

УДК 538.975_L-V:535:935

МЕЖСЛОЙНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА И ФИТОХЛОРИН-ФУЛЛЕРЕНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко, Х. Лемметюйнен¹, Х. Стубб²

В бислойных структурах Ленгмюра–Блоджетт, состоявших из монослоя молекул донорно-акцепторной диады фитохлорин-фуллерена и монослоя молекул диацетиленового спирта, изучался межслойный направленный перенос электрона при фотовозбуждении. В бислойной структуре расстояние между разделенными зарядами и время жизни этого состояния увеличивались по сравнению с монослоем диады. Обнаружена зависимость сигнала фотовольтаического отклика от степени полимеризации монослоя мономеров диена.

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к конструированию донорно-акцепторных молекулярных систем и изучению в них фотоиндуцированного разделения и направленного переноса зарядов [1 – 4]. Результаты таких исследований могут быть использованы при создании молекулярных устройств с заданными свойствами путем расположения отдельных молекул в определенной последовательности. Прогрессу в этом направлении в значительной степени способствовало открытие фуллеренов [5]. Фуллерен C_{60} является активным акцептором, способным принять до шести электронов [6].

¹Институт химии материалов, Тампере, Финляндия.

²Факультет физики, Академический Або Университет, Турку, Финляндия.

Недавно была синтезирована донорно-акцепторная диада, состоящая из фитохлорина и фуллерена C_{60} , ($\Phi x\Phi л$) [7]. Исследования фотохимии диады в растворах показали, что при поглощении фотона фитохлорином световая энергия превращается в энергию электростатическую посредством внутримолекулярного переноса электрона от фитохлорина к фуллерену [8].

Синтезированная диада представляла собой амфифильную систему, включающую гидрофобный фуллерен и ковалентно связанный с ним гидрофильный фитохлорин. Это позволило использовать диаду для приготовления методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) упорядоченных и однородно ориентированных молекулярных пленок, на которых были проведены исследования направленного фотоиндуцированного переноса электрона от фитохлорина (донор) к фуллерену (акцептор) путем измерения временной зависимости напряжения смещения, возникающего в результате образования пары разделенных зарядов (электрон-дырка). Такое состояние носит название Максвелловского заряда смещения [9]. В эксперименте измерение заряда смещения позволило получить прямую информацию о перемещении электрона в направлении нормали к плоскости ЛБ пленки. Время рекомбинации заряда измерялось с разрешением ≈ 10 нсек. Измерения фотовольтаических сигналов продемонстрировали движение заряда в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, обусловленное внутримолекулярным или внутрислойным переносом электрона от фитохлорина к фуллерену. При этом знаки сигналов зависели от ориентации молекул диады по отношению к поверхности подложки.

В бислойных структурах, состоявших из монослоя молекул $\Phi x\Phi л$ и монослоя поли(3-гексилтиофена) (вторичный донор), процесс переноса заряда оказался двухступенчатым [10]. На первом этапе электрон с фотовозбужденного Φx переходил на $\Phi л$, а затем на образовавшийся катион Φx^+ спонтанно переходил электрон из полимера. Эксперименты показали, что наиболее эффективно процесс направленного переноса заряда происходил тогда, когда монослой полимера находился в непосредственном контакте с фитохлоринами монослоя диады.

Целью настоящей работы явилось приготовление ЛБ структур, в которых было возможно не только наблюдать направленный межслойный перенос фотоиндуцированных зарядов с временным разрешением, но и воздействовать на характеристики данного процесса путем изменения свойств монослоя вторичного донора. Система состояла из трех функциональных единиц: вторичного электронного донора, полидиацетилена (Π), первичного электронного донора, фитохлорина, и электронного акцептора, фуллерена.

Выбор молекул производной диацетилена для получения монослоя вторичных доно-

ров был обусловлен уникальными оптическими свойствами диinov. Так диацетилены, будучи прозрачными кристаллами мономеров, под действием УФ излучения превращаются в интенсивно окрашенные полимерные кристаллы [11]. Аналогичные процессы происходят и в ЛБ пленках. Ожидалось, что изменение состояния вторичных доноров при увеличении дозы УФ облучения будет приводить к изменению фотоэлектрических характеристик образцов диада/диин.

