

УДК 538.975\_L-V:535:935

## КРАСНАЯ ФАЗА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА В ПЛЕНКЕ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ – КОРОТКАЯ ДЛИНА СОПРЯЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

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

*В двухслойных пленках Ленгмюра–Блоджетт, состоящих из монослоя частично полимеризованных молекул диацетилена и монослоя молекул фитохлорин-фуллереновой донорно-акцепторной диады, изучался фотоиндуцированный межслойный перенос электронов. Изменение возникавшего фотовольтаического отклика образцов во времени после выключения импульса оптического возбуждения анализировалось с учетом миграции зарядов по сопряженным цепям полимеров и влияния их длины на форму сигнала и время его затухания.*

**Ключевые слова:** максвелловское смещение зарядов, фотовольтаический отклик, фазы полидиацетилена, длина сопряжения полимера, миграция зарядов.

*Введение.* Изучению различных производных диацетилена посвящено огромное количество публикаций. Такая активность стала результатом открытия в 1969 году реакции твердофазной топохимической полимеризации [1]. Было обнаружено, что в результате внешнего воздействия (УФ- или  $\gamma$ -излучение, температура и др.) прозрачные и бесцветные кристаллы диацетилена превращаются в интенсивно окрашенные полимеры – полидиацетилены (PDA) [2–4]. Полосы интенсивного оптического поглощения PDA имеют два основных максимума: в области 520 и 620 нм, что соответствует “красной” и “голубой” фазам полимера, соответственно. Кроме того, существует промежуточная, “пурпурная” фаза PDA с максимумом оптического поглощения при  $\sim 580$  нм [5, 6]. Наиболее часто полимер голубой фазы переходит в состояние красной фазы с увеличением доли полимера в образце при увеличении времени УФ-облучения или с ростом темпе-

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

<sup>2</sup> Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, 26.

ратуры окружающей среды. Такой цветовой переход в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) был впервые изучен в работе [2].

В мировой литературе до сих пор нет общей точки зрения как на природу цветовых переходов, так и на структуры полимерных цепей различных фаз PDA. Исключением является полимер голубой фазы. Принято считать, что полимерные цепи голубой фазы являются наиболее протяженными и планарными. Для них характерно следующее чередование связей:  $(=C-C\equiv C-C=)$  [7]. В то же время о структуре полимерной цепи красной фазы существуют различные мнения, отмеченные в работе [8]. Так в работе [9] отмечается, что последовательные единицы полимерной цепи могут быть повернуты попеременно на угол  $\pm\theta$  относительно средней плоскости. Некоторые авторы считают, что полимерные цепи PDA красной фазы имеют большую длину сопряжения, но зигзагообразную или “червеобразную” форму [10, 11].

В представленной здесь работе задачей авторов было не продолжение дискуссии о структуре полимерных цепей, а использование нетрадиционного для диинновых материалов метода исследования – измерения максвелловского смещения зарядов (МСЗ) с временным разрешением в тонкопленочных двухслойных структурах при импульсном оптическом возбуждении образцов [12, 13]. Этот метод позволяет получать прямую информацию о фотоиндуцированном внутри- и межслойном перемещении зарядов в направлении нормали к поверхности тонкопленочной структуры образца и о процессе рекомбинации разделенных электронов и дырок в слоистой структуре. Высокая чувствительность метода особенно важна для изучения ЛБ структур.

В настоящей работе изучались двухслойные ЛБ структуры, состоявшие из монослоя спиртовой производной диацетиленов [14] и монослоя молекул донорно-акцепторной диады фитохлорина-фуллерена (PF) [15]. Ранее методика МСЗ позволила зарегистрировать фотоиндуцированный направленный перенос заряда в образцах такого типа при импульсном оптическом возбуждении первичного донора (фитохлорин) диады [16]. Амплитуда фотовольтаического отклика структуры возрастала с увеличением времени УФ-облучения монослоя диина, т. е. с увеличением количества полимера в монослое вторичного донора. Под действием УФ света пленка мономеров переходила в PDA красной фазы.

