

©1995

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА-ТНД В МАТРИЦЕ ПММА

Н.В.Агринская, Е.Г.Гук, И.А.Кудрявцев, О.Г.Люблинская

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 14 июня 1994 г.)

В интервале температур 4.2–80 К исследованы спектры оптического поглощения и люминесценции производной полидиацетилена — ТНД (поли-1,1,6,6-тетрафенилгексадиинедиамина) в матрице полиметилметакрилата (ПММА) узкий и интенсивный максимум в спектре поглощения с растянутым высокоэнергетичным краем интерпретирован в рамках модели одномерного экситона. Наблюдаемые в спектре поглощения узкие колебательные полосы связаны с экситон-фононным взаимодействием с колебаниями одинарной, двойной и тройной углеродных связей, оценены соответствующие факторы Хуанга–Риса. Нуль-фононная линия спектра люминесценции сдвинута на 20 meV относительно нуль-фононной полосы поглощения. Кроме того, в спектре излучения обнаружена новая колебательная полоса вблизи частоты колебаний двойной углеродной связи (сдвиг составляет 200 cm^{-1}). Эти особенности объясняются формированием некоторого самозахваченного экситонного состояния типа самозахваченный экситон, полярон, биполярон.

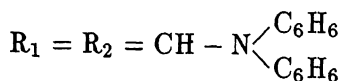
В настоящее время в оптической спектроскопии и нелинейной оптике наиболее интенсивные исследования и поиск проводятся на структурах с пониженной размерностью (квантовые ямы, проволоки, микрокристаллы). Это связано с перспективностью данных материалов для использования в системах оптической обработки информации в качестве нелинейных оптических элементов. Особый интерес в этом отношении представляют одномерные сопряженные органические полимеры. Благодаря слабой связи между отдельными полимерными цепями их можно рассматривать как естественные одномерные структуры — квантовые проволоки с делокализованной вдоль полимерной цепи системой электронов. Исследование оптических свойств таких объектов представляет значительный интерес как с точки зрения фундаментальной физики, так и с точки зрения их практического применения, так как они обнаруживают большие нелинейные оптические восприимчивости, связанные с большой поляризуемостью электронов. В последнее время среди сопряженных полимеров наиболее интенсивно изучаются полиацетилен (РА), полидиацетилены (РДА), политиофены и др. Класс РДА представляется очень перспективным в связи с большой величиной нелинейной кубической восприимчивости, наблюдаемой в области прозрачности, а также в связи с малыми временами оптического отклика [1,2]. Несмотря на большое число проводимых исследований, в

настоящее время не достигнуто понимания физической природы оптических возбуждений в полимерах, а также наблюдаемой нелинейности и сверхмалых времен релаксации. Кроме того, класс PDA включает в себя десятки различных молекулярных соединений, отличающихся химической природой боковых групп, присоединенных к основной цепи. Это дает возможность в широких пределах варьировать оптические свойства материалов: ширину запрещенной зоны, энергию связи экситона и величину нелинейной кубической восприимчивости.

В настоящей работе впервые проведены подробные исследования линейных оптических свойств достаточно мало изученной производной PDA — THD (поли-1,1,6,6-тетрафенилгексадиинедиамин). До настоящего времени исследовались только спектры отражения и комбинационного рассеяния монокристаллов поли-THD при 298 К [3]. Непосредственное исследование спектров поглощения таких монокристаллов было затруднительно ввиду невозможности получения тонких кристаллических пленок. Это связано с тем, что полимер THD не растворим в органических растворителях. С другой стороны, THD демонстрирует высокую способность к полимеризации: процесс идет самопроизвольно и достаточно интенсивно при 300 К при удалении растворителя. Эти свойства делают невозможным формирование тонких пленок полимера с помощью традиционных методик: нанесения из раствора или распыления в вакууме.