Процедура приготовления диады подробно описана в работе [7]. Способ приготовления диацетиленового спирта (Д) $C_{16}H_{33}CO_2CH_2(C \equiv C)_3CH_2OH$ со сложноэфирной группой в гидрофобной части молекулы диина представлен в работе [12]. Кроме того, в экспериментах использовался октадециламин (ОДА). На рис. 1 схематически показана структура молекул диады.

Для формирования лентгмюровских пленок и переноса их на твердые подложки использовалась установка KSV LB 5000 (KSV Instruments Ltd.). При подготовке субфазы вода очищалась с помощью фильтрующей системы Millipore Milli-Q (Millipore Corp.). Для получения величины $pH \sim 6.5$ в воду добавлялся фосфатный буфер. Сформированные на поверхности субфазы монослойные пленки переносились на подложки методом вертикального лифта. Условия формирования монослоев диина и смеси молекул диады и ОДА, а также их переноса на твердые подложки были описаны ранее в работах [9, 13, 14].

При изготовлении образцов для оптических измерений в качестве подложек использовались кварцевые пластинки, а для фотоэлектрических измерений применялись стеклянные пластинки, частично покрытые полупрозрачной проводящей пленкой, состоящей из индия и окиси олова (ИТО электрод).

Полимеризация монослоев диацетилена в структурах образцов осуществлялась с помощью ртутной лампы ($\lambda_{max} = 254 \text{ нм}$) низкого давления мощностью 15 Вт с расстояния $\sim 250 \text{ мм}$.

Исследования ряда диинового спиртов, модифицированных в гидрофобной части молекулы, показали высокую активность молекул выбранного диацетилена в реакции топохимической фотополимеризации в ЛБ пленках [14, 15], что и послужило поводом для использования его в данной работе.

Спектры поглощения образцов, приготовленных на кварцевых подложках, записывались и анализировались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2501 PC.

Непосредственно перед началом измерений фотовольтаических характеристик образца на его структуру, приготовленную на стеклянной подложке с ИТО электро-

дом (нижним), наносился второй (верхний) электрод. Верхними электродами служили контактные площадки в виде полосок алюминия шириной 1 мм и толщиной 20 нм, которые получались с помощью масок при термическом распылении алюминия в вакууме.

Для измерения заряда смещения, возникавшего при оптическом возбуждении образца, и изучения временной зависимости его фотовольтаического отклика использовалось устройство, описанное ранее в работах [16, 17]. Исследуемые образцы имели следующую структуру: стеклянная подложка / ITO электрод / 9 слоев ОДА / монослой Д / монослой смеси молекул ФхФл и ОДА / 20 слоев ОДА / Al электрод. Активными в такой структуре являлись слои диина и диады. Перенос монослоя на подложку мог осуществляться как при перемещении подложки из воздуха в субфазу (вниз), так и в обратном направлении (вверх). Это позволяло получать пленочные структуры с различной ориентацией молекул донорно-акцепторной диады и диина по отношению к поверхности ITO электрода. Перекрытие верхним электродом нижнего электрода устанавливалось с помощью механической маски, через которую происходило напыление алюминиевого электрода, и составляло от 3 до 10 мм^2 . В этих условиях электрическая емкость образцов была менее 10 нФ. Темновая проводимость образцов была незначительной. Их типичное сопротивление превышало величину $10^9 \Omega$, и образцы могли рассматриваться как обычные конденсаторы. Благодаря значительной величине входного сопротивления усилителя (100 МΩ или 10 ГΩ) измерения Максвелловского заряда смещения проводились в фотовольтаическом режиме во временных интервалах от 10 нс до 0.01 с или 1 с, соответственно. Таким образом, амплитуды сигналов были прямо пропорциональны числу зарядов и их смещению в направлении, перпендикулярном плоскости пленочной структуры.

