

УДК 544.252.2:544.18:544.164

К. А. Романова¹, А. В. Кремлева², Ю. Г. Галяметдинов¹

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: ksenuya@mail.ru

²Технический университет Мюнхена
ул. Лихтенбергштрассе, 4, 85748 Гархинг, Германия

Комбинирование жидкокристаллических свойств полимеров с оптическими свойствами полупроводниковых квантовых точек является путем к созданию эффективных оптических материалов с варьируемыми спектральными характеристиками за счет стабилизации, локализации и организации квантовых точек. В данной работе представлены результаты по квантово-химическому моделированию структурных и фотофизических свойств некоторых жидкокристаллических полимеров, используемых при создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для устройств оптоэлектроники. Методом теории функционала плотности проведено моделирование взаимодействия изученных полимеров с поверхностью селенида кадмия. Установлено различие между геометрическими параметрами в объеме и на поверхности селенида кадмия, что указывает на отклонение морфологии поверхности от внутренней структуры вещества. Выявлено влияние природы функциональных групп в жидкокристаллических полимерах на величину энергии донорно-акцепторной связи с поверхностью селенида кадмия. Изученные жидкокристаллические полимеры способны образовывать прочные связи с поверхностными атомами кадмия в селениде кадмия и выступать в роли пассивирующих поверхностных агентов, позволяющих стабилизировать физико-химические свойства, форму и размер квантовых точек селенида кадмия. Согласно результатам квантово-химического моделирования, полимер с нитрильной группой способен образовывать более прочные связи с поверхностью селенида кадмия.

Ключевые слова: жидкокристаллические полимеры, селенид кадмия, возбужденные состояния, устройства оптоэлектроники, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.15

К. А. Романова¹, А. В. Кремлева², Ю. Г. Галяметдинов¹

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS FOR DEVELOPMENT OF OPTOELECTRONIC MATERIALS WITH SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS

¹Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia. E-mail: ksenuya@mail.ru

²Technical University of Munich
4 Lichtenbergstrasse St., Garching, 85748, Germany

Combination of liquid-crystalline polymers with semiconductor quantum dots possessing remarkable optical properties is the way to creation of efficient optical materials with variable spectral characteristics. This way can be fulfilled due to stabilization, localization and organization of the used quantum dots. The present study reports the results on quantum-chemical simulation of structural and photophysical properties of some liquid-crystalline polymers that are used for development of optoelectronics devices containing quantum dots. The mo-

deling of interaction of studied polymers with the surface of cadmium selenide by the density functional theory was performed. It revealed the influence of functional groups of interacting liquid-crystalline polymer on the energy of the corresponding donor-acceptor bond. The difference between geometrical parameters in the bulk and on the surface of cadmium selenide was established, which indicates a deviation of the surface morphology from the internal structure of the substance. It has been established that liquid-crystalline polymers can form strong bonds with the surface cadmium atoms of cadmium selenide and act as passivating surface agents, that can stabilize the physicochemical properties, shape and size of cadmium selenide quantum dots. According to the results of quantum-chemical simulation it is been established that polymers with nitrile groups are capable of forming stronger bonds with the cadmium selenide surface.

Key words: *liquid-crystalline polymers, cadmium selenide, excited states, optoelectronic devices, quantum-chemical simulation, density functional theory.*

Введение

Среди большого разнообразия полупроводниковых наночастиц наиболее широкое практическое применение получили сферические квантовые точки (КТ) CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, CdO, CuS, MoS₂ и т.д., а также их смешанные соли с диаметром от 2 до 10 нм и числом атомов порядка 10³–10⁵. Подобные наночастицы имеют промежуточное строение энергетического спектра между объемным полупроводниковым материалом и молекулой. Движение электронов ограничено физическими размерами КТ, таким образом электроны оказываются в потенциальной яме. В зависимости от размера КТ обладают определенными наборами стационарных уровней энергии для электронов и дырок, а их спектр представляет собой набор переходов между дискретными уровнями размерного квантования. В спектрах люминесценции квантово-размерный эффект влияет на положение полосы излучения, которая соответствует энергии рекомбинации электрон-дырочной пары. Вследствие того что большая часть атомов КТ расположена на поверхности, их люминесценция очень чувствительна к окружению частицы. При оптическом возбуждении на неоднородностях поверхности КТ появляются центры захвата экситонов и дырок, что под действием различных тушителей может значительно влиять на квантовый выход люминесценции. На эффективность излучения КТ также влияет процесс пассивации их поверхности молекулами кислорода и воды, образование связей с молекулами аммиака. Локальные напряжения, возникающие на поверхности КТ вследствие комплексообразования, также могут вызвать тушение люминесценции [1–3].

На основе КТ создают гибридные структуры с органическими соединениями, которые способны повышать их поглощающую способность вслед-

ствие передачи энергии возбуждения по индуктивно-резонансному механизму. Исследование процесса разделения заряда в растворах КТ CdSe/ZnS и фуллерена C₆₀ [4] показало, что при наложении электрического поля происходит эффективный перенос электрона с КТ на C₆₀. В системах, состоящих из КТ CdSe/ZnS, на поверхности которых закрепляются аутоантитела и органический краситель, также наблюдали процесс переноса энергии возбуждения с КТ на молекулу красителя, в результате которого на спектре появлялся сигнал его флуоресценции [5].