Основной целью данного исследования было изучение с помощью метода МСЗ формы фотовольтаического сигнала и характера его затухания в образцах PDA/PF в зависимости от типа фазы PDA (голубая или красная). Сравнение результатов измерений двух типов образцов позволяло получить информацию о различиях структурной орга-

низации полимерных цепей PDA красной и голубой фаз.

*Экспериментальная часть.* Отличительной чертой данного исследования является то, что как красная, так и голубая фазы PDA были получены при УФ-облучении монослоев молекул одной и той же спиртовой производной диацетиленов со сложноэфирной группой в гидрофобной части молекулы  $C_{16}H_{33}CO_2CH_2(C\equiv C)_2CH_2OH$  [14]. Это оказалось возможным благодаря изменениям, внесенным в процедуру приготовления ЛБ слоя молекул мономеров, которые будут описаны ниже.

В настоящей работе молекулы диады в хлороформе (Merck) смешивались с нейтральными фотоэлектроннеактивными молекулами октадециламина (ODA) в молярном соотношении 3:7. Это позволяло уменьшить взаимодействие соседних диад в пленке и снизить вероятность миграции фотовозбужденных зарядов вдоль монослоя. Монослой каждого компонента пленочной структуры формировался в ленгмюровской ванне на Milli-Q водной поверхности с добавлением фосфатного буфера ( $pH \approx 6.5$ ) и переносился на твердые подложки ЛБ способом с помощью оборудования “KSVLB 5000 System 2”. Условия формирования монослоев производной диацетиленов, а также смеси диады PF и ODA на поверхности водной субфазы подробно представлены в работах [16, 17]. В качестве подложек для пленочных структур использовались стеклянные пластинки, покрытые проводящей пленкой окиси олова и цинка (ITO). Пленка ITO служила нижним электродом готовой структуры. Образцы имели следующую структурную организацию: стекло / ITO пленка / 9 слоев ODA / монослой диады / монослой PF+ODA / 20 слоев ODA / InGa электрод. Площадь капли InGa электрода составляла 2–3 мм<sup>2</sup>. Перенос пленок осуществлялся таким образом, чтобы монослой диады находился ближе к ITO электроду, а фуллерены диады располагались вблизи InGa электрода.

Перенос слоев на подложки проходил в двухсекционной ленгмюровской ванне двумя способами. Первый способ: после прохождения подложки через ленгмюровский монослой диацетиленов (движение вниз) в первой ванне образец перемещался под водой во вторую ванну и его подъем происходил через монослой смеси молекул PF+ODA. Второй способ: после переноса на образец слоя диацетиленов образец поднимался через чистую поверхность водной субфазы на воздух и просушивался в течение 30 минут. Затем образец погружался вертикальным способом через чистую поверхность субфазы, а его подъем происходил через ленгмюровский слой смеси молекул PF+ODA.

После нанесения слоев фотоактивных молекул образцы облучались УФ светом с помощью ртутной лампы низкого давления (15 Вт) с расстояния 250 мм в интервале времени от 2 до 5 минут. Измерения оптического поглощения структур в видимой об-

ласти спектра проводились до и после их облучения УФ светом. Затем образцы покрывались 20 изолирующими слоями ODA. Оптическое возбуждение образцов осуществлялось на длине волны 670 нм с помощью лазера на красителях, накачиваемого второй гармоникой Nd:YAG-лазера с модулированной добротностью. Длительность импульса возбуждения составляла 10 нс.

*Результаты и обсуждение.* Спектры поглощения образцов, измеренные до УФ-облучения, показали наличие двух полос поглощения при 680 и 430 нм, которые относились к первому и второму возбужденному синглетному состоянию фитохлорина в диаде, соответственно [17]. После УФ-облучения в видимой области спектров поглощения образцов появлялась дополнительная полоса, соответствовавшая образованию PDA в монослое диина. Для образца, приготовленного первым способом, отмеченным выше, максимум полосы поглощения PDA находился в области 520 нм, что соответствовало появлению PDA красной фазы (рис. 1, кривая 1). В образце, приготовленном вторым способом, после кратковременного УФ-облучения образовался PDA голубой фазы с максимумом полосы поглощения в области 630 нм (рис. 1, кривая 2). В приготовленных структурах фуллерен диады являлся эффективным акцептором фотовозбужденных электронов [19], а фитохлорин диады и полимеризованные области слоя диина являлись первичным и вторичным донорами электронов, соответственно.

