

УДК 538.975\_L-V:535

## ТОНКАЯ ПЛЕНКА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА С ШИРОКОЙ ПОЛОСОЙ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. С. Алексеев<sup>1</sup>, И. Н. Домнин<sup>2</sup>, А. Б. Иванов<sup>1</sup>

*Изучена полимеризация пленок Ленгмюра–Шефера спиртовой производной несимметричного диинового N-арилкарбамата MeO-4-2 в условиях длительного УФ-облучения. Использование исходного раствора молекул диина в хлороформе с предельно низкой концентрацией для формирования ленгмюровского монослоя позволило получить пленки полидиацетиленов со стабильными и одновременно присутствующими в образце голубой и пурпурной фазами полимера. Впервые ЛШ пленка полидиацетиленов эффективно поглощала свет в видимой части спектра в интервале от 400 до 680 нм.*

**Ключевые слова:** монослои Ленгмюра–Шефера, несимметричные диинового N-арилкарбаматы, фазы полидиацетиленов, длина сопряжения полимерной цепи.

*Введение.* На тонкие органические пленки возлагаются большие надежды, поскольку они являются полезными компонентами во многих практических приложениях, например, в детекторах, датчиках, дисплеях и компонентах электронных схем. Известно, что коэффициенты поглощения света органических материалов существенно выше, чем неорганических. Так, например, тонкие пленки полидиацетиленов (ПДА), приготовленные на основе различных производных диацетиленов (ДА), обладают значительным оптическим поглощением в видимой области спектра. Их характеристики могут изменяться в результате различных внешних воздействий (оптических [1], механических напряжений [2], тепла [3], изменений химической среды [4, 5]).

Экспериментальные образцы амфифильных молекул диинового часто создают методами Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) или Ленгмюра–Шефера (ЛШ) в виде моно- и мультислойных пленок [6]. Изучение ряда спиртовых производных несимметричных диинового

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: alexanderalekseev@yandex.ru.

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Россия, Санкт-Петербург, Петергоф.

*N*-арилкарбаматов в состоянии ЛШ пленок показало переход бесцветных пленок ДА в интенсивно окрашенные полимерные пленки красной, пурпурной или голубой фазы под действием УФ-излучения [7–10]. Ниже схематично представлен переход пленки ДА мономеров в состояние ПДА в результате фотополимеризации образца (рис. 1). Вид фазы зависел от количества метиленовых групп ( $m$  – в гидрофобной части,  $n$  – в гидрофильной части) и типа арильного заместителя (в нашем случае – метоксигруппы) в молекулах мономеров.

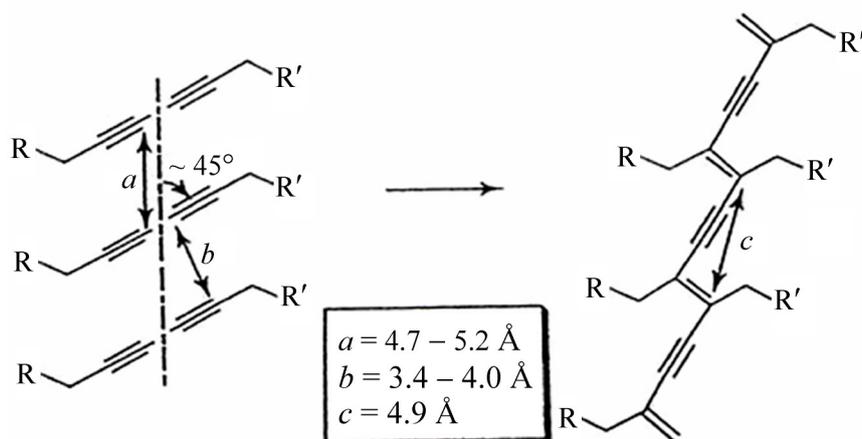


Рис. 1: Схематическое изображение перехода ДА в ПДА и геометрические условия его осуществления [11].