В литературе отмечается, что покрытие полупроводниковых нанокристаллов органическими молекулами может привести к относительно большому количеству неспассивированных поверхностных дефектов из-за трудности одновременной пассивации анионных и катионных поверхностных центров [6]. Данные неспассивированные поверхностные участки могут выступать в роли центров безызлучательной рекомбинации, что снижает эффективность излучения нанокристаллов. Кроме того, нанокристаллы, покрытые органическими соединениями, имеют большие значения времен жизни излучения и Стоксовы сдвиги.

Квантовые точки, покрытые неорганическими соединениями, проявляют повышенную эффективность люминесценции [7] и более короткие времена жизни [8]. Применение неорганической оболочки помогает устранить как анионные, так и катионные поверхностные дефекты. Так, в работе [9] был использован ряд неорганических покрывающих агентов с различной шириной запрещенной зоны для пассивации поверхности наночастиц сульфида кадмия. Было установлено, что наиболее эффективно блокируют безызлучательные центры рекомбинации на поверхности сульфида кадмия неорганические материалы с более широкой запрещенной зоной (Cd(OH)₂, ZnS и др.) [9, 10].

Использование полимеров при синтезе полупроводниковых наночастиц может привести к гашению эмиссии поверхностных дефектов, хотя и с некоторым снижением интенсивности фотолюминесценции [11]. Ряд работ посвящен применению полимеров в качестве матриц для локализации, стабилизации и организации квантовых точек [12, 13]. Изучение нанокompозитов квантовых точек селенида кадмия в матрице на основе полибензойных кислот [13] показало, что созданные материалы, благодаря жидкокристаллической (ЖК) структуре полимера, могут содержать до 40 мас. % КТ, сохраняя при этом особенности поведения КТ при плотном заполнении слоя полимера и без агрегации. Полученные авторами [13] полимерные пленки с чередующимися слоями квантовых частиц и полимерной матрицы проявили улучшенные механические свойства за счет сочетания ЖК-фазы и КТ в объеме материала.

Новые функциональные материалы для устройств оптоэлектроники, сенсоров, оптических усилителей и лазеров могут быть получены при комбинировании оптических свойств фотонных кристаллов с электронными характеристиками полупроводниковых КТ. В 2013 г. был получен один из первых гибридных образцов на основе жидкого кристалла, что позволило объединить нематический мезопористый материал и люминесценцию CdS [14]. Последующее изучение процессов гашения люминесценции КТ в образцах пленок из диоксида кремния, легированного CdS, парами и раствором 2,4,6-тринитротолуола показали полную потерю люминесценции, что может свидетельствовать о переносе электронов из КТ CdS на 2,4,6-тринитротолуол.

Таким образом, создание новых гибридных материалов с КТ может позволить добиться варьируемых и улучшенных спектральных характеристик вследствие электростатических и химических взаимодействий соединений, адсорбированных на поверхности КТ. Свойства создаваемых при этом гибридных систем отличаются от свойств составляющих их компонентов. Однако фотохимические основы получения гибридных материалов на основе КТ мало изучены. Отсутствуют фундаментальные исследования и единая теория, описывающая влияние анизотропного окружения на фотофизические свойства КТ, что необходимо для объяснения наблюдаемых эффектов и создания новых

материалов. Изучение особенностей химического связывания ЖК-молекул с поверхностью наночастиц, определяющее ориентацию молекул, позволит установить условия создания эффективных оптических материалов на их основе. Требуют изучения и теоретического обоснования процессы люминесценции дефектов поверхности наночастиц, проявляющиеся при замещении молекул поверхностных агентов полимером, процессы переноса энергии возбуждения. Данные исследования можно проводить не только экспериментальными методами, но и при помощи квантово-химических методов моделирования, которые позволяют не только объяснить наблюдаемые на опыте эффекты, но и предугадать физико-химическое поведение веществ.

Эксперимент

Моделирование равновесной геометрии мономеров ЖК-полимеров и цепочек из различного числа мономерных звеньев проводилось методом теории функционала плотности (*DFT*) с использованием обменно-корреляционного функционала *PBE* [15] в программе *Priroda 06* [16, 17] с базисным набором *rL1* [18]. Расчеты проводились в газовой фазе без учета влияния растворителя. Расчет возбужденных состояний полимеров проводился в программе *Firefly v. 8.2.0* [19, 20] с использованием базисного набора *6-31+G(d,p)* и метода *TDDFT*, функционала *PBE*.