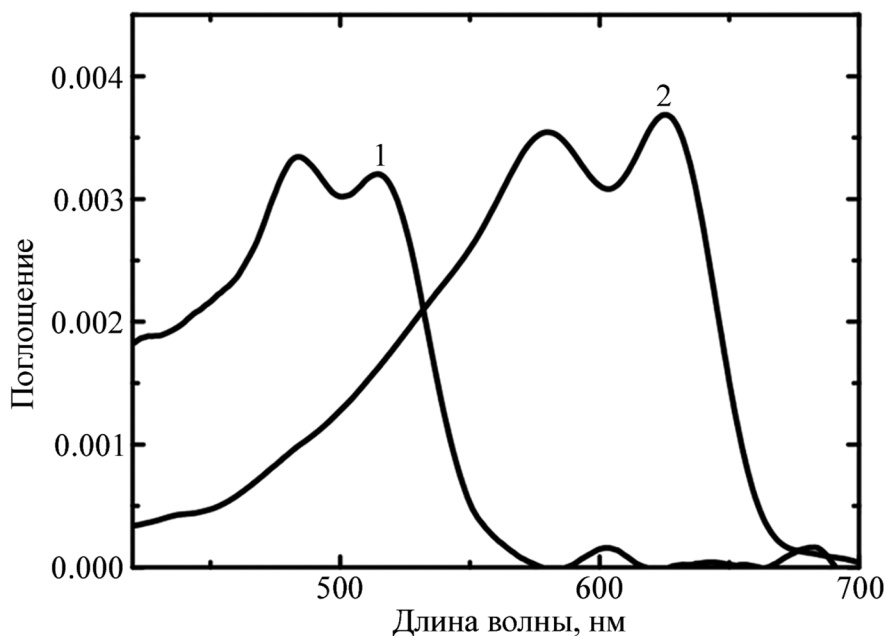


Рис. 1: Спектры поглощения красной (1) и голубой (2) фазы PDA.

При измерении максвелловского смещения зарядов в образцах регистрировалось напряжение, возникавшее между ITO и InGa электродами в результате импульсного оптического возбуждения молекул донора и перемещения электронов в направлении нормали к поверхности структуры к акцептору – фуллерену. Амплитуды фотовольтаических откликов образцов были прямо пропорциональны количеству электронов, перешедших с доноров на акцепторы, и расстоянию между разделенными электронами и дырками [17, 18]. Для монослоя молекул донорно-акцепторной диады это расстояние между фитохлорином и фуллереном. Наличие дополнительного монослоя частично полимеризованных молекул диина приводило к двухступенчатому механизму переноса фотовозбужденных зарядов в образце (от фотовозбужденного фитохлорина на фуллерен и от PDA на катион фитохлорина) и к увеличению расстояния между разделенными зарядами. Время рекомбинации разделенных зарядов и характер затухания фотовольтаического сигнала во многом определяются процессами миграции зарядов вдоль монослоев. Эта миграция приводит к увеличению времени жизни состояния с разделенными зарядами.

Ранее, при изучении направленного фотоиндуцированного переноса электрона в монослое диады фитохлорин-фуллерен методом МСЗ, было показано, что рекомбинация состояния  $P^+F^-$  с переносом заряда в диаде происходила таким образом, что компонента с временем жизни порядка 30 нс (быстрая компонента) являлась доминирующей в сигнале фотовольтаического отклика [17]. При этом в дальнейшем возникший сигнал затухал многоэкспоненциально из-за миграции электронов по фуллеренам в монослое диады.