Проведенные исследования позволили впервые обнаружить нехарактерный для любых спиртовых производных диацетилена переход мономеров в стабильные полимеры голубой фазы под действием УФ-излучения. Речь идет о трех спиртовых производных диацетилена с различным значением  $m$  (4, 5, 6) при  $n = 2$  и метокси группой (MeO) в арильном заместителе. Общая структурная формула этих соединений имеет следующий вид:  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_m(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ . В дальнейшем в тексте эти вещества будут обозначаться как MeO- $m$ -2.

Экспериментально установлено, что наиболее упорядоченная структура ленгмюровской пленки таких молекул на поверхности водной субфазы формируется тогда, когда в их гидрофильной части имеются только две группы  $\text{CH}_2$  [8]. При наличии двух метиленовых групп в гидрофильной части молекулы и пяти групп в гидрофобной части (MeO-5-2) удалось получить полимерные пленки голубой фазы, обладающие исключительной устойчивостью к повышенным температурам окружающей среды и продолжительному облучению УФ-светом [9]. Добавление еще одной  $\text{CH}_2$  группы в гидрофобную

часть молекулы (MeO-6-2) позволило приготовить пленку мономеров, которая после 1 минуты УФ-облучения переходила в состояние полидиацетилена голубой фазы с максимумом экситонной части полосы поглощения ПДА вблизи 620 нм. С увеличением времени облучения до 80 минут происходил рост величины поглощения (т.к. росло количество полимера в образце), а также наблюдался постепенный сдвиг максимума полосы вплоть до 648 нм, что соответствовало увеличению длины сопряжения цепей ПДА голубой фазы [10].

Ранее мы проводили похожие исследования с диинами, молекулы которых содержали 4 метиленовых группы в их гидрофобной части (MeO-4-2) [8]. В тех экспериментах время облучения УФ-светом монослойных образцов не превышало 20 минут. В результате фотополимеризации образовывалась пленка ПДА голубой фазы. В процессе УФ-облучения пленки в спектре поглощения происходило перераспределение амплитуд экситонной и колебательной составляющих в пользу последней.

Целью настоящего исследования стало изучение пленочных структур на основе молекул диина MeO-4-2 в условиях низкой концентрации молекул в растворе при приготовлении монослоев для определения состояния пленки при более длительном (до 80 минут) УФ-облучении образцов с учетом всех результатов, представленных выше.

*Экспериментальная часть.* Условия синтеза исследуемого вещества были представлены в [8]. Приготовление монослоя молекул диина на поверхности водной субфазы (Milli-Q) осуществлялось в ленгмюровской ванне установки KSV LB 5000 System 2 (KSV Ltd., Финляндия). Формирование монослоя происходило при стандартных параметрах процесса, описанных ранее [8]. Важное изменение касалось концентрации раствора молекул диина в хлороформе, приготовленного для его распределения по водной поверхности субфазы. В данных экспериментах концентрация молекул в растворе была снижена в 4 раза по сравнению с предыдущими исследованиями (0.25 мМ), и составила 0.06 мМ. Причина этого заключалась в стремлении получить более совершенную упорядоченную структуру ленгмюровского монослоя, когда процесс его формирования начинался с сильно разреженного (газового) состояния молекул на поверхности субфазы. Это позволяло снизить вероятность агрегирования молекул мономеров в  $\text{CHCl}_3$  растворе и сформировать более упорядоченную ленгмюровскую пленку на поверхности субфазы. Результатом такого подхода стало изменение характера изотермы сжатия монослоя, по сравнению с изотермой, измеренной при использовании раствора с концентрацией 0.25 мМ (рис. 2). Принимая во внимание повышенную плотность молекул диина в агрегатах и их возможную трехмерность, можно прийти к заключению, что

при концентрации раствора 0.25 мМ наличие большего количества агрегатов занижало истинное значение величины средней площади, приходящейся на одну молекулу в ленгмюровском монослое. Скорость движения барьеров ванны при формировании монослоя составляла всего 3 мм·мин<sup>-1</sup>.

Перенос трех монослоев диина на кварцевые подложки, покрытые пятью ЛБ подслоями октадециламина (ОДА), осуществлялся ЛШ методом при поверхностном давлении в монослое 27 мН/м. Коэффициент переноса был близок к 1.