Моделирование равновесной геометрии поверхности квантовых точек с молекулами полимеров были проведены с использованием программного продукта *VASP 5.3.3* [21-25] методом *DFT* приближения обобщенных градиентов (*GGA*) с использованием обменно-корреляционного функционала *PBE* с базисным набором плоских волн в рамках метода проекционных присоединений плоских волн (*PAW*) [26]. Максимальная кинетическая энергия плоских волн была выбрана равной 400 эВ. Для поверхности Ферми использовали приближение *Methfessel-Paxton* с шириной 0,1 эВ, полученные энергии были экстраполированы до нулевой ширины. Процесс релаксации ячейки, включая ее объем, проводился, пока остаточная сила на каждом атоме не была ниже $2 \cdot 10^{-4}$ эВ·пм⁻¹. В качестве стартовой геометрии были использованы экспериментальные данные из базы *Crystallography Open Database* [27, 28].

Результаты и их обсуждение

Для изучения были выбраны ЖК-полимеры (рис. 1), используемые при создании функциональных материалов с полупроводниковыми КТ [29–32], обозначенные ВА-3РА и DPBA. На первом этапе было проведено моделирование равновесной геометрии мономерных звеньев изученных полимеров методом *DFT*. Геометрии, полученные в результате оптимизации мономерных звеньев с указанием длин связей, представлены на рис. 2. Далее на основе полученной структуры были составлены цепочки из трех и пяти мономерных звеньев, для которых также была проведена оптими-

зация перед осуществлением последующих расчетов.

Квантово-химическое моделирование положения низших возбужденных состояний полимеров как в виде одного мономерного звена, так и для цепочек из трех и пяти мономерных звеньев, было проведено методом нестационарной теории функционала плотности с зависимостью от времени *TDDFT*, часто используемом при проведении подобных расчетов [33–35]. Предварительные расчеты, проведенные методом конфигурационного взаимодействия *CIS*, показали завышенные значения на более чем 0,9 эВ по сравнению с экспериментальными данными.

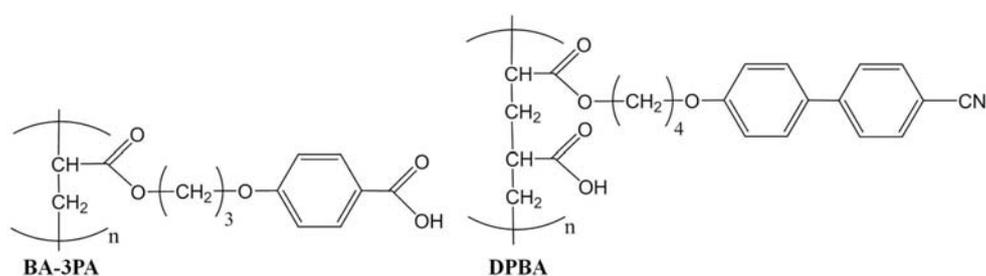


Рис. 1. Структурные формулы изученных жидкокристаллических полимеров

Fig. 1. Structural formulas of the studied liquid crystalline polymers

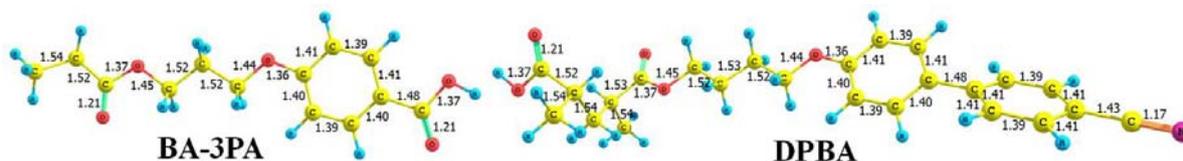


Рис. 2. Оптимизированные геометрии мономерных звеньев изученных полимеров, длины связей приведены в Å

Fig. 2. Optimized geometries of monomer units of the studied polymers, bond lengths are given in Angstroms

В экспериментальных работах [4, 5] в системах КТ с фуллереном и органическими красителями была установлена вероятность процесса переноса энергии возбуждения по индуктивно-резонансному механизму, в котором КТ может выступать в роли донора энергии. В системах КТ с ЖК-полимерами [30] отмечалась возможность непрямого возбуждения фотолюминесценции КТ CdSe посредством передачи энергии с помощью полимерной матрицы. Скорость переноса в таком случае определяется временем жизни возбужденного состояния донора, взаимной ориентацией диполей донора и акцептора, степенью перекрытия спектра испускания донора и спектра поглощения

акцептора, т. е. соотношением их возбужденных уровней.

