

02

Основание для пересмотра интерпретации полос в спектрах комбинационного рассеяния сопряженных полимеров

© И.Ю. Просанов¹, А.А. Сидельников¹, В.А. Володин^{2,3}

¹ Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Институт физики полупроводников имени Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

e-mail: prosanov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

В окончательной редакции 07.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Полосы, подобные полосам D и G углеродных материалов и сопряженных полимеров обнаружены в спектрах комбинационного рассеяния полимерного комплекса поливинилового спирта (ПВС)-йода. Это противоречит принятой интерпретации этих полос, так как ПВС не содержит связей C=C. Исходя из этого высказывается предложение о необходимости пересмотра представлений о формировании спектров комбинационного рассеяния углеродных структур с гибридизацией sp^2 .

Ключевые слова: поливинилового спирта, комплекс ПВС-йод, гибридные интерполимерные комплексы, сопряженные полимеры.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55017.3658-22

Введение

В спектрах комбинационного рассеяния углеродных материалов присутствуют две основные полосы D и G. G-полоса обычно наблюдается в области $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и приписывается колебаниям sp^2 -гибридизованных углеродных структур. D-полоса, наблюдаемая в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, обычно приписывается колебаниям разупорядоченной структуры [1,2]. Аналогичные две основные полосы в районе $1400\text{--}1600$ и $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в спектрах комбинационного рассеяния сопряженных полимеров [3–12]. Одна из них (подобная G-полосе) приписывается валентным колебаниям связи C=C (возможно с долей колебаний связи C–H), а вторая (подобная D-полосе) — валентным колебаниям связи C–C. Недавно мы наблюдали подобные полосы в спектрах материала поливинилового спирта (ПВС)–CdS, не содержащих C=C-связей [13]. Было сделано предположение, что эти полосы могут быть отнесены к колебаниям цепи полимера, находящегося вблизи объектов с высокой анизотропной поляризуемостью типа графитовых слоев, цепей сопряженных полимеров, SERS (surface enhanced Raman scattering)-субстратов и других (SERS-подобный эффект). Было предложено использовать это явление для идентификации гибридных интерполимерных комплексов. Однако экспертное сообщество с подозрением отнеслось к этой идее, полагая, что эффект может быть обусловлен изменением структуры ПВС под действием источника излучения спектрометра. Это послужило причиной для проведения данного исследования спектров комбина-

ционного рассеяния комплекса ПВС-йод. Это хорошо известный гибридный интерполимерный комплекс, в котором йод имеет полимерную цепную структуру: $-(I_3-)_n-$ или $-(I_5-)_n-$ [14–17]. В своем исследовании мы регистрировали спектры комбинационного рассеяния соединений ПВС-йод с различным соотношением компонентов. Таким образом, целью данной работы являлось подтверждение ранее полученного результата относительно характерного вида спектров комбинационного рассеяния гибридных интерполимерных комплексов на основе ПВС. В свою очередь, оказалось, что этот результат вступает в противоречие с существующей интерпретацией спектров комбинационного рассеяния сопряженных полимеров и G-полосы углеродных структур и является основанием для ее пересмотра.

Техника эксперимента

Для приготовления образцов использовались ПВС марки 16/1 производства компании VECTON, I_2 , NH_4I и ацетон „чда“. 10 масс.%-водный раствор ПВС заливался в чашку Петри и подсушивался до желеобразного состояния. Затем туда добавлялся водный раствор I_2-NH_4I (3 г I_2 , растворенного в 100 мл насыщенного водного раствора NH_4I). Избыток раствора удалялся через 4 h замачивания при комнатной температуре и ПВС окончательно высушивался, образуя пленку при комнатной температуре в течение суток. Содержание йода в таком исходном образце определялось в количестве 12 масс.%. Целью такой обработки было приготовление исходного



Рис. 1. Вытянутые исходная (a), частично (b) и почти полностью дейодированная (c) пленки ПВХ-йод.

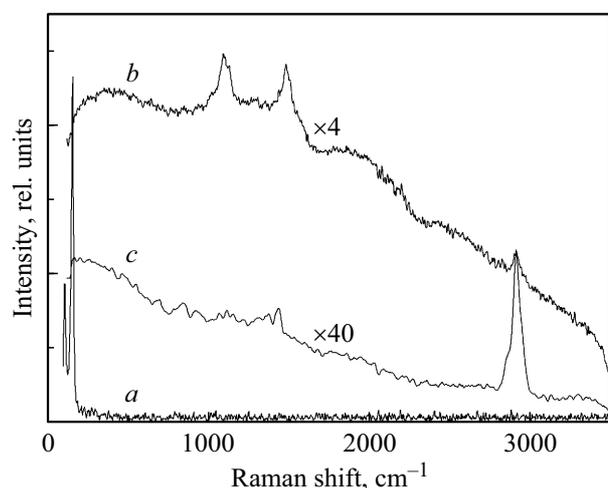


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния исходного образца ПВХ-йод (a), частично дейодированного образца (b) и почти полностью дейодированного образца (c) при возбуждении на длине волны 1064 nm.