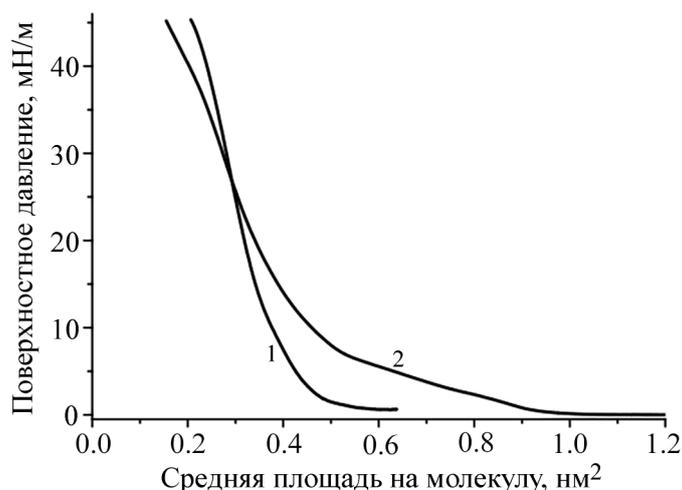


Рис. 2: Изотермы сжатия ленгмюровского монослоя молекул MeO-4-2 на поверхности водной субфазы, с концентрацией исходного раствора 0.25 мМ (1) и 0.06 мМ (2).

Фотополимеризация пленок на подложках осуществлялась, как и в предыдущих исследованиях, с помощью ртутной лампы низкого давления Philips TUV 30W на длине волны 254 нм. Мощность лампы составляла 30 Вт. Расстояние между источником излучения и образцом было ~25 см. Во избежание нагрева образца время УФ-облучения в непрерывном режиме не превышало 5 минут. Перерывы в облучении составляли 5–7 минут. Спектры поглощения образцов до начала полимеризации и после каждой дозы УФ-облучения регистрировались с помощью спектрофотометра Cintra 4040 (GBC Scientific Equipment, Австралия).

На начальном этапе исследований ленгмюровский монослой формировался на поверхности субфазы с использованием раствора молекул диина MeO-4-2 в хлороформе с концентрацией 0.25 мМ. Данные спектроскопических исследований, представленные на рис. 3, были получены на образцах, приготовленных в едином эксперименте путем переноса на одну подложку монослоя диина ЛБ методом (из воды на воздух) и затем

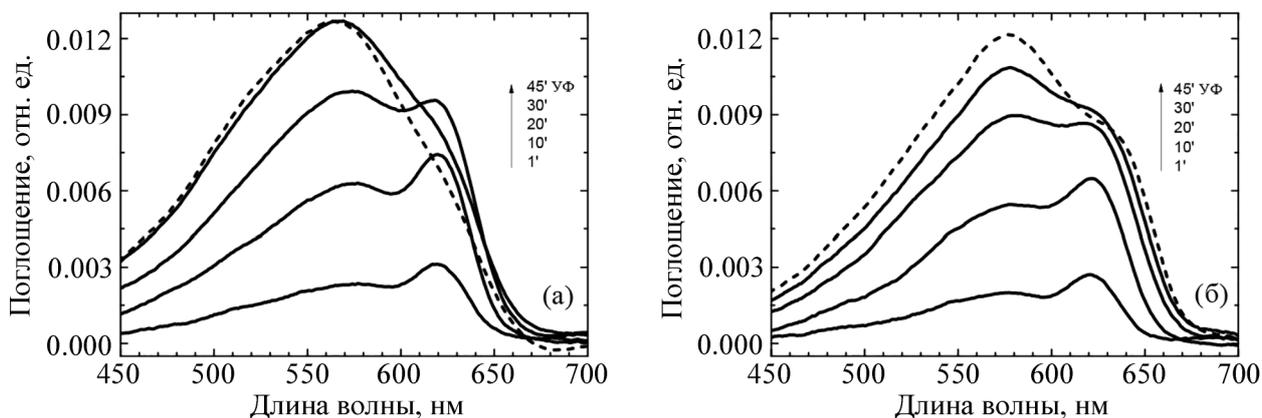


Рис. 3: Изменение спектра поглощения ЛБ (а) и ЛШ (б) монослоя в зависимости от времени УФ-облучения. Концентрация исходного раствора молекул в  $\text{CHCl}_3 \sim 0.25 \text{ мМ}$ .