Аналогичное поведение мы наблюдаем и в наших образцах диин/PF диада до воздействия на структуру УФ-излучения (рис. 2, кривая 1). После кратковременного воздействия (2 минуты) на образец УФ светом часть мономеров диина переходила в состояние полимера красной (образцы первого типа) или голубой (образцы второго типа) фазы. В этих условиях процесс фотоиндуцированного переноса зарядов между молекулами PDA и диады происходил в два этапа: от фитохлорина к фуллерену и затем от PDA на катион фитохлорина. По сравнению с отдельным монослоем PF диады расстояние между разделенными зарядами возрастало, что приводило к увеличению амплитуды фотовольтаического сигнала. Кроме того, миграция дырок по сопряженным цепям полимера увеличивала время жизни состояния с разделенными зарядами в образце. Результатом этого явилось изменение формы затухающего сигнала (рис. 2, кривая 2). С увеличением времени УФ-облучения образца количество PDA красной фазы рос-

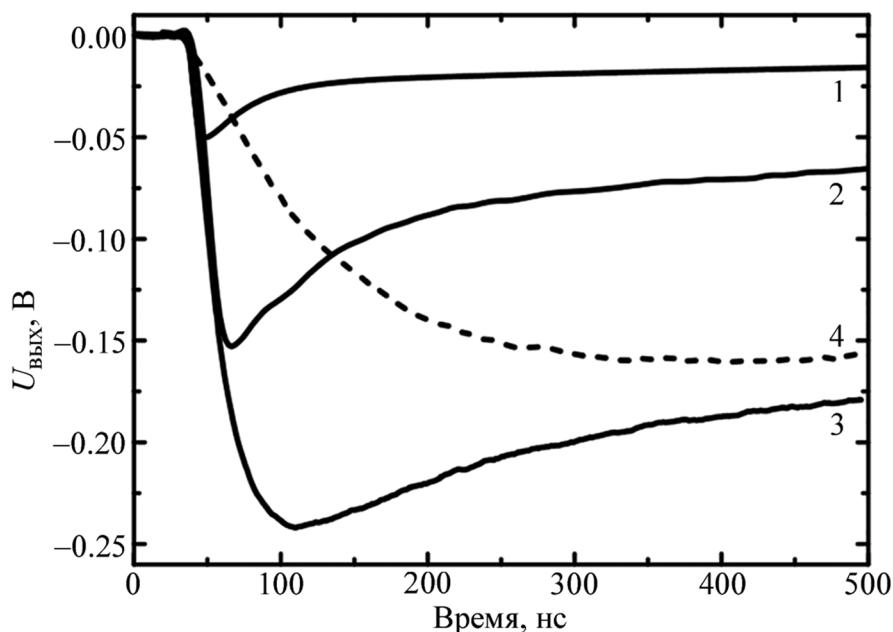


Рис. 2: Фотовольтаические отклики образцов диин/PF. 1 – до УФ-облучения. После облучения УФ светом (2 минуты): 2 – при наличии PDA красной фазы; 3 – при наличии PDA голубой фазы; 4 – после облучения образца с PDA голубой фазы УФ светом в течение 5 минут.

ло. В результате увеличивалась амплитуда отклика, а отношение амплитуды быстрой компоненты сигнала к медленной несколько уменьшалось из-за миграции зарядов по полимерным цепям в образце.

Очевидно, что время жизни состояния с разделенными зарядами в образце должно определяться фактором миграции зарядов по сопряженным цепям полимера, а именно длиной сопряжения полимерных цепей независимо от их геометрической формы (прямая, зигзаг и т. д.).

Исследования фотоиндуцированного направленного переноса электронов в бислойных ЛБ пленках диин/диада при наличии PDA голубой фазы показали, что в таких структурах короткоживущая быстрая компонента времени жизни состояния с разделенными зарядами не являлась доминирующей и составляла примерно 60 нс (рис. 2, кривая 3). В дальнейшем процесс рекомбинации зарядов носил многоэкспоненциальный характер, поскольку дырки в полимере были делокализованы и могли мигрировать вдоль протяженных полимерных цепей. Измеренное время рекомбинации разделенных зарядов достигало секунд.