насыщенного (стехиометрического) комплекса ПВХ-йод, пригодного для дальнейшего вытягивания (получения структурно-ориентированных образцов). Согласно имеющимся представлениям, в комплексе ПВХ-йод цепочки йода находятся внутри спиральных структур ПВХ. Далее мы частично удаляли йод из вытянутой пленки замачиванием в 50%-водном растворе ацетона в течение недели при температуре 277 К. Таким образом предполагалось стабилизировать спиральную структуру ПВХ в качестве матрицы для дальнейшего синтеза наноструктур. Фотография исходной, частично и полностью дейодированных пленок приведена на рис. 1. Дейодирование предсказуемо приводит к увеличению прозрачности образца. Дейодированные пленки достаточно прозрачны для визуального контроля стабильности образца под действием излучения.

Исследование спектров комбинационного рассеяния производилось с помощью спектрометра Bruker RFS-100/S, оснащенного лазером с длиной волны 1064 nm и спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенного лазером с длиной волны 514.5 nm. В первом случае излучение с мощностью около 25 mWt фокусировалось в пятно диаметром 0.1 mm на поверхности образца. Во втором случае мощность составляла 2 mWt, диаметр пятна 0.05 mm. Разрешающая способность составляла 4 cm⁻¹. Все спектры регистрировались при комнатной температуре. Условия измерений исключали перегрев образца возбуждающим излучением.

Результаты и их обсуждение

Спектры комбинационного рассеяния образцов ПВХ-йод представлены на рис. 2 и 3. В спектре исходного образца наблюдаются сильные узкие линии на 107 и 155 cm⁻¹ (при возбуждении излучением 1064 nm) или 111 и 165 cm⁻¹ (при возбуждении излучением 514.5 nm), которые могут быть отнесены к колебаниям молекулярного йода. Отмечается отчетливая зависимость положения линий от длины волны возбуждения. Полученный результат в целом согласуется с данными других авторов по комбинационному рассеянию комплексов йода (не с ПВХ) [18], согласно которым колебания фрагментов I₃-йодных комплексов наблюдаются на частотах 111, 165 и 200 cm⁻¹ при возбуждении на 413 и 647 nm. Однако о зависимости положения линий от частоты возбуждения ранее не сообщалось. Важно отметить, что при разных частотах возбуждения мы наблюдаем, хотя и смещенные, но все-таки те же самые полосы колебаний йода. В спектре исходного образца не проявляются колебания ПВХ. Сигнал комбинационного рассеяния почти полностью дейодированного образца при возбуждении на 1064 nm относительно слаб и соответствует известному спектру ПВХ [19,20] (рис. 2). При возбуждении на длине волны 514.5 nm в спектре комбинационного рассеяния этого образца наблюдается значительный фоновый сигнал, полосы остаточного йода в районе 111 и 165 cm⁻¹, а также отсутствие полос ПВХ (рис. 3,4). Таким образом, мы видим, что выбор длины волны возбуждающего излучения имеет определяющее значение при исследовании комплексов йода. Это обстоятельство уже отмечалось ранее и связывалось с проявлением эффекта резонансного рассеяния [18]. Наибольший интерес представляет спектр комбинационного рассеяния частично дейодированного образца. Он оказался аналогичным спектрам различных сопряженных полимеров с двумя характерными полосами в районе 1110 и 1480 cm⁻¹ при возбуждении 1064 nm. Наблюдается также полоса ПВХ в районе 2910 cm⁻¹. При возбуждении на 514.5 nm наблюдаются две основные полосы в районе 1130 и 1515 cm⁻¹ (а также слабая полоса на 1295 cm⁻¹). Очевидно, что в частично дейодированном образце происходит усиление двух полос комбинационного рассеяния (аналог эффек-