В результате поглощения кванта света молекула ЖК-полимера осуществляет переход в синглетное возбужденное состояние. Далее быстрая безызлучательная релаксация вследствие внутренней конверсии приводит ко дну потенциальной ямы низшего синглетного возбужденного состояния. В этой новой геометрической конфигурации молекула может передать энергию возбуждения на КТ, дезактивироваться путем флуоресценции или за счет интеркомбинационной конверсии в ближайшее триплетное состояние. Следовательно, положение возбужденных состояний полимеров

будут играть решающую роль в процессах переноса энергии возбуждения с КТ. В результате *TDDFT* расчетов были получены следующие значения низших возбужденных состояний мономерных звеньев рассмотренных ЖК-полимеров: низший синглетный возбужденный уровень ВА-ЗРА составил 5,00 эВ, для *DPBA* – 4,23 эВ; низший триплетный уровень ВА-ЗРА равен 3,35 эВ, для *DPBA* – 3,12 эВ. Расчеты, проведенные для молекул, состоящих из трех и пяти мономерных звеньев, показали схожие значения в пределах 0,1 эВ, хотя и были намного более вычислительно затратными. Рассчитанное положение синглетных уровней полимеров можно сравнить с экспериментальными данными, полученными из спектров поглощения данных полимеров. Согласно экспериментальным данным [31, 36], положение низшего синглетного уровня ВА-ЗРА составляет 5,10 эВ, для *DPBA* – 4,35 эВ. Следовательно, рассчитанные значения возбужденных уровней согласуются с экспериментальными данными. Длины волн поглощения КТ CdS диаметра от 1 до 5 нм и CdSe до 2 нм варьируются в интервале 3,65–2,76 эВ [37] и расположены по энергии ниже уровней полимеров. Таким образом, рассмотренные ЖК-полимеры могли бы участвовать в переносе энергии на КТ CdS, CdSe и усиливать их люминесценцию.

Для обеспечения достаточной эффективности переноса расстояние между донором и акцептором должно составлять порядка 20–50 Å. Как показали последующие расчеты по оптимизации геометрии поверхности CdSe с координированными на ней молекулами полимерных звеньев, расстояния между донором КТ и центрами поглощения (НВМО) на ЖК-полимерах составляют более 15 Å, что с учетом неоднородностей поверхности синтезируемых КТ и используемых при синтезе стабилизирующих поверхностных агентов является достаточным расстоянием для осуществления переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму.

В работе [31] было выявлено, что полимерные композиты наностержней CdS с ЖК-полимером (схожего с ВА-ЗРА строения) имеют максимум излучения, расположенный практически на

той же длине волны, что и раствор CdS без полимера в гептане. Следовательно, можно сделать вывод, что перенос в подобных системах имеет малую эффективность и роль ЖК-полимера в основном сводится к организации КТ в объеме ЖК-полимера, стабилизации формы и размера КТ и препятствию их агломерации. Поэтому на следующем этапе работы была проведена оценка эффективности применения данных ЖК-полимеров в роли поверхностных агентов при создании оптических материалов на основе КТ. В качестве примера были изучены процессы взаимодействия рассчитанных ЖК-полимеров с поверхностью селенида кадмия.

Оптимизация геометрии поверхности CdSe была осуществлена в несколько этапов. На первом этапе была проведена оптимизация элементарной ячейки CdSe кристаллической структуры вюрцит, геометрические характеристики которой были заимствованы из экспериментальных данных [27, 28]. В ходе оптимизации значительных изменений геометрии по сравнению с экспериментальными данными не наблюдалось (рис. 3, а). Далее методом *PBE+U* [38] была рассчитана величина ширины запрещенной зоны, которая составила 1,673 эВ при экспериментальном значении 1,75 эВ [39]. Параметр Хаббарда *U* для Cd был взят равным 12 эВ, что позволило снизить ошибку самовзаимодействий и делокализации электронов.

Далее была проведена оптимизация геометрии (001) поверхности селенида кадмия (рис. 3, б). Экспериментально установлено, что КТ сохраняют в ядре исходную кристаллическую структуру объемного материала [9]. В целях экономии машинного времени образец исследуемой поверхности CdSe был составлен из четырех слоев, в каждом из которых было по четыре атома Cd и Se. Таким образом, была исследована ячейка (2×2), размер всей модели поверхности составил Cd₁₆Se₁₆. Нижние два слоя были зафиксированы, их длины связей Cd–Se были равны параметрам из оптимизированной геометрии элементарной ячейки CdSe. На рис. 3, б представлена оптимизированная геометрия, полученная в ходе расчетов (001) поверхности селенида кадмия.