на другую подложку ЛШ методом. После УФ-облучения ЛБ монослоя диана в течение 45 минут ПДА голубой фазы, образовавшийся после начала процесса фотополимеризации, практически полностью перешел в пурпурную фазу с максимумом оптического поглощения около 570 нм (рис. 3(а)). В тех же условиях результат полимеризации ЛШ монослоя в течение первых 20 минут УФ-облучения был таким же, как для ЛБ монослоя. Однако после 45 минут воздействия УФ-света полоса поглощения ПДА голубой фазы не исчезла, а незначительно уменьшившись по амплитуде, показала тенденцию к сдвигу в длинноволновую область (рис. 3(б)). Такой результат свидетельствовал о более совершенной структуре пленки, приготовленной ЛШ способом. Сдвиг полосы поглощения указывал на возможность увеличения длины сопряжения полимерной цепи и на необходимость проведения дальнейших исследований, результаты которых приведены ниже.

Новые экспериментальные образцы были приготовлены ЛШ методом на основе раствора молекул диана в хлороформе с концентрацией 0.06 мМ по процедуре, указанной выше. На рис. 4(а) представлены спектры поглощения, измеренные после УФ-облучения образца с тремя ЛШ слоями молекул диана MeO-4-2 во временном интервале от 1 до 80 минут. Переход молекул мономера в ПДА голубой фазы происходил уже при малых дозах облучения. При этом в интервале времени от 0 до 10 минут УФ-облучения наблюдался значительный рост величины поглощения в области спектра, характерной для голубого полимера, и одновременный сдвиг максимума полосы поглощения в длинноволновую сторону, свидетельствующий об увеличении длины сопряжения цепи голубого полимера. Более наглядно это представлено на рис. 4(б). Сдвиг максимума полосы

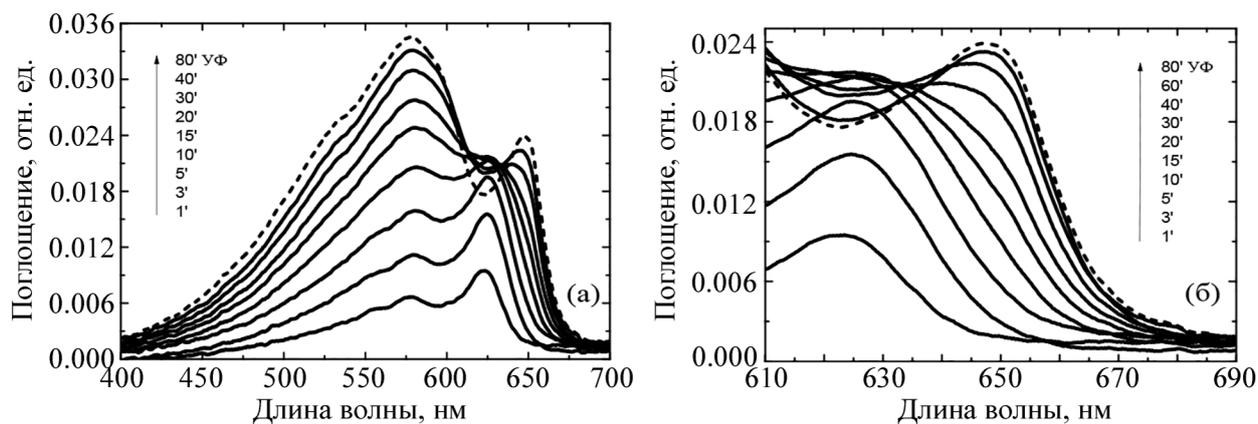


Рис. 4: Изменение спектра поглощения образца с тремя ЛШ слоями MeO-4-2 от времени УФ-облучения в интервале от 1 до 80 минут (а), и фрагмент того же рисунка в области поглощения голубой фазы ПДА (б).

