

ВИТАЛИЙ БОРИСОВИЧ ПИКУЛЕВ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
pikulev@petrsu.ru

СВЕТЛАНА ВЛАДИМИРОВНА ЛОГИНОВА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
svlog@petrsu.ru

ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЛОГИНОВ

кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
logindm@mail.ru

МОДЕЛЬНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ*

Результаты модельного эксперимента свидетельствуют о принципиальной возможности локализации кремниевой частицы вблизи молекул целлюлозы. Это подтверждает гипотезу стабилизации люминесцентных свойств синтезированного нанокompозита как результат устойчивой водородной пассивации кремниевых наночастиц, находящихся в контакте с молекулами целлюлозы. Поскольку размеры кремниевых кластеров от 2 до 3 нм обуславливают фотолюминесценцию композита в видимой области спектра (с максимумом вблизи 1,85 эВ), нанокристаллическая целлюлоза выступает в качестве диэлектрической матрицы, стабилизирующей люминесцентные свойства кремниевых частиц даже в случае воздействия активных газофазных окислителей.

Ключевые слова: наночастицы кремния, нанокристаллическая целлюлоза, нанокompозит, люминесценция, компьютерное моделирование

Синтез и характеристика композитных материалов на основе органических полимеров и неорганических наночастиц в настоящее время представляется весьма перспективным направлением исследований, направленным на получение новых материалов с полезными или уникальными физико-химическими свойствами. Целью данной работы является попытка интерпретации ряда специфических свойств, обнаруженных в композитных материалах на основе наноструктурированной микрокристаллической целлюлозы и кремниевых наночастиц.

Нами [2] предложен способ стабилизации фотолюминесцентной активности кремниевых наночастиц, встроенных в матрицу целлюлозы. Актуальность интерпретации этих экспериментальных фактов представляется достаточно важной.

Технология приготовления образцов нанокompозита в целом повторяет описанную в [2] и состоит из двух этапов. На первом этапе предварительно измельченная химически чистая микрокристаллическая целлюлоза помещается в водный раствор соляной и серной кислот при комнатной температуре. Процесс химической деструкции проходит не менее 70 часов с перио-

дической кратковременной ультразвуковой обработкой раствора. Затем pH раствора повышается до 4 путем его многократного разбавления дистиллированной водой, далее взвесь целлюлозы отделяется от осадка и выпаривается для получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ).

Кремниевые наночастицы с размерами от единиц до сотен нанометров были получены ультразвуковым диспергированием порошка пористого кремния в изопропанол с последующей фильтрацией. Весь процесс от получения порошка до формирования композита происходит без контакта Si частиц с воздухом для предотвращения возможного окисления кремния. На втором этапе происходит смешивание наночастиц кремния и НКЦ в изопропиловом спирте с ультразвуковым перемешиванием смеси в течение 1 часа. Для приготовления объектов исследования использовались выпаривание при комнатной температуре и прессование полученного порошка под давлением 26 МПа. Плотность полученных образцов составила 1,42 г/см³. На рентгенограммах образцов присутствуют слабые отражения от кремния Si (JCPDS 5–565) [2]. Анализ кривых распределения парных функций, рассчитанных для различных значений концентрации кремния

из кривых распределения интенсивности рассеяния образцов нанокompозита, показал, что содержание кремния составляет $\sim 22\text{--}26$ вес. %.

Характерным свойством полученного материала является фотолюминесценция в желто-красной области видимого спектра, обусловленная квантоворазмерными эффектами в частицах кремния, стабильность которой при воздействии внешних газофазных окислителей существенно выше, нежели в случае фотовозбуждения кремниевых наночастиц или нанопроволок на воздухе [1], [9]. Очевидной причиной деградации люминесценции считается увеличение количества центров безызлучательной рекомбинации на поверхности кремниевых нанокристаллов. В частности, число таких центров зависит от качества пассивации поверхности кремниевых наноструктур, так что даже частичное разрушение водородной пассивации в результате воздействия внешних окислителей (например, озона) в силу окисления боковых связей кремния приводит к резкому снижению интенсивности люминесцентного сигнала [6].

Проведенные исследования кинетик фотолюминесценции нанокompозитов показали, что синтезированный материал существенно не меняет интенсивности высвечивания при воздействии ультрафиолетового облучения, повышенной температуры (до 90°C), высоких концентраций озона, а также при комплексном воздействии ионов и активных окислителей (таких как монооксид азота и синглетный кислород) в низкотемпературной плазме. При этом в рамках проведенных ранее рассуждений высокую стабильность люминесценции нанокремниевых частиц можно объяснить сохранением водородной пассивации поверхности кремниевых кластеров, находящихся в окружении молекул целлюлозы. Наличие изначальной водородной пассивации кремниевых нанокристаллитов было подтверждено результатами ИК-спектроскопии [6].