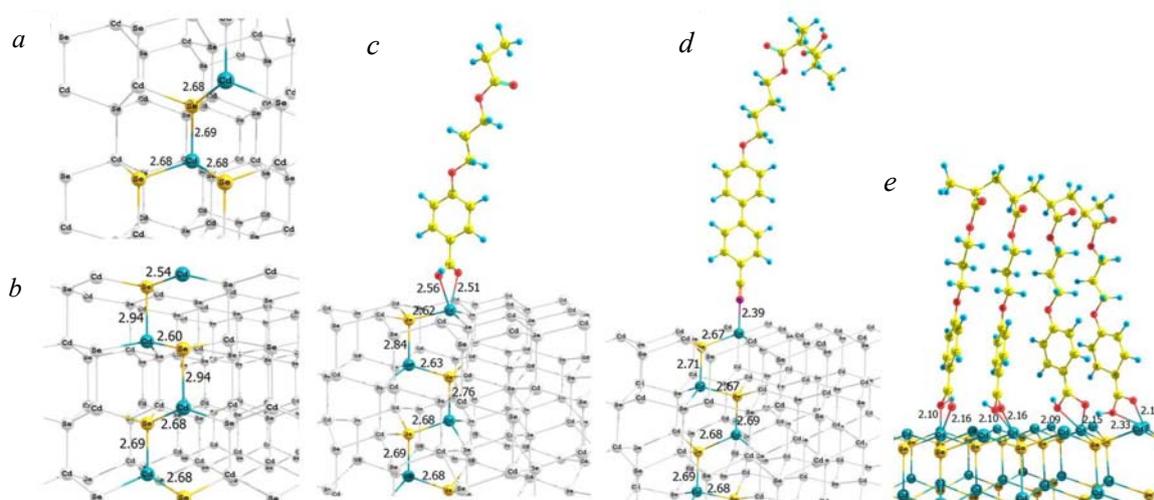


Рис. 3. Оптимизированные геометрии элементарной ячейки CdSe (а), (001) поверхности CdSe (б), системы CdSe – BA-3PA (с), CdSe – DPBA (д) и CdSe – 4BA-3PA (е), длины связей приведены в Å

Fig. 3. Optimized geometries of the unit cell of CdSe (a), (001) CdSe surface (b), CdSe – BA-3PA system (c), CdSe – DPBA system (d) and CdSe – 4BA-3PA system (e), bond lengths are given in Angstroms

В случае изученной поверхности CdSe (рис. 3, б) все атомы Cd на поверхности являются трехкоординированными, связаны с тремя атомами Se и имеют одну ненасыщенную валентность. Далее на поверхности CdSe были закреплены молекулы мономерных звеньев изученных жидкокристаллических полимеров, каждый из которых имеет в своем составе функциональные группы, которые могут участвовать в образовании донорно-акцепторных связей с поверхностными атомами Cd. Молекулы мономерного звена BA-3PA координируются атомами кислорода карбоксильной группы, молекулы DPBA могут образовывать связь с поверхностными атомами кадмия через атом азота нитрильной группы.

Согласно литературным данным по квантово-химическому моделированию [40, 41], в подобных системах, а также в случае стабилизации поверхности КТ поверхностными агентами, происходит преимущественное образование связей между атомами кислорода или азота поверхностных агентов и атомами Cd на поверхности КТ. Экспериментальные исследования также показывают [42], что поверхностные агенты образуют более прочные связи с атомами Cd на поверхности, чем с атомами Se. Согласно экспериментальным данным [43, 44], координация поверхностных агентов с карбоксильными группами на поверхности КТ может осуществляться бидентантно с образова-

нием связей кислорода с поверхностными атомами металлов и монодентантно. Применение при синтезе КТ аминов позволяет добиться квантовых выходов излучения порядка 60 % даже без использования стабилизирующей оболочки [45], что объясняется более плотной упаковкой аминов на поверхности КТ, пассивацией ими поверхностных дефектов и процессами травления попадающего на поверхность КТ кислорода. Также такие поверхностные агенты демонстрируют сжимающее напряжение [46] и координируются на поверхности КТ через атом азота посредством донорно-акцепторной связи, что было подтверждено методом инфракрасной спектроскопии [44].

Как следует из рис. 3, б, оптимизированная геометрия поверхности CdSe отличается от изначальной геометрии элементарной ячейки, но сохраняет вюрцитную структуру. Длина связи Cd–Se на поверхности CdSe составляет 2,54 Å в сравнении с 2,68 Å в двух зафиксированных слоях и отличается как от экспериментального значения (2,64 Å), так и от длины связи в оптимизированной элементарной ячейке (2,68 Å) на рис. 3, а. Таким образом, длины связей на поверхности на 5 % короче по сравнению с длинами связей в объеме CdSe. В большей степени различаются длины связей Cd–Se между двумя соседними слоями рассмотренной поверхности по направлению оси с. Так, расстояние Cd–Se между поверхностными

слоями (2,94 Å) превышает экспериментальные значения для элементарной ячейки на 10 %. Длина связи Cd–Se во втором слое (2,60 Å) становится после оптимизации на 3 % короче длины связи в оптимизированной элементарной ячейке и на 1,5 % отличается от экспериментальной длины связи. Следовательно, оптимизация геометрии поверхности CdSe привела к значительному уменьшению длин связей между поверхностными атомами Cd и S, расположенными в соседних слоях, по сравнению с атомами в объеме КТ. Различие между длинами связи Cd–Se в объеме и на поверхности указывает на отклонение морфологии поверхности от внутренней структуры CdSe, что находит подтверждение в экспериментальных работах. Для нанокристаллов CdS, CdSe и PbSe [47–49] экспериментально было обосновано различие геометрии и физико-химического поведения слоев в объеме КТ, на поверхности и в поверхностном слое, связывающемся с молекулами поверхностных агентов.