Для оптического возбуждения образцов использовался лазер на красителях с длиной волны излучения 670 нм, который накачивался с помощью второй гармоники Nd:YAG лазера с модулированной добротностью. Длительность импульса возбуждения составляла 10 нс и определяла временное разрешение системы.

В экспериментах перенос монослоев активных молекул на твердые подложки проводился в определенной последовательности. На подложку с девятью изолирующими слоями ОДА (гидрофобная поверхность) при ее перемещении из воздуха в субфазу (вниз) наносился монослой мономеров диина. Затем поверхность субфазы очищалась и на нее наносилась смесь молекул диады и ОДА (молярное соотношение 3:7). После формирования монослоя смеси подложка перемещалась из субфазы на воздух (вверх) и пленка ФхФл/ОДА переносилась на поверхность образца. Таким образом, последовательность

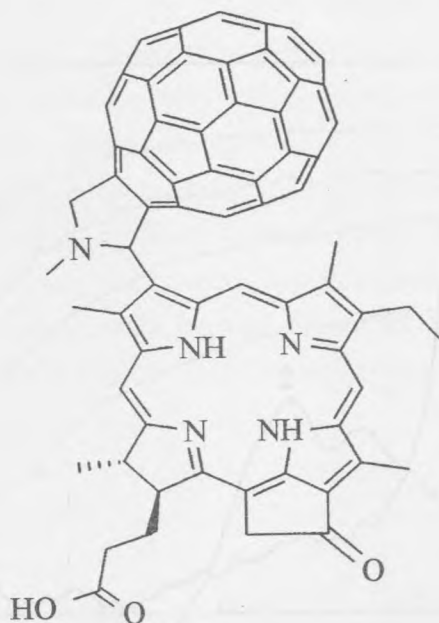


Рис. 1. Схематическое изображение донорно-акцепторной диады фитохлорин-фуллерена.

активных молекул в структуре в направлении нормали к плоскости подложки, была следующей: диин Д (вторичный донор) – фитохлорин (первичный донор) – фуллерен (акцептор). При этом расстояние от фитохлорина до диацетиленового фрагмента молекулы диина оказывалось наименьшим и соответствовало протяженности гидрофильной части этой молекулы. Согласно [10] такая последовательность в расположении активных молекул была наиболее предпочтительной при изучении процесса направленного фотоиндуцированного переноса заряда в бислойной структуре. Последним этапом приготовления полной структуры образца было нанесение двадцати изолирующих слоев ОДА. УФ облучение образцов осуществлялось непосредственно после приготовления структур, но перед нанесением верхних электродов.

Спектр поглощения ЛБ пленки смеси молекул диады и октадециламина показан на рис. 2 (кривая 1). В спектре отчетливо видны две полосы (в области 680 и 430 нм), отвечающие первому и второму возбужденному синглетному состоянию фитохлорина и известные как полоса Q и полоса Soret, соответственно [9]. Важно отметить, что УФ облучение этих пленок в течение 10 минут не приводило к каким-либо заметным изменениям их спектров поглощения.

