988**, p. 227.
- [31] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [32] Liu, J. F.; Li, X. Y.; Zhu, Q. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *98*, 33.
- [33] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [34] Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blandeau, J. P.; Davis, N. E.; Binning, R. C.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
- [35] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [36] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [37] Check, C. E.; Faust, T. O.; Bailey, J. M.; Wright, B. J.; Gilbert, T. M.; Sunderlin, L. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8111.
- [38] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.;

Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R. E.; Stratmann, O.; Yazyev, A. J.; Austin, R.; Cammi, C.; Pomelli, J. W.; Ochterski, R.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.

G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision B.01, Wallingford CT, Gaussian, Inc., **2010**.

- [39] Ding, Y. Q.; Feng, D. C.; Feng, S. Y.; Zhang, J.; Xie, J. *Polymer* **2006**, *47*, 3681.
- [40] Yuan, K.; Lv, L. L.; Liu, Y. Z. *Chin. Sci. Bull.* **2008**, *53*(6), 633. (袁焜, 吕玲玲, 刘艳芝, 科学通报, **2008**, *53*(6), 633.)

(Cheng, F.)