Взаимодействие окружения с КТ зависит как от природы КТ и функциональных групп соединений, связывающихся с поверхностными атомами КТ, так и от их геометрического положения и способа координации каждой молекулы на поверхности КТ. Оптимизация геометрии поверхности CdSe с молекулой мономера ВА-3РА показала, что более предпочтительным является бидентантная координация карбоксильной группы ВА-3РА через атомы кислорода на одном атоме кадмия поверхности. Длины связей Cd–O при этом составляют 2,51 и 2,56 Å при координации атомом кислорода группы OH (рис. 3, в). Схожие результаты были получены экспериментально [43] при исследованиях наночастиц кобальта, покрытых олеиновой кислотой. На основе анализа данных, полученных методом инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, авторами был сделан вывод о том, что происходит симметричная бидентантная координация олеиновой кислоты на одном атоме Со с образованием связи Со–О.

Длина связи Cd–N в оптимизированной структуре, состоящей из мономера DPBA на поверхности CdSe, равна 2,39 Å (рис. 3, г). В данном случае координация осуществляется через атом азота нитрильной группы органической молекулы и поверхностным атомом кадмия. Полученные значения длин связей соотносятся с данными, полученными при квантово-химическом моделировании методом *DFT* поверхностных агентов на поверхности CdSe в работе [50]. Полученные авто-

рами значения длин связей Cd–N находились в пределах 2,42–2,45 Å при координации на поверхности КТ CdSe амина.

В случае закрепления на поверхности молекул мономерных звеньев полимеров длины связей Cd–Se на поверхности становятся на 2 % короче связей в объеме CdSe. Это свидетельствует о реконструкции поверхности и сжимающем напряжении [46], демонстрируемом молекулами полимеров, что приводит к более близкому расположению атомов Se и Cd на поверхности. Менее значительные изменения в геометрии поверхности при координации на CdSe молекул ВА-3РА и DPBA по сравнению со свободной поверхностью CdSe (рис. 3, б) свидетельствуют о том, что наличие молекул полимеров позволяет CdSe сохранить морфологию поверхности. Кроме того, применение данных полимеров при создании оптических материалов может позволить сохранить форму и размер КТ.

Далее были определены энергии донорно-акцепторной связи между поверхностными атомами Cd и мономерными звеньями полимеров, которые рассчитывались как разность между полной энергией CdSe, на поверхности которой расположена молекула полимера, энергией CdSe со свободной поверхностью и энергией изолированной молекулы полимера. Для системы с ВА-3РА было получено значение 177,4 кДж/моль, для DPBA – 259,3 кДж/моль. Следовательно, полимер с нитрильной группой способен образовывать более прочные связи с поверхностью CdSe.

Схожие значения энергии связи были получены при координации на поверхности не одной мономерной молекулы полимера, а цепочки, состоящей из четырех мономерных звеньев. При этом длины связей оказывались несколько короче и составляли от 2,10 до 2,33 Å. В этом случае энергии связи определялись как разность между полной энергией CdSe, на поверхности которой расположены четыре молекулы полимера, энергией CdSe с цепочкой из трех мономерных звеньев и энергией изолированной молекулы полимера. В качестве примера на рис. 3, д приведена поверхность CdSe с цепочкой из четырех мономерных звеньев ВА-3РА. Рассчитанная удельная энергия связи для системы с ВА-3РА составила 398,8 кДж/моль, для DPBA – 507,7 кДж/моль, что превышает значения, полученные при координации на поверхности одного мономерного звена. Это может быть связано с тем, что в данном случае

рассчитанная энергия взаимодействия полимера с поверхностью также включает энергию взаимодействия мономерных звеньев полимера друг с другом.

Полученные в результате расчетов энергии связи имеют достаточно большие значения, следовательно, рассмотренные ЖК-полимеры способны образовывать прочные связи с поверхностными атомами Cd и выступать в роли пассивирующих поверхностных агентов, позволяющих стабилизировать физико-химические свойства, форму и размер КТ CdSe.

Выводы

Применение жидкокристаллических полимеров при создании оптических функциональных материалов с квантовыми точками позволяет добиться организации квантовых точек в материале, стабилизировать их форму, размер и морфологию поверхности, улучшить механическую прочность материалов. В представленной работе было проведено квантово-химическое моделирование структурных и фотофизических свойств некоторых жидкокристаллических полимеров, используемых при создании материалов на основе полупроводниковых квантовых точек для устройств оптоэлектроники. Были получены данные об энергии низших возбужденных состояний веществ. Проведено моделирование взаимодействия изученных полимеров с поверхностью селенида кадмия. Установлено влияние строения жидкокристаллических полимеров на величину энергии связи с поверхностью селенида кадмия. Данные, полученные в ходе квантово-химических расчетов, показали, что рассмотренные полимеры способны образовывать прочные связи с поверхностными атомами кадмия и выступать в роли пассивирующих поверхностных агентов, позволяющих стабилизировать физико-химические свойства, форму и размер квантовых точек селенида кадмия. Представленные теоретические подходы к изучению взаимодействия жидкокристаллических полимеров с поверхностью полупроводниковых соединений могут быть использованы при теоретической оценке эффективности излучения материалов на их основе и при подборе компонентов устройств оптоэлектроники.