Ранее было показано, что молекулы диацетиленового спирта, используемого в данной

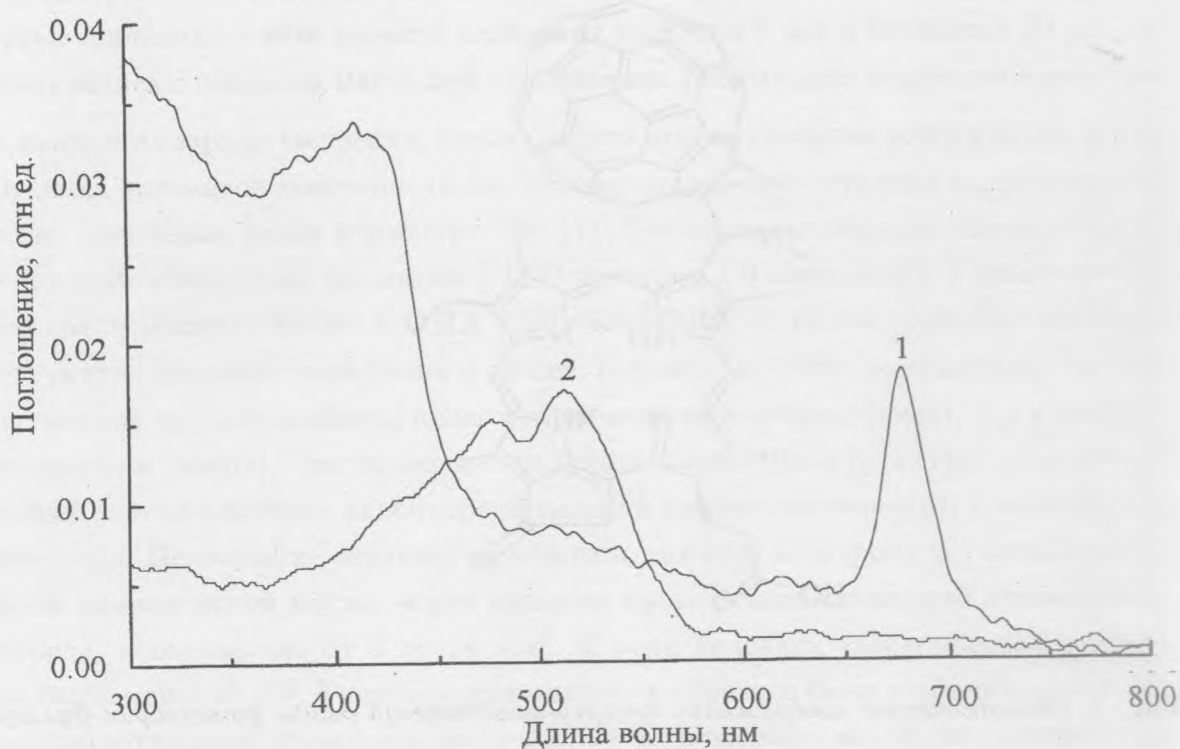


Рис. 2. Спектры поглощения ЛБ монослоев: 1 – смеси молекул диады и молекул октадециламина (молярное соотношение 3:7); 2 – частично полимеризованных молекул диацетиленового спирта (на отдельных кварцевых подложках).

работе, в состоянии ЛБ пленок полимеризуются под действием УФ света и образуют, в основном, красную форму полимера (максимум поглощения в области 500 нм) [14, 15]. Образцы, приготовленные в данной работе и подвергнутые УФ облучению, имели в своей структуре монослой частично полимеризованных дииннов с красной формой полимера (рис. 2, кривая 2). Из рисунка видно, что Q -полоса поглощения диады и полоса поглощения красной формы полимера существенно разнесены по шкале длин волн. Это давало возможность в условиях эксперимента осуществлять селективное фотовозбуждение хромофора фитохлорина (первичный донор) на длине волны излучения лазера.

Проведенные эксперименты показали, что фотовольтаические сигналы, полученные на бислойных структурах Д/ФхФл, зависели от дозы предварительного УФ облучения мономеров диина. На рис. 3 представлены фотовольтаические отклики образцов, в которых в результате фотополимеризации дииннов в монослое вторичного донора образовывалась красная форма полимера. Видно, что с увеличением доли полимеризованных

