

链状聚硅烷的导电性质和电子状态*

吴俊珺 顾庆超

(南京大学化学系, 南京, 210093)

提要 本文讨论了链状聚硅烷的导电性质, 简要介绍了关于该聚合物的电子状态的一些理论研究结果, 以此解释了链状聚硅烷的导电性质。

关键词 聚硅烷, 吸收光谱, 导带, 价带

聚硅烷是主链仅由硅原子构成的一类聚合物的总称。早在1924年, Kipping^[1]就已合成了聚二苯基硅烷(SiPh_2)_n。1949年 Burkhard^[2]合成了聚二甲基硅烷。但由于这些聚合物高度结晶, 不溶于有机溶剂, 加热分解, 故此几十年间未引起人们的重视。近10多年来, 由于可溶性聚硅烷合成方法及其一系列独特性质的发现^[3~8], 人们对聚硅烷的热情再次被唤起。

聚硅烷可烧成强度很大的 β -SiC 纤维, 能用作陶瓷增强剂, 并具有热致变色、光电导、光致发光等性质^[6]。聚硅烷主链是生色团, 且具有 σ 电子离域性, 因而是一类崭新的高分子非线性光学(NLO)材料。与其他的高分子 NLO 材料相比, 聚硅烷 NLO 材料具有光学透明波段长, 紫外吸收峰位置易于调节, 易于成膜等优点, 但也存在着三阶非线性电极化率 $\chi^{(3)}$ 一般较小等缺点^[9]。本文介绍聚硅烷的导电性质和电子状态。

1 聚硅烷的导电性质

众所周知, 主链完全由碳原子之间的 σ 键连接的聚乙烯是绝缘体。而具有共轭 π 键的聚乙炔可以具有半导体的性质^[10]。一般认为这是由于 σ 电子是定域的, 而 π 电子可以互相共轭, 扩展到整个主链, 即 π 电子是离域的。如果这种解释完全正确, 那么由硅原子间的 σ 键构成的聚硅烷也应是绝缘体。但实际上, 聚硅烷却显示出能隙为3~4 eV 的半导体的行为, 具有种种

光电性质。例如聚硅烷被 TCNQ(四氰代对二次甲基苯醌)或 TCNE(四氰乙烯)氧化掺杂后, 形成稳定的、有色的电荷转移复合物^[7]。该聚合物本身或经 AsF_5 或 SbF_5 掺杂后, 都能显示半导体性质, 其电导率如表1^[6]所示。

表1 用氧化剂掺杂后的聚硅烷的电导率 σ

聚合物 ^①	掺杂剂	p, kPa	$\sigma, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
$[(\text{Me}_2\text{Si})_{1.0}(\text{PhMeSi})_{1.0}]_n$	无		$<1 \times 10^{-12}$
$[(\text{Me}_2\text{Si})_{1.0}(\text{PhMeSi})_{1.0}]_n$	AsF_5	2.0	1.5×10^{-6}
$[(\text{Me}_2\text{Si})_{0.5}(\text{PhMeSi})_{1.0}]_n$	AsF_5	13.3	5×10^{-5}
$[(\text{Me}_2\text{Si})_{0.5}(\text{PhMeSi})_{1.0}]_n^{\text{②}}$	SbF_5	0.7	5×10^{-7}
$[(\text{Me}_2\text{Si})_{0.5}(\text{PhMeSi})_{1.0}]_n^{\text{②}}$	AsF_5	1.3	2×10^{-1}
$(\text{Me}_2\text{Si})_n$	AsF_5	93.3	7×10^{-3}

① Me 代表甲基, Ph 代表苯基。

② 光化学交联的聚合物。

聚硅烷之所以具有种种不同寻常的光电性质, 起因于它的独特的电子状态——离域的 σ 键电子。

2 聚硅烷 σ 电子的离域性

有许多证据显示了聚硅烷 σ 电子的离域



吴俊珺 1973年生。1991年保送进入南京大学学习。曾获湖南省中学生化学竞赛第一名, 1991年全国化学奥林匹克竞赛二等奖。本科学习阶段因学习成绩优秀, 提前毕业并免试直升南京大学研究生院, 现在顾庆超副教授指导下进行导电高分子材料的研究。