оптического поглощения голубого полимера в длинноволновую область и изменение его амплитуды с увеличением времени УФ-облучения образца показаны на рис. 5(а) и 5(б), соответственно. Похожая зависимость сдвига полосы оптического поглощения наблюдалась нами ранее для пленки голубого ПДА, полученной путем фотополимеризации молекул диина MeO-6-2 [10].

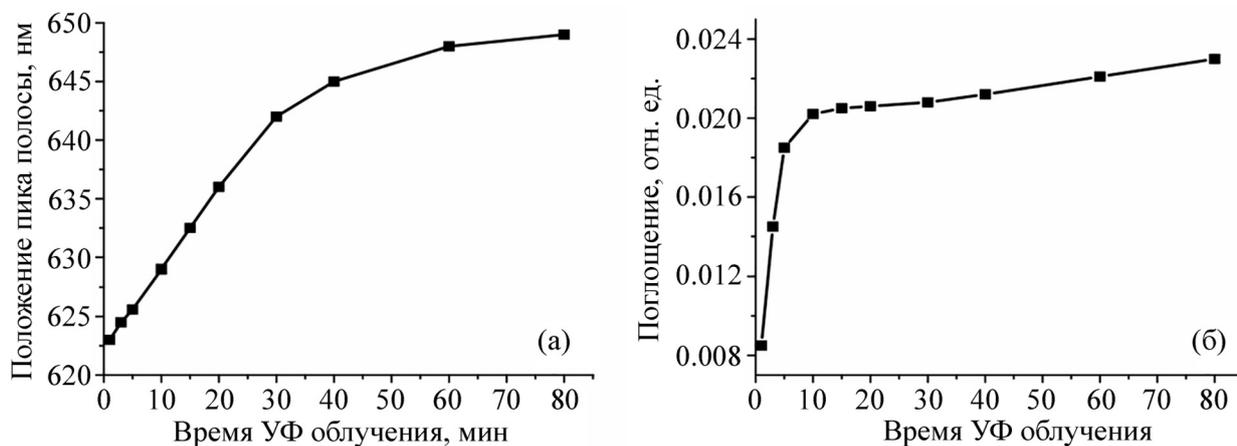


Рис. 5: Изменение положения максимума экситонной полосы поглощения ПДА голубой фазы (а) и ее интенсивности (б) с увеличением времени УФ-облучения образца.

Одновременно с изменениями, происходившими в полосе поглощения голубого ПДА, наблюдался рост амплитуды поглощения в области, характерной как для колебатель-

ной части спектра голубого ПДА, так и для экситонной части спектра поглощения пурпурного полимера. После 15 минут УФ-облучения в спектре поглощения образца появилось небольшое увеличение поглощения в области 530 нм, характерной для колебательной части спектра поглощения пурпурной фазы ПДА [7, 12]. После 80 минут воздействия УФ-света на пленочную структуру молекул спиртовой производной диацетилена MeO-4-2 произошел переход молекул мономеров в стабильные полимеры голубой и пурпурной фаз ПДА. При этом в процессе полимеризации происходил сдвиг полосы поглощения голубого ПДА в длинноволновую область (рис. 5(а)), что согласно работе [13] указывало на рост длины сопряжения полимерных цепей. Важно отметить, что спектральные характеристики ПДА пленок данного класса оставались неизменными в обычных условия хранения при комнатной температуры в течение года и более. Следует напомнить, что до недавнего времени о получении ПДА стабильной голубой фазы на основе различных спиртовых производных диацетилена в литературе не сообщалось. Ситуация изменилась только с появлением и изучением спиртовых производных несимметричных диинных *N*-арилкарбаматов [7–10, 14, 15].