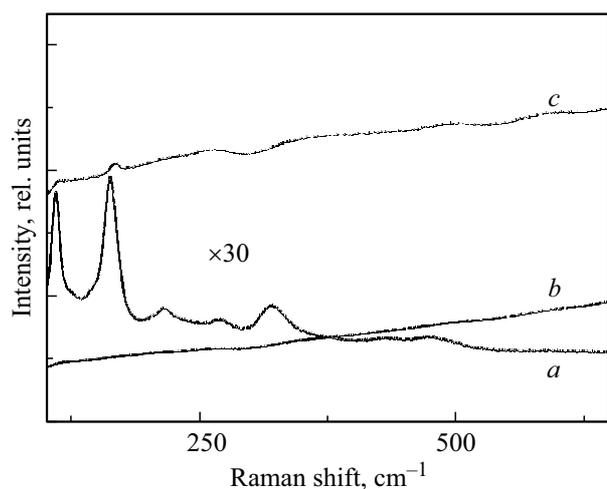


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния исходного образца ПВС-йод (*a*), частично дейодированного образца (*b*) и почти полностью дейодированного образца (*c*) при возбуждении на длине волны 514.5 nm. Область полос колебаний йода.

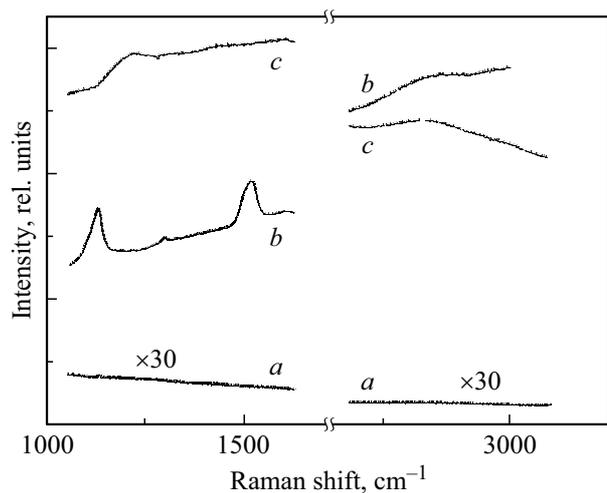


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исходного образца ПВС-йод (*a*), частично дейодированного образца (*b*) и почти полностью дейодированного образца (*c*) при возбуждении на длине волны 514.5 nm. Область полос колебаний ПВС.

та SERS). Обычно полоса в области $1515\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ (аналог полосы G углеродных материалов) приписывается валентным колебаниям связи C=C в сопряженных полимерах [3–7], но в ПВС $[-(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n-]$ нет таких связей. Они могут появляться при дегидратации [20], но в наших экспериментах для этого нет причин. Это делает спорным общепринятое отнесение аналога полосы G сопряженных полимеров к колебаниям sp^2 -гибридизованных углеродных структур.

Комбинационное рассеяние света — достаточно сложный эффект, обусловленный влиянием молекулярных колебаний на электронные свойства (поляризуемость) среды. Такие эффекты, как SERS и зависимость спектров от длины волны возбуждающего излучения, на наш

взгляд, пока не имеют исчерпывающего объяснения. Мы полагаем, что данные по комбинационному рассеянию комплексов типа ПВС-йод указывают на неудовлетворительность существующей интерпретации спектров сопряженных полимеров и послужат изменению этой ситуации. Со своей стороны, мы можем предложить две идеи по поводу возможного объяснения наблюдаемых эффектов.

1. Определяющую роль играет высокая анизотропная поляризуемость материала. Предполагалось, что в этом случае колебания перпендикулярные и параллельные направлению преимущественной поляризуемости должны давать разный вклад в формирование спектра [20]. Это обусловлено усилением сигнала перпендикулярных мод и ослаблением параллельных. Такой механизм подобен действию полевого транзистора, имеющего „канал“ с высокой проводимостью в одном направлении, в качестве которого может служить, например, нанотрубка [21]. Электрическое поле, приложенное в направлении, перпендикулярном направлению „канала“, может модулировать ток, протекающий по „каналу“, что приводит к усилению сигнала. В нашем случае молекулярные колебания полимерной цепи ПВС создают переменное электрическое поле, которое может модулировать поляризационный ток в цепи неорганического полимера, например, полийодной цепочки, что приводит к усилению комбинационного рассеяния света с соответствующим частотным сдвигом. Цепочка полимера с сопряженными связями сама может служить в качестве подобного „канала“. Таким образом, аналогичные спектры комбинационного рассеяния могут возникать у сопряженных полимеров и гибридных интерполимерных комплексов.