В настоящей работе была проведена твердотельная топохимическая полимеризация мономера THD, синтезированного методом [3]. Для достижения 100% конверсии мономер прогревался при температуре 70 °C в течение 10 часов. Полученный поли-THD представлял собой красные игольчатые кристаллы с температурой плавления 573 К. Для формирования гомогенной оптически прозрачной полимерной пленки на основе полиметилметакрилата (ПММА) кристаллы THD подвергались вначале механическому измельчению, а затем ультразвуковому дроблению. При этом на всех стадиях дробления сохранялась игольчатая кристаллическая структура. Оптически прозрачные пленки получали из 1% раствора ПММА в хлороформе, включающего 1–3% диспергированного THD. Размер игольчатых кристаллов в ПММА был оценен как 5–10 мкм.

Структурная химическая формула симметричных боковых групп поли-THD аналогична структуре хорошо исследованного полимера PTS (политолуенсульфана).



Необходимо отметить, что, несмотря на малое содержание PDA, оптические спектры в видимой области определяются именно его характеристиками, так как спектры поглощения матрицы ПММА находятся в далекой УФ-области спектра. Указанная технология получения пленок впервые позволила провести подробные исследования энергетических состояний данного PDA методами оптической спектроскопии (поглощение, люминесценция) в широком интервале температур 4.2–300 К.

На рис. 1 показаны спектры поглощения пленки PDA (THD) в ПММА, толщиной 5 мкм для температур 80 и 4.2 К. Характерной особенностью спектров поглощения является узкая (полуширина при 4.2 К

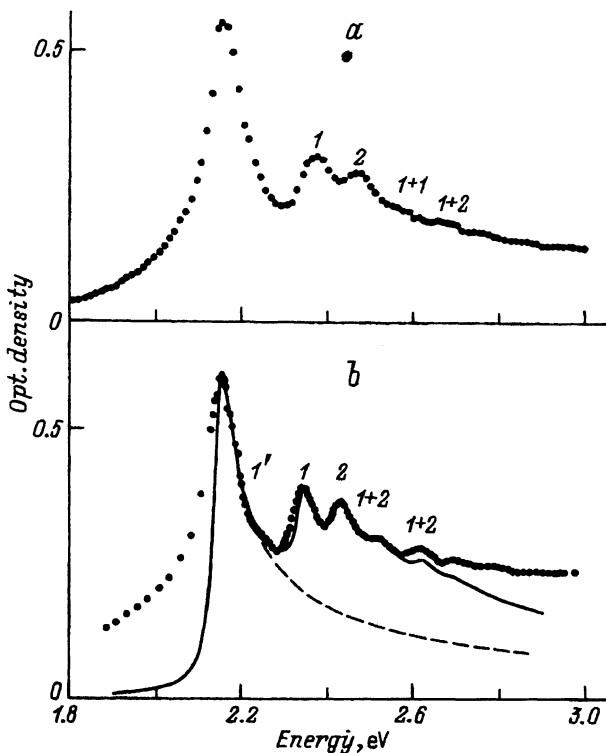


Рис. 1. Спектр поглощения поли-ТНД при $T = 77$ (а) и 4.2 К (b).

Точки — экспериментальный спектр, сплошная линия — подгоночный спектр, штриховая — нуль-фонная линия.

$\Delta = 0.05$ eV) основная полоса $\hbar\omega_0 = 2.15$ eV с колебательной структурой в области более высоких энергий. В области максимума полосы величина коэффициента поглощения α составляла $3 \cdot 10^3$ cm $^{-1}$. Учитывая содержание PDA в данной пленке ($\sim 1\%$), мы оценили значение в основной полосе поли-ТНД ($\alpha \sim 3 \cdot 10^5$ cm $^{-1}$), что соответствует имеющимся литературным данным, полученным из анализа спектров отражения монокристаллов поли-ТНД [3]. Две колебательные полосы поглощения 2 и 1 на рис. 1, отстоящие от основной полосы на 2200 и 1450 cm $^{-1}$, соответствуют колебательным частотам ω_2 и ω_1 тройной и двойной углеродных связей в основной цепи PDA (2111 и 1485 cm $^{-1}$) и были ранее обнаружены в спектрах комбинационного рассеяния монокристаллов поли-ТНД [3]. В спектре поглощения, снятом при 4.2 К (рис. 1, b), обнаружена дополнительная колебательная полоса 1', отстоящая от основной на 700 cm $^{-1}$, которую мы связываем с колебательной модой одинарной С-С-связи, она также ранее наблюдалась только в спектре комбинационного рассеяния. При более высоких энергиях в спектрах поглощения наблюдается колебательная структура, которую мы приписываем комбинации уже указанных мод (1 + 2, 2 + 2 и т.д.).