* 国家自然科学基金资助项目。

性。链状聚硅烷的紫外吸收极大值所对应的波长(最大吸收波长) $\lambda_{\max}$ 随着主链的增长发生红移, 摩尔吸光系数 ϵ 也相应增加(表2)^[11]。这种光谱性质与共轭多烯烃非常相似, 预示聚硅烷的 σ 电子有类似的共轭性和离域性。

表 2 聚二甲基硅烷(Me_2Si)_n 的紫外吸收
最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 和摩尔吸收系数 ϵ

n	$\lambda_{\max}, \text{nm}$	ϵ
2	198	8000
3	215	9020
4	235	14700
5	250	18400
6	260	21100
8	272	38000
10	279	42700
12	285	43500
18	291	44300
24	293	45500

研究还表明环状聚硅烷与碱金属作用, 可以俘获一个电子, 所得的阴离子有芳香性。ESR(电子自旋共振)实验证实, 阴离子的未成对电子离域于整个聚硅烷环^[11]。环状聚硅烷的紫外吸收光谱比链状聚硅烷的复杂, 可能是受分子构象影响的缘故^[12]。

环状聚硅烷阴离子稳定, 具有芳香性, 然而还原链状聚硅烷的尝试都使得聚合物不稳定、易分解。链状聚硅烷的 σ 电子离域性, 电子吸收光谱性质和还原分解等性质, 与它的电子状态密切相关。

3 链状聚硅烷的电子状态

3.1 链状聚硅烷的价带结构

J. T. Nelson 等人使用全电子从头计算法(all electron *ab initio* method), 计算了链状聚硅烷 $\text{H}(\text{SiH}_2)_n\text{H}$ ($n \leq 6$) 的电子结构。他们得到了聚硅烷低聚物的导电模型: 相邻的 Si—Si 键充满的 σ 分子轨道如同共轭烯烃的 π 键一般相

互交叠, 形成能带, 引起电子沿着分子链轴方向离域(图1)^[13]。

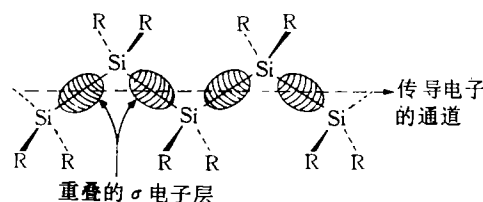


图 1 链状聚硅烷离域的 σ 电子的导电模型

聚硅烷的价带由硅原子的 $3s$ 和 $3p$ 原子轨道组成。与类似的烷烃的价带相比, 聚硅烷的最高已占分子轨道(HOMO)的能量比其余充满轨道的能量高得多, 而烷烃的则相差不大, 故聚硅烷价带中的电子较易激发。另外, 聚硅烷的分子轨道比烷烃的分子轨道的空间分布更加弥散, 有利于 Si—Si 间 σ 键的重叠, 形成能带。

聚硅烷链每增加一个(SiH_2)单元, 高能 σ 成键分子轨道亦增加一个。这样, 当 n 很大时, 这些高能 σ 轨道重叠形成准连续带(价带)。掺杂了 p 型掺杂剂后, 原本充满的价带失去电子, 出现空穴(阳离子自由基), 该正电荷可以沿着聚硅烷的主链移动, 传导电流^[6]。实验发现交联后的聚硅烷的电导率增加^[8], 这可能与交联后, 空穴在聚硅烷链之间通过跳跃(Hopping)机理传导的几率增大有关。