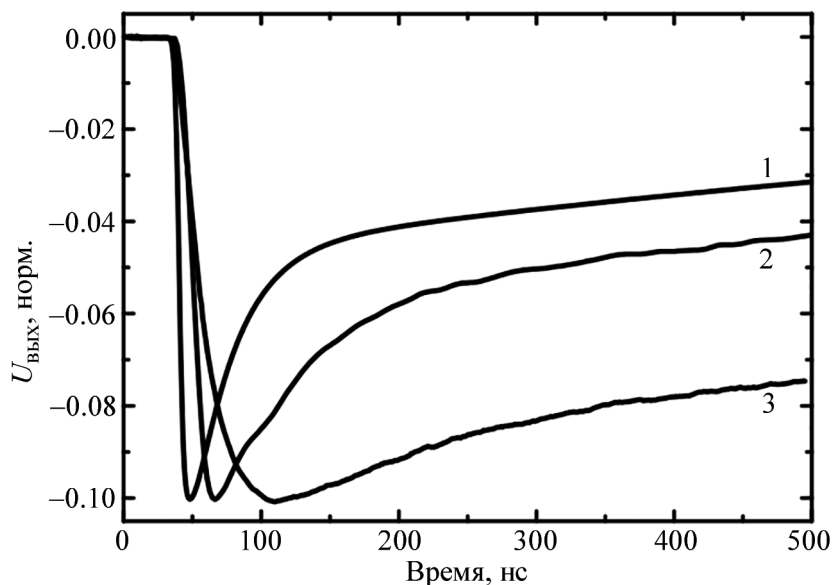


Рис. 3: Фотовольтаические отклики образцов диин/PF диада, нормированные по амплитуде в максимуме сигнала: 1 – до УФ-облучения; 2 – при наличии PDA красной фазы; 3 – при наличии PDA голубой фазы. УФ-облучение: 2 минуты.

На рис. 3 представлены фотовольтаические отклики образцов различного состава, нормированные по амплитуде в максимуме сигнала. Наиболее быстро процесс рекомбинации зарядов и затухания сигнала происходил до облучения бислойного образца УФ светом, т. е. в отсутствие PDA в монослое диина. Здесь фотоиндуцированный перенос электронов происходил только внутри монослоя диады от фитохлорина к фуллерену. Амплитуда сигнала в максимуме через 0.5 мкс после выключения фотовозбуждения уменьшилась в 3.2 раза (рис. 3, кривая 1). При наличии полимера красной фазы в монослое диина этот параметр уменьшился до 2.3 раза (рис. 3, кривая 2). При этом амплитуда быстрой компоненты сигнала выросла в 3 раза из-за двухступенчатого межслойного переноса электронов (рис. 2, кривая 2). Затухание сигнала происходило медленнее из-за увеличения расстояния между разделенными электронами и дырками, а также миграции дырок по цепям ПДА красной фазы.

Присутствие в монослое диацетилена полимера голубой фазы привело к заметному изменению формы фотовольтаического отклика. Увеличилось время рекомбинации разделенных зарядов в бислойном образце (рис. 3, кривая 3). Величина сигнала, измеренная в максимуме, через 0.5 мкс уменьшилась только в 1.35 раза. Амплитуда быстрой компоненты отклика выросла в 5 раз по сравнению с образцом до УФ-облучения (рис. 2,