Квантово-химические расчеты были проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00100) с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН», вычислительных

ресурсов «Ломоносов» и «Чебышев» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [51] и Суперкомпьютерного центра имени Лейбница.

Список литературы / References

1. Banin U., Cao Y.W., Katz D., Millo O. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots. *Nature*, 1999, **400**, 542–544. DOI: 10.1038/22979.
2. Verma M., Patidar D., Sharma K.B., Saxena N.S. Synthesis, characterization and optical properties of CdSe and ZnSe quantum dots. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2015, **10** (3), 320–326. DOI: 10.1166/jno.2015.1768.
3. Shukla R.K., Galyametdinov Yu.G., Shamilov R.R., Haase W. Effect of CdSe quantum dots doping on the switching time, localised electric field and dielectric parameters of ferroelectric liquid crystal. *Liquid Crystals*, 2014, **41** (12), 1889–1896. DOI: 10.1080/02678292.2014.959571.
4. Danilov V.V., Panfutova A.S., Khrebtov A.I., Ambrosini S., Videnichev D.A. Optical limiting as result of photoinduced electron transfer in hybrid systems with CdSe/ZnS quantum dots, C₆₀ and Perylene. *Optics Letters*, 2012, **37** (19), 3948–3950. DOI: 10.1364/OL.37.003948.
5. Sukhanova A., Susha A.S., Bek A., Mayilo S., Rogach A.L., Feldmann J., Oleinikov V., Reveil B., Donvito B., Cohen J.H., Nabiev I. Nanocrystal-encoded fluorescent microbeads for proteomics: antibody profiling and diagnostics of autoimmune diseases. *Nano Letters*, 2007, **7** (8), 2322–2327. DOI: 10.1021/nl070966+.
6. Peng X.G., Schlamp M.C., Kadavanich A.V., Alivisatos A.P. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 7019–7029. DOI: 10.1021/ja970754m.
7. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 468–471. DOI: 10.1021/jp9530562.
8. Eychmüller A., Hässelbarth A., Katsikas L., Weller H. Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids. *Journal of Luminescence*, 1991, **48–49**, 745–749. DOI: 10.1016/0022-2313(91)90232-K.
9. Zou B.S., Little R.B., Wang J.P., El-Sayed M.A. Effect of different capping environments on the optical properties of CdS nanoparticles in reverse micelles. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1999, **72** (4), 439–450. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1999)72:4< 439::AID-QUA27>3.0.CO;2-Q.

10. Capek R.K., Lambert K., Dorfs D., Smet P.F., Poelman D., Eychmüller A., Hens Z. Synthesis of extremely small CdSe and bright blue luminescent CdSe/ZnS nanoparticles by a prefocused hot-injection approach. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 1743–1749. DOI: 10.1021/cm900248b.
11. Pattabi M., Saraswathi Amma B., Manzoor K. Photoluminescence study of PVP capped CdS nanoparticles embedded in PVA matrix. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42**, 828–835. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.08.029.
12. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. *Macromolecules*, 2008, **41**, 2178–2185. DOI: 10.1021/ma701983y.
13. Talroze R.V., Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasiliev R.B., Merekalov A.S., Gaskov A.M. Liquid crystal polymers as directing medium: creation of organized quantum dots composites. *Polymer Prepr. ACS*, 2007, **48** (2), 775–776.
14. Nguyen T.-D., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. CdS quantum dots encapsulated in chiral nematic mesoporous silica: new iridescent and luminescent materials. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 777–783. DOI: 10.1002/adfm.201302521.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
16. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chemical Physics Letters*, 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
17. Laikov D.N. PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
18. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chemical Physics Letters*, 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
19. Granovsky A.A. Firefly version 8. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
20. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, **14** (11), 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
21. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 1993, **47**, 558–561. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00355-X.
22. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, 1993, **48**, 13115–13118. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.13115.
23. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 1994, **49** (20), 14251–14269. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
24. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996, **6** (1), 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
25. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54** (16), 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
26. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50** (24), 17953–17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
27. Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/> (accessed January 15, 2019).
28. Freeman D.K., Mair S.L., Barnea Z. The structure and Bijvoet ratios of cadmium selenide. *Acta Crystallographica, Section A*, 1977, **33** (3), 355–359. DOI: 10.1107/S0567739477000977.
29. Bobrovsky A., Mochalov K., Oleinikov V., Sukhanova A., Prudnikau A., Artemyev M., Shibaev V., Nabiev I. Optically and electrically controlled circularly polarized emission from cholesteric liquid crystal materials doped with semiconductor quantum dots. *Advanced Materials*, 2012, **24** (46), 6216–6222. DOI: 10.1002/adma.201202227.
30. Tselikov G.I., Timoshenko V.Yu., Golovan L.A., Plenge J., Shatalova A.M., Shandryuk G.A., Kutergina I.Yu., Merekalov A.S., Rühl E., Talroze R.V. Role of the polymer matrix on the photoluminescence of embedded CdSe quantum dots. *ChemPhysChem*, 2015, **16** (5), 1071–1078. DOI: 10.1002/cphc.201402913.
31. Ezhov A.A., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Abramchuk S.S., Shatalova A.M., Manna P., Zubarev E.R., Talroze R.V. Liquid-crystalline polymer composites with CdS nanorods: structure and optical properties. *Langmuir*, 2011, **27** (21), 13353–13360. DOI: 10.1021/la203258r.
32. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. Influence of silver nanoparticles on the phase behavior of side-chain liquid crystalline polymers. *Langmuir*, 2004, **20** (25), 10868–10871. DOI: 10.1021/la048601h.
33. Beć K.B., Morisawa Yu., Kobashi K., Grabska Ju., Tanabe I., Tanimura E., Sato H., Wójcik M.J., Ozaki Yu. Rydberg transitions as a probe for structural changes and phase transition at polymer surfaces: an