3.2 链状聚硅烷的导带结构

聚硅烷的导带与价带一样, 也是高度离域的。但关于导带的电子结构的研究尚无定论。R. W. Bigelow 用全略微分重叠法[CNDO/2(S+DES CI)]计算后, 认为导带主要由 Si—H 反键相互作用形成^[14]。K. Takeda 等人利用 Slater 和 Koster 的原子轨道线性组合[(SK) LCAO]法计算, 得出结论, 导带边(CB edge)是由硅原子上硅原子的 $3s$ 原子轨道组成的 σ 反键分子轨道^[15]。J. T. Nelson 等人的计算表明, 链状聚硅烷的最低未占分子轨道(LUMO)主要由 Si 原子的 p 原子轨道组成, 具有 π 键成键性质; 部分由 Si—H 反键相互作用组成。极不稳定的 Si—Si σ^* 分子轨道位于能量稍高处(约比

LUMO 高 0.5 eV)^[13]。实验与理论上都有证据证明链状聚硅烷的 LUMO 中存在着低能量、 π 键性质的成键轨道。但由于 σ^* 轨道能量较低, 接近甚至与上述成键轨道交叠, 故还原链状聚硅烷, 供给导带电子时, 无法使电子局域于成键轨道中, 电子亦可能进入 σ^* 轨道, 使聚合物不稳定、分解。

3.3 取代聚硅烷的电子结构

取代基的电子效应和空间构型对聚硅烷的电子结构有影响, 并决定了聚硅烷的电化学性质^[15,16]。

烷基取代 $(\text{SiH}_2)_n$ 中的 H 后, 将减小聚合物的导带与价带间的能隙。例如, $(\text{SiHMe})_n$ 的能隙为 4.24 eV, 比 $(\text{SiH}_2)_n$ 降低了 0.29 eV。随着烷基取代基增大, 能隙进一步减小, 能带的 π 键特性增强, 电子离域程度增大。然而总的来说, 烷基的影响是小的, 能隙变化在 0.5 eV 以内(图 2)。这是因为硅路的带边主要由主链 Si 的原子轨道组成, 烷基取代基作用较小^[15]。

芳香基取代聚硅烷的导带、价带能隙减小, 紫外吸收的最大吸收波长 λ_{max} 与烷基取代衍生物相比发生红移, 位于 335~345 nm 范围^[16]。

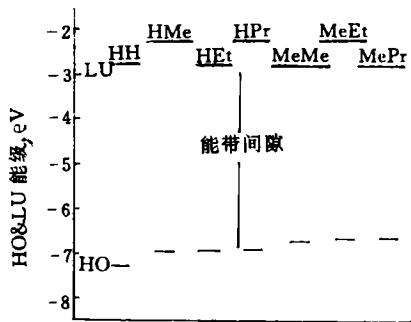
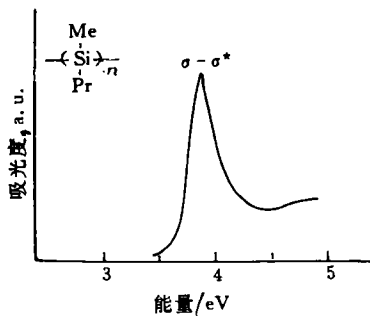


图 2 烷基取代聚硅烷衍生物硅路能级图
HO 为价带最高占据轨道; LU 为导带最低未占轨道;
H、Me、Et、Pr 分别为氢原子、甲基、乙基、丙基

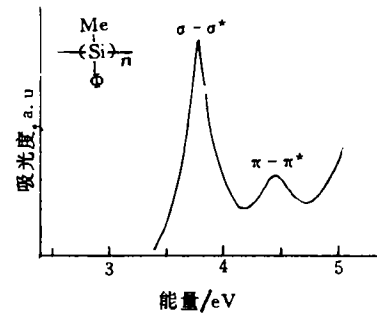
$(\text{SiMe}\Phi)_n$ 的电子吸收光谱与 $(\text{SiMePr})_n$ 相比, 除一相似的尖峰外, 还多一弱峰(图 3)。这是由于苯基的对称的 π -HOMO 轨道与硅路的 σ -价带杂合后, 产生两个离域状态 ($D-\sigma_1$ 和 $D-\sigma_2$)。但由于苯基的另一反对称