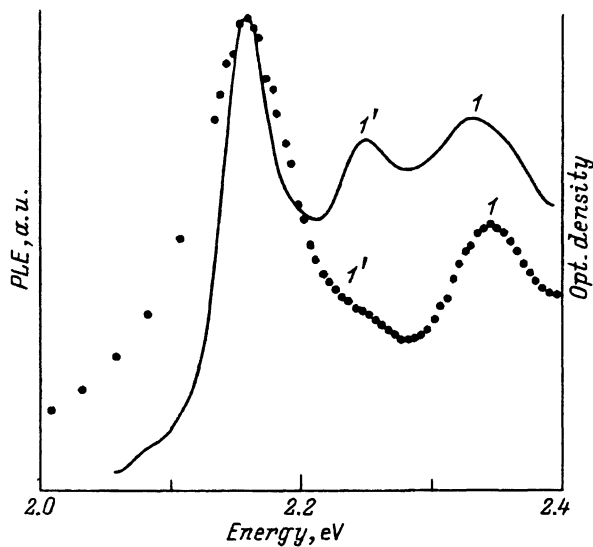


Рис. 2. Спектры поглощения и возбуждения люминесценции поли-ТНД при $T = 4.2$ К. Точки — спектр поглощения, сплошная линия — спектр возбуждения люминесценции.

Общий вид полосы поглощения вместе с колебательными модами заметно асимметричен: наблюдается выраженный затянутый высокоэнергетичный край. Небольшое размытие низкоэнергетичного края основной полосы мы объясняем рассеянием света на поликристаллах PDA. Такой же выраженный затянутый коротковолновый край наблюдается и на спектрах возбуждения люминесценции (рис. 2). На этом рисунке для сравнения приведены одновременно спектр поглощения и спектр возбуждения люминесценции. Видно, что в спектре возбуждения люминесценции отсутствует длинноволновый хвост, связанный с рассеянием. Наблюдаемая асимметрия спектров поглощения и возбуждения люминесценции объясняется, на наш взгляд, особенностью спектра плотности состояний, связанной с одномерной структурой цепей PDA, составляющих поликристаллы.

Для выявления формы основной полосы поглощения (без вклада колебательных полос) было произведено численное моделирование спектра поглощения с учетом констант экситон-фононного взаимодействия (фактор Хуанга-Риса) S_1 для 1 и 2 колебательных мод. При этом предполагалось, что суммарный спектр поглощения имеет следующий вид [4]:

$$\alpha(\hbar\omega) = \sum_{\nu_i} \alpha_0 \left(\hbar\omega - \sum \nu_i \hbar\omega_i \right) \prod_i N_i, \quad (1)$$

где α_0 — коэффициент поглощения для одномерной плотности состояний, $\hbar\omega_i$ — энергия соответствующей колебательной моды, $N_i = \frac{I_{\nu_i}}{I_0} = \frac{S_{\nu_i}}{\nu_i!}$ — фактор Франка-Кондона, I_0 и I_{ν_i} — интенсивности полос поглощения (бесфононная и с поглощением ν_i фононов соответственно). Мы предполагали, что ширина нуль-фононной линии в спектре поглощения обусловлена процессами рассеяния экситонов (что подтверждается зависимостью ширины этой линии от температуры), и в отличие от работы [4] не учитывали неоднородное уширение линии, связанное