2. Не исключено, что D- и G-подобные полосы являются проявлением колебательно-поляризационных резонансов (разновидности квазичастиц), возникающих при определенных условиях. В пользу такой версии говорят следующие обстоятельства: отсутствие установленного соответствия между определенными молекулярными колебаниями ПВС и D- и G-подобными полосами его полимерных комплексов; существенное „усиление“ характерных полос по сравнению с полосами колебаний ПВС. „Усилителями“ сигнала могут служить объекты с высокой поляризуемостью наподобие углеродных слоев, внешних и внутренних по отношению к молекуле цепочек сопряженных связей, субстраты для SERS.

Заключение

Полученные данные показывают, что спектры комбинационного рассеяния комплексов ПВС-йод не согласуются с существующими представлениями о природе колебательных полос углеродных материалов. По видимому, эти представления нуждаются в пересмотре.

Благодарности

Авторы выражают признательность центру коллективного пользования „ВТАН“ НГУ, предоставившему оборудование для исследования спектров комбинационного рассеяния при возбуждении лазером с длиной волны 514.5 nm.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Light Scattering in Solids III. Recent Results*, (Topics in Applied Physics, **51**) ed. by M. Cardona, G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982), p. 3–57.
- [2] H.M. Heise, R. Kuckuk, A.K. Ojha, V. Srivastava, B.P. Asthana. *J. Raman Spectrosc.*, **40** (3), 344 (2008). DOI: 10.1002/jrs.2120
- [3] *Light Scattering in Solids VI. Recent Results, including high- T_c Superconductivity*, (Topics in Applied Physics, **68**) ed. by M. Cardona, G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991), p. 73–135.
- [4] V.V. Berdyugin, P.P. Shorygin, K.Ya. Burshtein, Yu.V. Korshak, M.A. Tienkopachev, A.V. Orlov. *Russian Chemical Bulletin*, **45** (8), 1912 (1996).
- [5] N.M. Balzaretto, C.A. Perotoni, J.A. Herz da Jornada. *J. Raman Spectrosc.*, **34**, 259 (2003). DOI: 10.1002/jrs.999
- [6] *Micro- and Nano-photonic Materials and Devices*, ed. by J.W. Perry, A. Scherer (Proceedings of SPIE, 2000) **3937**, p. 132.
- [7] E. Mulazzi, A. Ripamonty, J. Very, B. Dulieu, E. Faulques, S. Lefrant. *Synthetic Metals*, **101**, 196 (1999).
- [8] B. Horovitz, Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 7291 (1986).
- [9] J.-Y. Kim, S. Ando, A. S., Yu. Furukawa, M. Tasumi. *Synthetic Metals*, **89**, 149 (1997).
- [10] J. Tanaka, Ch. Tanaka. *Synthetic Metals*, **69**, 647 (1995).
- [11] G.A. Arbuckle, A.G. MacDiarmid, S. Lefrant, T. Verdon, E. Mulazzi, G.P. Brivio, X.Q. Yang, H.S. Woo, D.B. Tanner. *Phys. Rev. B*, **43** (6), 4739 (1991).
- [12] J.-Y. Kim, Yu. Furukawa, A. Sakamoto, M. Tasumi. *J. Phys. Chem. A*, **106** (38), 8876 (2002). DOI: 10.1021/jp020948a
- [13] I.Yu. Prosanov, A.A. Sidelnikov, S.A. Hanna. *Semiconductors*, **56** (3), 334 (2022). DOI: 10.21883/SC.2022.03.53119.9775A
- [14] *Chemistry and technology of water-soluble polymers*, ed. by C.A. Finch (Springer Science + Business Media, New York, 1983), p. 287–306.
- [15] Y.-S. Choi, K. Miyasaka. *J. Appl. Polymer Sci.*, **51**, 613 (1994).
- [16] Y.-S. Choi, Yu. Oishi, K. Miyasaka. *Polymer Journal*, **22**, 601 (1990).
- [17] T. Takahama, S.M. Saharin, K. Tashiro. *Polymer*, **99**, 566 (2016). DOI: 10.1016/j.polymer.2016.07.055
- [18] B. Orel, A.S. Vuk, R. Jesc, P. Lianos, E. Stathatos, P. Judeinstein, P. Colomban. *Solid State Ionics*, **165**, 235 (2003). DOI: 10.1016/j.ssi.2003.08.037
- [19] A.Kh. Kuptsov, G.N. Zhizhin. *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers* (Elsevier, Amsterdam, 1998).
- [20] I.Yu. Prosanov, A.A. Matvienko. *Phys. Sol. St.*, **52** (10), 2203 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410100318
- [21] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. *Nature*, **393**, 49 (1998). DOI: 10.1038/29954