Возвращаясь к рис. 5(б) и сравнивая зависимость интенсивности полосы поглощения ПДА голубой фазы от времени УФ-облучения для случая MeO-4-2 с аналогичной зависимостью для MeO-6-2 [16], можно отметить их различный характер. В случае MeO-6-2, когда пленка мономеров под воздействием УФ-света переходила в ПДА голубой фазы, количество полимера от времени облучения плавно возрастало и через 30 минут выходило на насыщение. При облучении пленки диина MeO-4-2 первые 10 минут происходил чуть более быстрый рост величины поглощения в области голубой фазы ПДА, переходивший далее в его слабое плавное увеличение (рис. 5(б)). Причина такого поведения может заключаться в образовании в пленке наряду с ПДА голубой фазы полимера пурпурной фазы, появление которого стало заметным в спектре поглощения образца после 10–15 минут УФ-облучения (рис. 4(а)). Очевидно, что для более четкого понимания процессов, происходящих в тонкой пленке диина MeO-4-2, начиная с лэнгмюровского монослоя и заканчивая образованием и изменением состояния полимерной пленки на разных этапах УФ-облучения, необходимо привлечение методов структурных исследований.

*Заключение.* Таким образом, после фотополимеризации пленочной структуры, созданной на основе молекул производной диацетилена MeO-4-2 с использованием исходного раствора вещества с низкой концентрацией была впервые получена стабильная полимерная пленка, в которой одновременно существовали две фазы ПДА (голубая и

пурпурная). Создание пленочных структур ПДА с широкой полосой оптического поглощения в видимой области спектра открывает возможности для их эффективного использования в молекулярной электронике (например, в устройствах с фотоиндуцированным переносом электронов [17]).

Авторы выражают благодарность Р. М. Саримову за предоставленную возможность использования оборудования для проведения спектральных измерений образцов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] X. Chen, G. Zhou, X. Peng, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4610 (2012).  
<https://doi.org/10.1039/C2CS35055F>.
- [2] A. R. Burns, R. W. Carpick, D. Y. Sasaki, et al., *Tribology Letters* **10**, 89 (2001).  
<https://doi.org/10.1023/A:1009018110915>.
- [3] C. Tanioku, K. Matsukawa, A. Matsumoto, *Appl. Mater. Interfaces* **5**, 940 (2013). DOI: 10.1021/am302603p.
- [4] R. W. Carpick, D. Y. Sasaki, M. S. Marcus, et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, R679 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/23/R01.
- [5] J. Lee, S. Seo, J. Kim, *Adv. Funct. Materials* **22**, 1632 (2012). DOI: 10.1002/adfm.201102486.
- [6] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, New York, 1990).  
<http://doi.org/10.1007/978-1-4899-3716-2>.
- [7] A. Alekseev, P. Ihalainen, A. Ivanov, et al., *Thin Solid Films* **612**, 463 (2016).  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.044>.
- [8] A. Alekseev, P. Ihalainen, A. Ivanov, et al., *Thin Solid Films* **645**, 108 (2018).  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.018>.
- [9] A. S. Alekseev, I. N. Domnin, A. B. Ivanov, N. A. Tereschenko, *Mendeleev Commun.* **28**, 409 (2018). DOI: 10.1016/j.mencom.2018.07.0.23.
- [10] A. S. Alekseev, I. N. Domnin, A. B. Ivanov, et al., *Mendeleev Commun.* **28**, 635 (2018). DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.024.
- [11] T. Kim, Q. Ye, I. Sun, et al., *Langmuir* **12**, 6065 (1996).  
<http://doi.org/10.1021/la960810h>.
- [12] L. Zhong, X. Zhu, P. Duan, M. Liu, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8871 (2010).  
<https://doi.org/10.1021/jp1020565>.

- [13] G. N. Patel, Y. P. Khanna, D. M. Ivory, et al., J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. **17**, 899 (1979). <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170513>.
- [14] С. Ю. Вязьмин, С. Е. Березина, Л. А. Ремизова и др., Журнал органической химии **38**, 817(2002).
- [15] А. Н. Мариничев, С. Ю. Вязьмин, И. Н. Домнин, Журнал прикладной химии **78**, 1691 (2005).
- [16] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, А. Б. Иванов, Н. А. Терещенко, Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(5), 43 (2019). <https://elibrary.ru/contents.asp?id=40801443>.
- [17] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, А. Б. Иванов, Краткие сообщения по физике ФИАН **48**(11), 3 (2021). <https://elibrary.ru/contents.asp?id=46671111>.

Поступила в редакцию 14 декабря 2022 г.

После доработки 5 июня 2023 г.

Принята к публикации 6 июня 2023 г.