На рис. 1 схематически показаны некоторые возможные позиции локализации кремниевой частицы вблизи микрофибриллы целлюлозы. Поскольку кристаллическая фаза микрофибриллы образована многочисленными водородными связями между молекулами целлюлозы, представляется крайне маловероятным внедрение кремниевой наночастицы в кристаллический фрагмент целлюлозы при рассмотренных выше условиях приготовления композита. Присутствие наночастицы рядом с фибриллой (позиция 1) представляется наиболее вероятным, однако закономерен вопрос о том, насколько устойчивым будет положение кремниевой наночастицы в этой позиции.

Результаты рентгенографических исследований нанокристаллической целлюлозы свидетельствуют, что средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет ~ 5 нм, а степень кристалличности НКЦ – от 60 до 78 %

[2]. Принимая во внимание хорошо известную модель надмолекулярной структуры целлюлозы [10], определяющей элементарные фибриллы с чередующимися областями кристаллической и аморфной фазы, средние линейные размеры неупорядоченных областей будут находиться в диапазоне от 1,7 до 3,3 нм, то есть сравнимы с диаметром наночастицы кремния, излучающей фотон с энергией в максимуме наблюдаемого люминесцентного пика нанокompозита [3]. Но несмотря на это внедрение наночастицы в позицию 2 представляется статистически маловероятным.

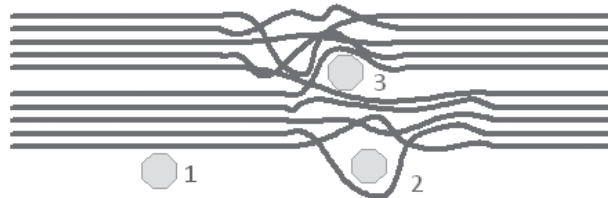


Рис. 1. Возможные позиции внедрения наночастиц кремния в структуру НКЦ: 1 – вблизи наружной поверхности микрофибриллы, 2 – в пустотах аморфной области элементарной фибриллы, 3 – между элементарными фибриллами

Наконец, позиция 3, когда наночастица кремния разместились в аморфной области внутри микрофибриллы, оптимальна с точки зрения формирования максимально стабильной водородной пассивации поверхности кремния. В частности, вероятность окисления поверхности кремниевых наночастиц, «укрытых» молекулами целлюлозы, при воздействии озона будет существенно уменьшена, поскольку активный кислород в первую очередь свяжется с самой молекулой целлюлозы или с продуктами ее деструкции [4], [7].

Присутствие избыточной воды, а также наличие мезопористой структуры традиционно связывают с перколяционным механизмом проводимости, ухудшающим диэлектрические свойства целлюлозных материалов. В нашем случае плотность материала существенно превышала типичный порог ($0,2\text{--}0,4$ г/см³) формирования водяных мостиков [5], однако особенности процесса приготовления композита предполагают наличие в объеме материала, наряду с кристаллизационной водой, малого количества протонсодержащих комплексов, что, возможно, обуславливает специфические свойства данного композита, связанные с переносом и накоплением заряда [2].

Для анализа характера внедрения кремниевой наночастицы в целлюлозную матрицу был построен ряд пространственных моделей с использованием программы HyperChem (HyperCube, Inc.), а также программ квантово-химических расчетов GAMESS (Iowa University) и MOPAC (Stewart Computational Chemistry). Расчеты проводились методом молекулярной динамики. Использовались метод силового поля MM+ и полупирические методы (AM1, MNDO, PM3, PM6)

в стандартной параметризации. Для созданных конфигураций сначала проводилась оптимизация геометрии расположения атомов с использованием метода ММ+ до достижения энергетического минимума. Далее следовала релаксация системы при температуре 300 К в течение 30–100 пс. В ходе моделирования осуществлялся контроль кинетической, потенциальной и полной энергии системы, а также температуры. Процесс релаксации системы считался завершенным, если в течение последних 10 пс этапа моделирования значения температуры изменялись не более чем на 5 К.

Пространственные конфигурации включали в себя кремниевые частицы диаметром от 1 до 3 нм и целлюлозные цепочки с размерами от $2c$ до $5c$, где c – период элементарной ячейки (ось c совпадает по направлению с осью фибриллы), различным образом ориентированные относительно наночастиц кремния. Выбор длины целлюлозных цепочек обусловлен тем, что в образцах НКЦ в направлении [001], совпадающем с осью элементарной микрофибриллы, размеры ОКР составляют порядка 4–5 элементарных ячеек (как было показано ранее [2]). Для построения целлюлозных цепочек были использованы координаты атомов для целлюлозы IВ [10].