- ATR-FUV-DUV and quantum chemical study of poly(3-hydroxybutyrate) and its nanocomposite with graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20** (13), 8859–8873. DOI: 10.1039/c7cp07271f.
34. Knyazev A.A., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Luminescence and energy transfer in poly(N-vinylcarbazole) blends doped by a highly anisometric Eu(III) complex. *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, **69** (9), 1473–1483. DOI: 10.1080/00958972.2016.1185781.
35. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металлomezоенов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 80–89. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical simulation of structure and photophysical properties of some lanthanide-containing metallomesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2016, **16** (2), 80–89. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80].
36. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. Preliminary communication Induction of the smectic phase in comb-shaped liquid crystalline ionogenic copolymers by hydrogen bond formation. *Liquid Crystals*, 1997, **23** (3), 447–451. DOI: 10.1080/026782997208370.
37. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 2003, **15** (14), 2854–2860. DOI: 10.1021/cm034081k.
38. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1998, **57** (3), 1505–1509. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
39. Aras M., Kiliç Ç. Combined hybrid functional and DFT+U calculations for metal chalcogenides. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141** (4), 044106-1–044106-8. DOI: 10.1063/1.4890458.
40. Yang P., Tretiak S., Masunov A., Ivanov S. Quantum chemistry of the minimal CdSe clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**, 074709-1–074709-12. DOI: 10.1063/1.2965532.
41. Rempel J.Y., Trout B.L., Bawendi M.G., Jensen K.F.J. Density Functional Theory Study of Ligand Binding on CdSe (0001), (000), and (110) Single Crystal Relaxed and Reconstructed Surfaces: Implications for Nanocrystalline Growth. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (36), 18007–18016. DOI: 10.1021/jp064051f.
42. Liu I.S., Lo H.H., Chien C.T., Lin Y.Y., Chen C.W., Chen Y.F., Su W.F., Liou S.C. Enhancing photoluminescence quenching and photoelectric properties of CdSe quantum dots with hole accepting ligands. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18** (6), 675–682. DOI: 10.1039/B715253A.
43. Wu N., Fu L., Aslam M., Wong K.C., Dravid V.P. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. *Nano Letters*, 2004, **4**, 383–386. DOI: 10.1021/nl035139x.
44. Shukla N., Liu C., Jones P.M., Weller D. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **266** (1), 178–184. DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00469-4.
45. Talapin D.V., Rogach A.L., Mekis I., Haubold S., Kornowski A., Haase M., Weller H. Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **202**, 145–154. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01078-0.
46. Meulenberg R.W., Jennings T., Strouse G.F. Compressive and tensile stress in colloidal CdSe semiconductor quantum dots. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2004, **70**, 235311-1–235311-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.235311.
47. Sapra S., Nanda J., Pietryga J.M., Hollingsworth J.A., Sarma D.D. Unraveling internal structures of highly luminescent PbSe nanocrystallites using variable-energy synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 15244–15250. DOI: 10.1021/jp061885p.
48. Winkler U., Eich D., Chen Z.H., Fink R., Kulkarni S.K., Umbach E. Thermal behaviour of CdS nanoparticles investigated by high resolution photoelectron spectroscopy. *Physica Status Solidi A*, 1999, **173**, 253–259. DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199905)173:1<253::AID-PSSA253>3.0.CO;2-W.
49. Winkler U., Eich D., Chen Z.H., Fink R., Kulkarni S.K., Umbach E. Detailed investigation of CdS nanoparticle surfaces by high-resolution photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 1999, **306** (1), 95–102. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00427-3.
50. Kilina J. Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131** (22), 7717–7726. DOI: 10.1021/ja9005749.
51. Воеводин Вл., Жуматий С., Соболев С., Антонов А., Брызгалов П., Никитенко Д., Стефанов К., Воеводин Вад. Практика суперкомпьютера «Ломоносов». *Открытые системы. СУБД* [Электронный ресурс], 2012, **7**, 36–39. Режим доступа: <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>. [Voevodin V.I., Zhumatiy S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin V. Practice of «Lomonosov» Supercomputer. *Open Systems J.*, 2012, **7**, 36–39. Available at: <http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.
Received 19 February 2019