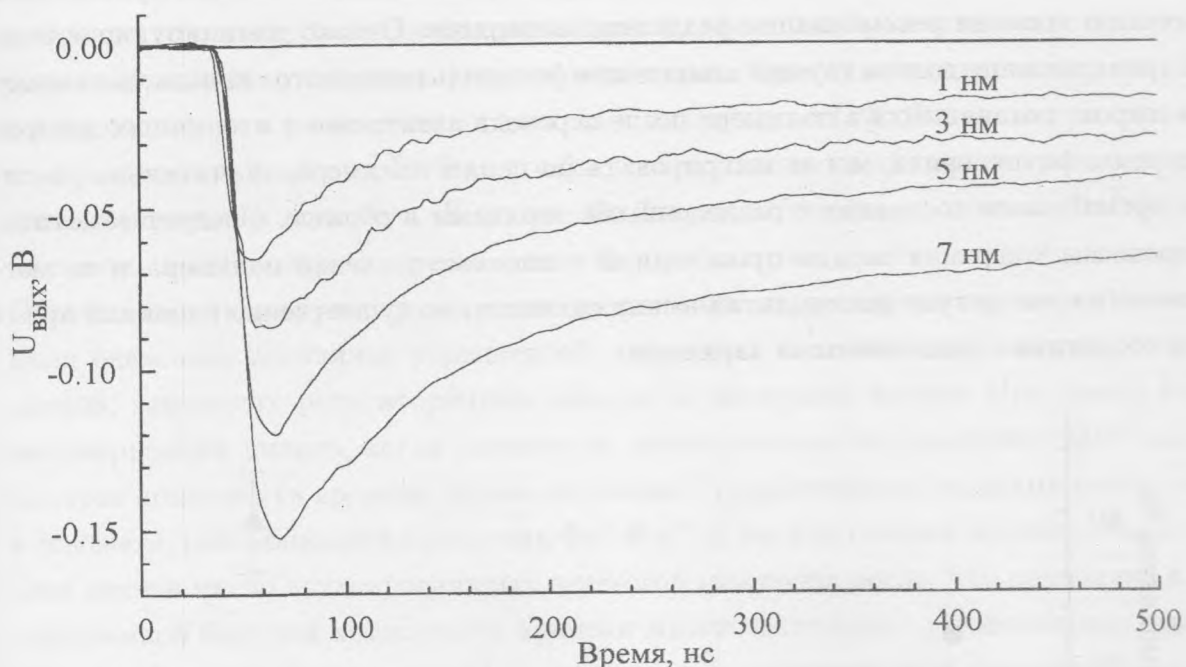


Рис. 3. Фотовольтаические отклики бислойных структур при наличии красной формы полимера в слое вторичного донора. Амплитуда сигнала растет с увеличением дозы УФ облучения монослоя диinov.

молекул в монослое диина амплитуда фотовольтаического отклика при селективном фотовозбуждении фитохлорина возрастала, что являлось результатом роста числа вторичных доноров, участвовавших в процессе межслойного разделения зарядов. Формы сигналов отражали процесс рекомбинации разделенных зарядов и указывали на многоэкспоненциальный характер затухания сигналов.

На рис. 4 показаны изменения времени жизни и относительной амплитуды быстрой компоненты фотовольтаического сигнала (в интервале времени до 100 нс) в зависимости от дозы УФ облучения образцов. С ростом степени полимеризации пленки диinov наблюдался рост времени жизни состояния с разделенными зарядами (быстрая компонента). При этом росла полная амплитуда сигнала фотовольтаического отклика, а амплитуда сигнала быстрой компоненты по отношению к полному сигналу уменьшалась. Увеличение времени жизни состояния с разделенными зарядами (быстрая компонента) было обусловлено увеличением расстояния, на которое переносился заряд при

включении в процесс переноса вторичного донора – полидиацетилена, что приводило к увеличению времени рекомбинации разделенных зарядов. Однако доминирующая роль здесь принадлежала долгоживущей компоненте фотовольтаического сигнала, поскольку часть дырок, появившихся в полимере после перехода электронов с вторичных доноров на катионы фитохлорина, могла мигрировать по цепям полимера, значительно увеличивая время жизни состояния с разделенными зарядами в образце. Следует заметить, что процессы миграции заряда происходили в плоскости пленки полимера и не могли влиять на амплитуду фотовольтаических сигналов, но существенно изменяли время жизни состояния с разделенными зарядами.