Исходные наночастицы кремния формировались на основе идеальной кубической решетки кремния с периодом $a = 5,431$ Å (пространственная группа $Fd3m$) способом, подобным описанному в работе [8]. Для создания кластеров с формой, близкой к сферической, удалялись атомы, имевшие одну связь, и атомы, расположенные в вершинах кубов, образованных в результате трансляции элементарной ячейки кремния. Поверхностные атомы кремния, имевшие свободные связи, насыщались водородом, что исключало необходимость моделировать реконструкцию поверхности кластеров [1].

На рис. 2 приведены некоторые результирующие трехмерные модели взаимного расположения наночастиц кремния и целлюлозных цепочек, полученные в результате моделирования.

Для всех сформированных пространственных моделей характерно искривление целлюлозных цепочек вблизи кремниевых наночастиц: цепочки «оггибают» и «окружают» наночастицы Si. При этом структура кремниевых кластеров не претерпевает существенных изменений.

Был проведен расчет длин и углов связей для всех полученных моделей. Так, для модели, состоящей из наночастицы кремния диаметром 2,2 нм и двух целлюлозных цепочек длиной $3c$ (рис. 2г), анализ окружения атомов кремния в центральной части (радиусом 10 Å) Si-кластера показал, что в сферическом слое радиусом 2,2–2,4 Å все атомы кремния имеют четырех ближайших соседей. Угловое распределение, вычисленное по атомам из централь-

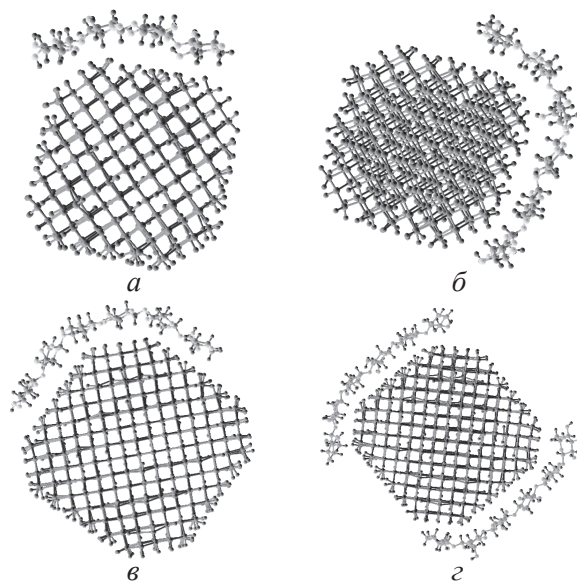


Рис. 2. Пространственные модели взаимного расположения наночастиц кремния и целлюлозных цепочек, полученные в результате моделирования: кластер диаметром 1,6 нм и цепочки длиной (а) $2c$ и (б) $3c$; кластер диаметром 2,2 нм и (в) одна, (г) две цепочки длиной $3c$

ной части кластеров, свидетельствует о том, что качественно ход распределения углов связи сохраняется. Таким образом, алмазоподобная структура кремниевых кластеров в результате моделирования сохраняется.

Целлюлозные цепочки сорентировались относительно кремниевых кластеров таким образом, что элементарные целлюлозные звенья (усредненные плоскости колец) развернулись параллельно поверхности кремниевой частицы: максимальные отклонения в значениях соответствующих торсионных углов достигают 35° . При этом исходная конформация молекулы целлюлозы сохранилась. В глюкопиранозном звене различия в значениях межатомных расстояний C–O не превышают 0,06 Å, расстояний C–O – 0,03 Å, в значениях углов C–C–C – $0,2^\circ$, углов C–O–C – $0,6^\circ$ по сравнению с соответствующими значениями для исходного элементарного звена. Для гликозидной связи среднее расстояние C–O изменяется на $\pm 0,5$ Å, среднее значение угла C–O–C – на $\pm 2^\circ$ по сравнению с соответствующими исходными значениями.

Таким образом, полученные в ходе моделирования результаты говорят о том, что частицы кремния с размерами, характерными для проявления фотолюминесценции в видимой области спектра, имеют тенденцию удерживаться вблизи и внутри аморфных областей микрофибрилл (в пустотах соответствующего размера, образованных спутанными и беспорядочно расположенными цепями молекул целлюлозы). Анализ распределения электронной плотности в системе «кремниевый нанокристалл – молекула целлюлозы» (аналогичной рис. 2в) свидетель-

ствуется также о появлении дипольного момента, направленного от середины молекулы целлюлозы к центру нанокристалла с локализацией отрицательного заряда на кремниевом кластере.

Результаты моделирования согласуются с высказанными выше предположениями, объясняющими особенности оптических свойств синтезированного композитного материала.