кривая 3). Основной причиной значительного увеличения времени рекомбинации разделенных зарядов в бислойной структуре стала миграция дырок по полимерным цепям PDA голубой фазы, имеющим наибольшую длину сопряжения. Вот почему в образцах диин/PF при частичной фотополимеризации монослоя диина в полимер голубой фазы время затухания фотовольтаического отклика могло достигать сотен миллисекунд и даже секунд. Следует отметить, что на длине волны фотовозбуждения (670 нм) фотоны одновременно поглощались как первичным (фитохлорин), так и вторичным (PDA голубой фазы) донорами. Учитывая большую протяженность полимерной цепи, процесс перехода фотовозбужденных электронов на катион фитохлорина и далее на фуллерен продолжался еще некоторое время и после выключения импульса возбуждения. Дополнительные исследования показали, что при значительном увеличении количества полимера голубой фазы в образце большая часть фотонов возбуждающего излучения поглощалась полимером голубой фазы. В этих условиях быстрая компонента фотовольтаического отклика не наблюдалась, а рост сигнала происходил плавно в течение первых  $\sim 150$ – $200$  нс (рис. 2, кривая 4). В дальнейшем сигнал затухал многоэкспоненциально, как и в случае малого количества PDA голубой фазы в монослое диина.

*Заключение.* Процесс затухания фотовольтаического сигнала, возникавшего в бислойных образцах диин/PF диада в результате импульсного оптического возбуждения, изучался с помощью метода МСЗ. Показано, что время жизни состояния с разделенными зарядами после выключения импульса оптического возбуждения зависит от времени миграции зарядов по сопряженным цепям PDA в монослое диина. Фотовольтаический сигнал затухает гораздо медленнее в образцах при наличии в монослое диина полимера голубой фазы и быстрее, если фаза PDA красная. Отсюда следует основной вывод: длина сопряжения полимерной цепи PDA красной фазы значительно короче, чем у PDA голубой фазы, а время рекомбинации зарядов зависит не от формы цепи, а от её длины.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] G. Wegner, *Naturforsch* **24B**, 824 (1969).
- [2] B. Tieke, *Adv. Polym. Sci.* **71**, 79 (1985).
- [3] D. Bloor and R.R. Chance, Eds. *Polydiacetylenes. Synthesis, Structure and Electronic Properties*. NATO ASI Series E. Applied Science; MartinusNijhoff Publishers: Dordrecht, The Netherlands. 1985.



- [4] V. V. Arslanov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **40**, 307 (1992). [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80080-H](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80080-H).
- [5] L. Zhong, X. Zhu, P. Duan, and M. Liu, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8871 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp1020565>.
- [6] A. Alekseev, P. Ihalainen, A. Ivanov, et al., *Thin Solid Films* **612**, 463 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.044>.
- [7] V. Enkelmann, In: *Polydiacetylenes*. H.-J. Cantow, Ed. Springer-Verlag, N.Y., 1984.
- [8] M. Schott, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15864 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0638437>.
- [9] H. Tanaka, M. A. Gomez, A. E. Tonelli, and M. Tahakur, *Macromolecules* **22**, 1208 (1989).
- [10] A. A. Deckert, J. C. Horne, B. Valentino, et al., *Langmuir* **11**, 643 (1995).
- [11] Q. Huo, K. C. Russell, and R. M. Leblanc, *Langmuir* **15**, 3972 (1999).
- [12] M. Ikonen, A. Y. Sharonov, N. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 115 (1993). <https://doi.org/10.1002/amo.860020304>.
- [13] M. Ikonen, A. Y. Sharonov, N. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 211(1993). <https://doi.org/10.1002/amo.860020502>.
- [14] А. Л. Грудинин, И. М. Кошкина, И. Н. Домнин, *ЖОРХ* **29**, 1947 (1993).
- [15] J. Halaja, A. Y. Tauber, Y. Abel, et al., *J. Chem. Soc., PerkinTrans.* **1**, 2403 (1999).
- [16] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН №5*, 27 (2003).
- [17] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 6371 (2000). <https://doi.org/10.1021/jp0000235x>.
- [18] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A.Y. Tauber, et al., *Chem. Phys.* **275**, 243 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00515-8](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00515-8).
- [19] H. Imahori and Y. Sakata, *Adv. Mater.* **9**, 537 (1997). <https://doi.org/10.1002/ADMA.19970090704>.

Поступила в редакцию 1 июля 2021 г.

После доработки 20 сентября 2021 г.

Принята к публикации 21 сентября 2021 г.