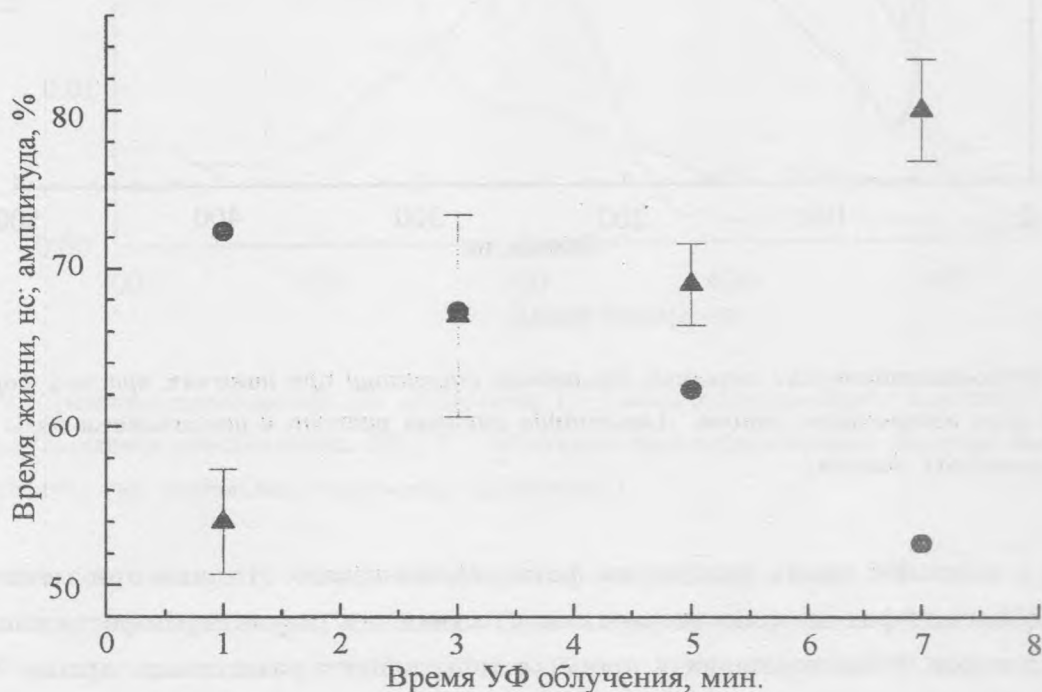


Рис. 4. Изменения времени жизни (▲) и относительной амплитуды (●) быстрой компоненты фотовольтаического сигнала в зависимости от дозы УФ облучения монослоя дишнов.

Согласно простой модели двухступенчатого перехода [10], фотовозбужденный электрон переходил с фитохлорина на фуллерен, $\text{ПФх}^*\text{Фл} \rightarrow \text{ПФх}^+\text{Фл}^-$, (внутримолекулярный переход), а затем электрон с полимера спонтанно переходил на катион фитохлорина, $\text{ПФх}^+\text{Фл}^- \rightarrow \text{П}^+\text{ФхФл}^-$, (межслойный переход). При незначительном количестве полимера в образце сигнал фотовольтаического отклика был почти идентичен сигналу от монослоя молекул диады, представленному в работе [10]. С увеличением коли-

чества полимера в монослое дииннов росло число двухступенчатых переходов электрона в образце, что приводило к увеличению расстояния между разделенными зарядами (по сравнению с молекулой диады), а, следовательно, к росту амплитуды сигнала. Время жизни состояния с разделенными зарядами в структуре **ПФхФл** оказалось значительно длиннее, чем в пленке **ФхФл**, что было обусловлено процессом миграции дырок по цепям сопряжения полимера. В пленке **ФхФл** рекомбинация состояния $\text{Фх}^+\text{Фл}^-$ происходила, в основном, за время около 30 нс (быстрая компонента) [9]. В структуре **ПФхФл** короткоживущая компонента времени жизни состояния с разделенными зарядами оказалась величиной усредненной, зависящей от количества полимеризованных дииннов, играющих роль вторичных доноров в бислойной пленке. При малой степени полимеризации дииннов, когда количество двухступенчатых переходов было невелико, быстрая компонента времени жизни состояния с разделенными зарядами определялась, в основном, рекомбинацией состояния $\text{Фх}^+\text{Фл}^-$. С ростом степени полимеризации монослоя дииннов число двухступенчатых переходов электрона росло, что приводило к росту усредненной быстрой компоненты времени жизни состояния с разделенными зарядами (рис. 4). Понятно, что в таких условиях численное значение этой компоненты являлось действительно усредненной величиной, учитывающей одновременную рекомбинацию по двум состояниям: $\text{Фх}^+\text{Фл}^-$ (там, где рядом с фитохлорином имелись только мономерные диинны) и $\text{П}^+\text{ФхФл}^-$ (там, где фитохлорин находился в контакте с полимером). Из рис. 4 следует, что усредненная короткоживущая компонента времени жизни при рекомбинации состояния с переносом заряда в структуре **ПФхФл** составляла более 80 нс при достигнутой в эксперименте степени полимеризации монослоя дииннов. К сожалению, оценить количественно степень полимеризации мономеров диинна в монослое вторичного донора образцов не представлялось возможным из-за малой величины поглощения в монослое вторичного донора и значительного рассеяния света многослойной структурой образцов.