*Проект «Экспериментальное исследование нанокompозитов на основе матрицы целлюлозы и наноразмерных кремнесодержащих включений» в рамках НИР, проводимой в соответствии с государственным заданием МОН № 01201253375 (2012–2014 гг.), и при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ищенко А., Фетисов Г., Асланов Л. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 648 с.
2. Пикuleв В., Логинова С., Гуртов В. Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокompозитов «кремний – целлюлоза» // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 15. С. 74–81.
3. Buuren T., Dinh L., Chase L., Siekhaus W., Terminello L. Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. № 17. P. 3803–3806.
4. Lemeune S., Jameel H., Chang H.-M., Kadla J. Effects of Ozone and Chlorine Dioxide on the Chemical Properties of Cellulose Fibers // J. of Appl. Polymer Sci. 2004. Vol. 93. P. 1219–1223.
5. Nilsson M., Frenning G., Gräsjo J., Alderborn G., Strømme M. Conductivity Percolation in Loosely Compacted Microcrystalline Cellulose: An in Situ Study by Dielectric Spectroscopy during Densification // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.
6. Pikulev V., Tsyganenko A., Kuznetsov S., Saren A., Gurtov V. Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature // Physica Status Solidi (c). 2007. Vol. 4. № 6. P. 2116–2120.
7. Potthast A., Rosenau T., Kosma P. Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose // Adv. Polym. Sci. 2006. Vol. 205. P. 1–48.
8. Qi W., Lee S. Core-shell structures of silicon nanoparticles and nanowires with free and hydrogenated surface // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 483. P. 247–249.
9. Urbach B., Axelrod E., Sa'ar A. Correlation between transport, dielectric, and optical properties of oxidized and nonoxidized porous silicon // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 205330:1–11.
10. Zugenmaier P. Crystalline Cellulose and Derivatives. Characterization and Structures. Springer, 2008. 285 p.

Pikulev V. B., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Loginova S. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Loginov D. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

MODEL INTERPRETATION OF PROPERTIES OF MATERIAL COMPOSED BY NANOCRYSTALLINE CELLULOSE AND SILICON NANOPARTICLES

Results of the simulation experiment that specify possibility of silicon particles' localization close to cellulose molecules are presented. These results confirm our hypothesis of stabilizing luminescence properties for synthesized nanocomposite as a result of steady hydrogen passivation of silicon nanoparticles in contact with cellulose molecules. Since silicon clusters with dimensions from 2 to 3 nm cause visible photoluminescence of materials (with maximum near 1,85 eV), nanocrystalline cellulose acts as a dielectric matrix that stabilizes luminescent properties of silicon particles including exposure of active gaseous oxidants.

Keywords: silicon nanoparticles, nanocrystalline cellulose, nanocomposite materials, luminescence, computer simulation

REFERENCES

1. Ishchenko A., Fetisov G., Aslanov L. *Nanokremniy: svoystva, poluchenie, primeneniye, metody issledovaniya i kontrolya* [Nanosilicon: properties, preparation, application, methods of research and monitoring]. Moscow: FIZMATLIT Publ., 2011. 648 p.
2. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. The influence of natural and stimulated oxidation on luminescent properties of silicon–cellulose nanocomposites [Vliyaniye estestvennogo i stimulirovannogo okisleniya na lyuminesstentnyye svoystva nanokompозитov “kremniy – tsellyuloza”]. *Pis'ma v ZHTF* [Tech. Phys. Lett.]. 2012. Vol. 38. № 8. P. 723–725.
3. Buuren T., Dinh L., Chase L., Siekhaus W., Terminello L. Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. № 17. P. 3803–3806.
4. Lemeune S., Jameel H., Chang H.-M., Kadla J. Effects of Ozone and Chlorine Dioxide on the Chemical Properties of Cellulose Fibers // J. of Appl. Polymer Sci. 2004. Vol. 93. P. 1219–1223.
5. Nilsson M., Frenning G., Gräsjo J., Alderborn G., Strømme M. Conductivity Percolation in Loosely Compacted Microcrystalline Cellulose: An in Situ Study by Dielectric Spectroscopy during Densification // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 20502–20506.
6. Pikulev V., Tsyganenko A., Kuznetsov S., Saren A., Gurtov V. Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature // Physica Status Solidi (c). 2007. Vol. 4. № 6. P. 2116–2120.
7. Potthast A., Rosenau T., Kosma P. Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose // Adv. Polym. Sci. 2006. Vol. 205. P. 1–48.
8. Qi W., Lee S. Core-shell structures of silicon nanoparticles and nanowires with free and hydrogenated surface // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 483. P. 247–249.
9. Urbach B., Axelrod E., Sa'ar A. Correlation between transport, dielectric, and optical properties of oxidized and nonoxidized porous silicon // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 205330:1–11.
10. Zugenmaier P. Crystalline Cellulose and Derivatives. Characterization and Structures. Springer, 2008. 285 p.

Поступила в редакцию 15.10.2013