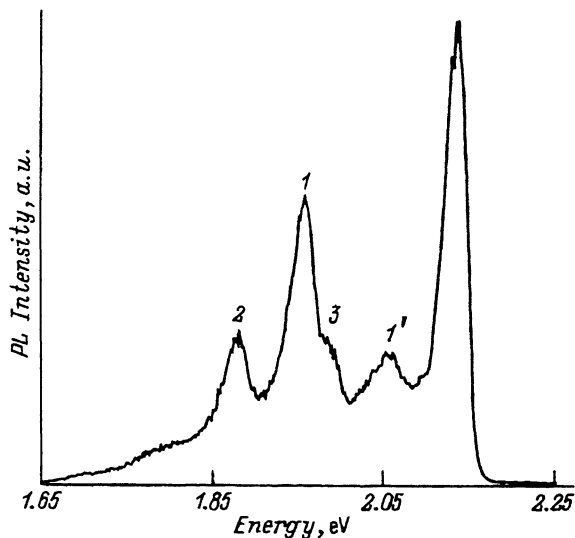


Рис. 3. Спектр люминесценции поли-ТНД при $T = 4.2$ К.

с формой полимерной цепи. При этом в качестве α_0 выбирался хорошо известный коэффициент поглощения для одномерной плотности состояний с учетом вклада процессов рассеяния.

$$\alpha_0(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_0) + [(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2]}{2[(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2]}}. \quad (2)$$

Подгонка спектра поглощения осуществлялась по трем параметрам: Γ , S_1 и S_2 — коэффициенту затухания и константам экситон-фононного взаимодействия соответственно. Как можно видеть из рис. 1, *b*, наблюдается хорошее совпадение расчетного спектра с экспериментальным (отклонения в длинноволновой и коротковолновой частях спектра обусловлены влиянием рассеяния). Наилучшее совпадение экспериментального спектра с модельным было при следующих значениях подгоночных параметров: $\Gamma = 0.017$, $S_1 = 0.33$, $S_2 = 0.22$.

На рис. 3 показаны спектры фотолюминесценции пленок PDA-THD в ПММА, снятые при температуре 4.2 К при возбуждении светом ксеноновой лампы, прошедшим через монохроматор. Длина волны возбуждения изменялась в пределах от 0.45 до 0.6 μm . Как видно из этого рисунка, в спектре люминесценции наблюдается достаточно узкая основная полоса ($\hbar\omega_0 = 2.13$ eV, $\Delta = 0.015$ eV), с длинноволновой стороны которой отчетливо проявляются три колебательные моды. Полуширина нуль-фононной полосы заметно меньше полуширин нуль-фононных полос в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции, кроме того, она заметно сдвинута в длинноволновую сторону (величина сдвига 20 meV) по отношению к максимумам указанных полос. Положение максимумов колебательных полос относительно основной полосы в спектре люминесценции дает следующие значения колебательных частот: $\omega_1' = 700$, $\omega_1 = 1420$, $\omega_2 = 2100$ cm^{-1} . При этом значения частот ω_1 и ω_2 оказываются несколько меньше значений, полученных из спектров поглощения. Это может быть связано с тем, что фононные частоты возбужденного состояния, проявляющегося в спектрах поглощения, отличаются от фононных частот основного состояния, проявляющихся в

спектрах люминесценции, что характерно для молекулярных систем, в которых частоты колебаний основного состояния несколько меньше частот возбужденного состояния. Этот эффект, по-видимому, наблюдается и в нашем случае. Константы экситон-фоонного взаимодействия соответствующих колебательных мод, оцененные из спектров люминесценции ($S_1 = 0.62$ и $S_2 = 0.31$), оказываются больше, чем оцененные из спектров поглощения. Аналогичное увеличение константы S_1 в спектрах люминесценции наблюдалось в [4] для полимера МЕНРРV и объяснялось структурной релаксацией, связанной с образованием самозахваченного экситона.

Еще одной отличительной особенностью спектров люминесценции по сравнению со спектрами поглощения и возбуждения является появление новой колебательной полосы $\omega_3 = 1200 \text{ см}^{-1}$, отстоящей от полосы ω_1 на 230 см^{-1} . Аналогичный эффект наблюдался ранее в [5] для PDA-C4UC4 в спектрах фемтосекундного стимулированного комбинационного рассеяния, где при возбуждении в основную полосу появлялась новая колебательная мода, отстоящая от моды, соответствующей колебаниям C-C-связи, на 200 см^{-1} . Это явление объяснялось перестройкой основной цепи PDA за время порядка нескольких десятых пикосекунд вследствие образования большого числа возбужденных состояний. При этом адетиленовая структура невозбужденной цепи PDA ($= \text{CR} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CR} =$) релаксирует частично в бутатриеновую структуру ($-\text{CR} = \text{C} = \text{C} = \text{CR}-$). В этом случае интенсивность наблюдаемой колебательной полосы зависит от времени прошедшего после возбуждения [5]. В условиях стационарного возбуждения, по-видимому, должна наблюдаться зависимость интенсивности данной колебательной полосы от мощности накачки. В настоящей работе мы не имели возможности существенного изменения мощности накачки, поэтому предполагается провести соответствующие измерения в дальнейшем.