Итак, можно предложить следующую модель поведения исследованной системы. При незначительной полимеризации монослоя молекул диинна количество "работающих" вторичных доноров меньше количества диад и переходы фотовозбужденных электронов совершаются, в основном, с фитохлорина на фуллерен. С увеличением дозы УФ облучения образца число вторичных доноров возрастает, что приводит к заметному увеличению амплитуды фотовольтаического отклика и времени жизни состояния с разделенными зарядами за счет увеличения расстояния между разделенными зарядами и миграции зарядов по полимерным цепям, соответственно. Таким образом, с ростом

числа вторичных доноров (степени полимеризации монослоя диина) наблюдается увеличение амплитуды долгоживущей компоненты фотовольтаического отклика образца и возрастание всего сигнала в целом. При этом амплитуда короткоживущей компоненты сигнала уменьшается. Такую модель можно назвать моделью переключения, имея в виду, что добавление вторичного донора переключает режим диады из одной моды, короткоживущей, в другую, долгоживущую.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gust D. and Moore T. A. Topics in Current Chemistry. Springer-Verlag; Berlin Heidelberg, **159**, (1991).
- [2] Wasielewski M. R. Chem. Rev., **92**, 435 (1992).
- [3] Naito K., Sakurai M., and Egusa S. J. Phys. Chem. A, **101**, 2350 (1997).
- [4] Wang Y. and Suna A. J. Phys. Chem. B, **101**, 5627 (1997).
- [5] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et al. Nature, **318**, 162 (1985).
- [6] Imahori H. and Sakata Y. Adv. Mater., **9**, 537 (1997).
- [7] Halaja J., Tauber A. Y., Abel Y., et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1**, 2403 (1999).
- [8] Tkachenko N. V., Rantala L., Tauber A. Y., et al. J. Am. Chem. Soc., **121**, 9378 (1999).
- [9] Tkachenko N. V., Vuorimaa E., Kesti T., et al. J. Phys. Chem. B, **104**, 6371 (2000).
- [10] Alekseev A. S., Tkachenko N. V., Tauber A. Y., et al. Chem. Phys., **275**, 243 (2000).
- [11] Арсланов В. В. Успехи химии, **60**, 1155 (1991).
- [12] Грудинин А. Л., Кошкина И. М., Домнин И. Н. Журн. орган. химии, **29**, 1947 (1993).
- [13] Alekseev A. S., Viitala T., Domnin I. N., et al. Langmuir, **16**, 3337 (2000).
- [14] Alekseev A., Domnin I., Grudin A., et al. Macromol. Chem. Phys., **201**, 1317 (2000).
- [15] Алексеев А. С., Домнин И. Н., Лемметюйнен Х. и др. Журн. физич. химии, **76**, 898 (2002).
- [16] Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N., and Lemmetyinen H. Adv. Mater. Opt. Electron., **2**, 115 (1993).

- [17] Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N., and Lemmetyinen H. Adv. Mater. Opt. Electron., **2**, 211 (1993).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 14 мая 2003 г.