的 π -HOMO 轨道抵消了这种 σ - π 共轭效应, 形成定域于苯环的电子状态^[15], 因此 $(\text{SiMe}\Phi)_n$ 的电子吸收光谱图中的弱峰可能是定域于苯基上的 π - π^* 跃迁。

$(\text{Si}\Phi_2)_n$ 的 σ - π 能带杂合后, 产生的电子状态更加复杂。由于能隙的减小和较大的取代基使聚硅烷的构象限于全反式(反式构象是聚硅烷导电性的必要条件^[17]), 因此芳基取代聚硅烷衍生物应有更好的导电性能。



(a) $(\text{SiMePr})_n$ 的吸收光谱图



(b) $(\text{SiMe}\Phi)_n$ 的吸收光谱图

图 3 实验得到的 $(\text{SiMePr})_n$ 与 $(\text{SiMe}\Phi)_n$ 的吸收光谱图

综上所述, 聚硅烷聚合物的 σ 成键轨道互相交叠, 并随主链增长, 扩展成一能带, 氧化掺杂后能传导电荷。同样, 未填充轨道也扩展成具有 π 成键性质的能带, 但有可能与低能的 σ^* 轨道相交。取代基与上述能带有很强的相互作用, 因此能通过引入适当的取代基提高聚硅烷的导电能力。

4 参考文献

- 1 Kipping F S. J Chem Soc, 1924, 125: 2291~2297
- 2 Burkhard C A. J Am Chem Soc, 1949, 71: 963~964
- 3 Wesson J P, Williams T C. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1980, 18: 959~965
- 4 Wesson J P, Williams T C. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1981, 19: 65~72
- 5 Trefonas P, Miller R D, et al. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1983, 21: 819~822
- 6 West R. J Organomet Chem, 1986, 300: 327~346
- 7 (a) Sakurai H, Kira M, Uchida T. J Am Chem Soc, 1973, 95: 6826~6827
(b) Traven V F, West R. J Am Chem Soc, 1973, 95: 6824~6826
- 8 West R, et al. J Am Chem Soc, 1981, 103: 7352~7354
- 9 橘浩昭, 十倉好紀. 高分子加工, 1991, 40: 438~443
- 10 Shirakawa H, et al. J Chem Soc Chem Comm, 1977, 578~580
- 11 West R. Pure & Appl Chem, 1982, 54: 1041~1050
- 12 Brough L F, West R. J Am Chem Soc, 1981, 103: 3049~3056
- 13 Nelson J T, Pietro W J. J Phys Chem, 1988, 92: 1365~1371
- 14 Bigelow R W. Chem Phys Lett, 1986, 126: 63~68
- 15 Takeda K, et al. J Am Chem Soc, 1986, 108: 8186~8190
- 16 Diza A, Miller R D. J Electrochem Soc, 1985, 132: 834~837
- 17 Bigelow R W, McGrane K M. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1986, 24: 1233~1245

Electrical Conductivity and Electronic Structure of Chainlike Polysilane

Wu Junjun, Gu Qingchao

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

Summary In this paper, the electrical conductivity of polysilane and some results of theoretical study on chainlike polysilane's electronic structure are introduced concisely. We also introduced the explanation of the electrical conductivity of this polymer.

Key words Polysilane, Photoabsorption spectrum, Conduction band, Valence band

钱人元院士捐款设立高分子研究创新奖

中国科学院院士、中国科学院化学研究所研究员钱人元先生在年前向中国化学会捐赠人民币 6 万元做为基金,用以奖励在分子研究中有创新工作,业绩突出的分子科学工作者。

据悉,这项创新奖励将每年颁发给分子合成及化学、分子物理两个领域各 1 名。在两年 1 届的分子学术讨论会上,还将奖励 1 名大会邀请报告作者。

在中国化学会第23、24届理事联席会议上,第23届理事长王夔院士宣布了这项奖励,并代表中国化学会向钱人元院士表示感谢。并号召大家为奖励增添基金。这项奖励将由中国化学会分子学科委员会实施。

目前中国化学会设立分子方向奖励有两项,另一项为“中国化学会分子基础研究王葆仁奖”。

《高分子通报》编辑部