В результате проведенных для пленок PDA-THD в ПММА спектроскопических исследований можно сделать следующие выводы. Пленки PDA-THD в матрице ПММА хорошего оптического качества могут быть получены при содержании PDA не более 3%, что дает возможность подробно исследовать линейные и нелинейные оптические свойства. При этом оптические свойства пленок в видимой области спектра определяются PDA, несмотря на его малое содержание.

Основная полоса поглощения PDA-THD, как и в большинстве PDA этой группы (PTS, PDCHD) [6], связана с образованием квазиодномерного экситонного состояния. Асимметричная форма полосы поглощения с выраженным коротковолновым краем является следствием одномерной структуры цепей PDA. Известно, что в кристаллах различных PDA взаимодействие между цепями оказывается слабым (из-за наличия протяженных боковых групп), это приводит к делокализации электронов только в направлении вдоль полимерной цепи.

Наличие четко выраженных колебательных полос в спектре поглощения позволило определить частоты основных колебательных мод, связанных с тройной, двойной и одинарной углеродными связями в цепи PDA. Были также оценены константы электрон-фоонного взаимодействия для указанных мод. По сравнению с другими производными PDA в данном полимере электрон-фоонное взаимодействие оказывается достаточно слабым, что свидетельствует о малом количестве де-

фектов в полимерной цепи [6]. Это подтверждается также достаточно малой полушириной основной полосы в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции.

Сдвиг основной полосы спектра люминесценции и ее малую полуширину (по сравнению с нуль-фононной полосой спектра поглощения) не удается объяснить правилом Стокса. Как показано в [6], после возбуждения полимерной цепи и формирования короткоживущего экситонного состояния за время порядка 100 fs происходит релаксация решетки и формирование нового электронного возбужденного состояния (самозахватенный экситон [6] или биполярон [7]). В нашем случае формированием нового возбужденного состояния можно объяснить сдвиг основной полосы спектра люминесценции, а также изменение колебательного спектра (появление новой колебательной полосы) и увеличение констант экситон-фононного взаимодействия в спектре люминесценции по сравнению со спектром поглощения. Для более подробного изучения спектров возбужденных состояний в поли-ТНД необходимо проведение дальнейших исследований, например, спектров фотоиндуцированного поглощения, спектров электропоглощения.

Авторы выражают свою признательность Л.А.Ремизовой за синтез мономера ТНД, а также Фонду фундаментальных исследований ФТИ им. А.Ф.Иоффе и Фонду Дж.Сороса (грант N TW000) за поддержку данной работы.

Список литературы

- [1] Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов / Под ред. Д.Шемлы, Ж.Зисса. М. (1989), Т. 2.
- [2] Nonlinear optical and electroactive polymers / Ed. P.N.Prasad, D.R.Ulrich. N.-Y.-London.
- [3] Morrow M.E., White K.M., Eckhardt C.J. Chem. Phys. Lett. **140**, 3, 263 (1987).
- [4] Hagler T.W., Pakbaz K., Voss K.F., Heeger A.J. Phys. Rev. **B44**, 8652 (1991).
- [5] Kobayashi T., Yoshizawa M.J. Photopolim. Sci. Technol. **6**, 2, 253 (1993).
- [6] Yoshizawa M., Yasuda A., Kobayashi T. Appl. Phys. **B53**, 296 (1991).
- [7] Blanchard Cr.J., Heritage J.P., Baker G.L., Stemad S. Chem. Phys. Lett. **158**, 3-4, 329 (1989).