

Аномально высокое сечение комбинационного рассеяния углерод-углеродных колебаний в транс-нанополиацетилене

Д. Ю. Паращук¹⁾²⁾, И. В. Головнин, А. Г. Смехова, В. М. Кобрянский⁺

Физический факультет МГУ им М. В. Ломоносова, 199992 Москва, Россия

⁺Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семенова, 117997 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 октября 2002 г.

Измерена величина абсолютного сечения комбинационного рассеяния света (КРС) на валентных углерод-углеродных колебаниях транс-нанополиацетилена (НПА) при длине волны возбуждения 514 нм. Показано, что углерод-углеродные связи в структуре транс-НПА рассеивают свет на несколько порядков величины более эффективно, чем в структуре алмаза. Обсуждается роль резонансного КРС и модель когерентных колебаний углерод-углеродных связей.

PACS: 33.20.Fb, 42.70.Jk, 78.30.Jw

Полимеры с системой сопряженных π электронов привлекают активное внимание как прототипы материалов с выраженными электронными и оптическими свойствами, поддающимися управлению. Так, в последние несколько лет на их основе продемонстрированы высокоэффективные светодиоды [1], оптоэлектронные интегральные устройства [2], появились сообщения об обнаружении сверхпроводимости [3]. Важной особенностью π -сопряженных полимеров является сильное электронно-колебательное взаимодействие в полимерной цепи, что ведет, в частности, к высокому нелинейному оптическому отклику колебательной природы. Полиацетилен (ПА) – химически простейший π -сопряженный полимер $[(\text{CH})_x]$, в котором полимерная цепь представляют собой последовательность углерод-углеродных (СС) связей ($\dots -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\dots$). Причем наиболее примечательными свойствами обладает транс-изомер ПА. Несмотря на почти 30-летнюю историю исследований, транс-ПА оказался весьма сложным материалом для исследования необычных свойств длинных π -сопряженных цепей, прежде всего из-за деструктивной роли дефектов различного типа, присутствующих в доступных образцах ПА. Однако, в последнее время удалось синтезировать наиболее упорядоченную форму ПА из известных – нано-ПА (НПА) [4], в которой наночастицы ПА диспергированы в прозрачной полимерной матрице из насыщенного полимера. Свойства транс-НПА качественно отличаются от наблюдаемых в других типах транс-ПА, в частности, недавно была обнару-

жена аномально высокая активность валентных СС колебаний в спонтанном комбинационном рассеянии света (КРС) [5], не укладывающаяся в рамки общепринятой теории КРС [6, 7]. Нами была предложена качественная модель [7], интерпретирующая эти аномалии как проявления колебательной когерентности в упорядоченных цепях транс-ПА. В настоящей работе мы сообщаем об экспериментальной оценке необычно высокого абсолютного сечения КРС на валентных СС колебаниях в транс-НПА, превосходящего на порядки величины такое сильно активное в КРС вещество как алмаз.

Пленки НПА состоят из наночастиц ПА размером ≤ 30 нм, диспергированных в прозрачной матрице из поливинилбутираля с массовым содержанием ПА $\approx 1\%$ [4]. Наночастицы ПА имеют глобулярную форму и образованы из структурно организованных π -сопряженных цепочек. Спектр поглощения НПА имеет резкий край с бесфонной линией транс-изомера на $\lambda = 730$ нм (рис.1). Соотношение концентрации транс-изомера к концентрации дис-изомера составляло $> 90\%$, что оценивалось как из спектра оптического поглощения пленок (рис.1), так и из соотношения интенсивностей полос КРС дис- и транс-изомеров. Измерения проводились при комнатной температуре с неориентированными пленками оптической плотностью ~ 1 и толщиной 5 мкм на стеклянных подложках.

Интенсивность рассеянного света от образца длиной L с показателем преломления n и коэффициентом отражения R , собираемого в малый телесный угол $\Delta\Omega \ll 1$, равна

$$I_S = I_0(1 - R)^2 S(\nu_0, \nu_S) L \Delta\Omega n^2 T^*, \quad (1)$$

¹⁾e-mail: paras@polys.phys.msu.su

²⁾D. Paraschuk.

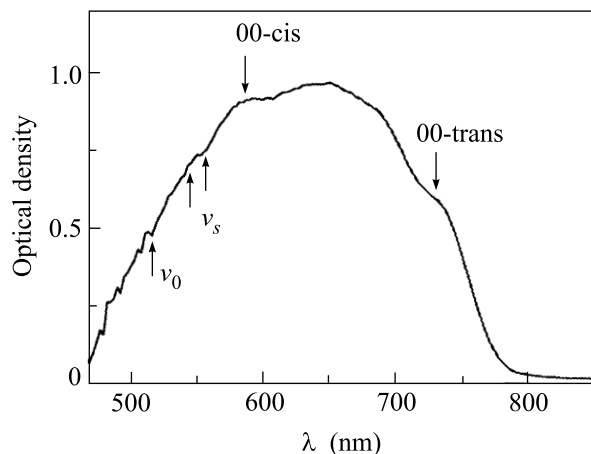


Рис.1. Спектр поглощения пленки НПА. Стрелки отмечают длину волны возбуждения (ν_0), стоксовы компоненты рассеяния на С–С и С=C колебаниях (ν_s) и бесфонные линии поглощения изомеров НПА

где I_0 – интенсивность падающего света, $S(\nu_0, \nu_s)$ – экстинкция КРС на единицу длины и в единичный телесный угол в данной геометрии рассеяния для оптических частот возбуждения ν_0 и рассеяния ν_s , фактор n^2 учитывает разницу телесных углов сбора КРС в образце и вне его, множитель T^* учитывает поглощение образца на ν_0 и ν_s (рис.1). Для образца с коэффициентами поглощения $\alpha(\nu_0)$ и $\alpha(\nu_s)$, интегрируя по L , находим

$$T^* = \exp[-\alpha(\nu_s)L] \frac{\exp[\alpha(\nu_s)L - \alpha(\nu_0)L] - 1}{[\alpha(\nu_s) - \alpha(\nu_0)]L}. \quad (2)$$

Для измерения спектров КРС НПА был собран тройной спектрограф, на основе двойного монохроматора ($f/6$) с вычитанием дисперсий и диспергирующего монохроматора, оснащенного охлаждаемой кремниевой ПЗС-линейкой. Использовалась геометрия рассеяния “вперед”, в которой излучение аргонного лазера с $\lambda = 514$ нм и мощностью ≈ 10 мВт фокусировалось на образец, а рассеянное излучение собиралось на входную щель двойного монохроматора.

Для получения абсолютного сечения КРС НПА использовалась линия 872 cm^{-1} кристалла LiNbO_3 , обладающего высоким сечением КРС. Применялась оптически обработанная с двух сторон плоскопараллельная пластинка LiNbO_3 толщиной $L = 1$ мм, ориентированная вдоль оптической оси. Интегральное сечение КРС LiNbO_3 для данной ориентации было взято из работы [8], в которой оно было измерено по отношению к алмазу на $\lambda = 488$ нм. Экстинкция КРС $S(\nu_0, \nu_s)$ алмаза на $\lambda = 514$ нм бралась из работы [9].

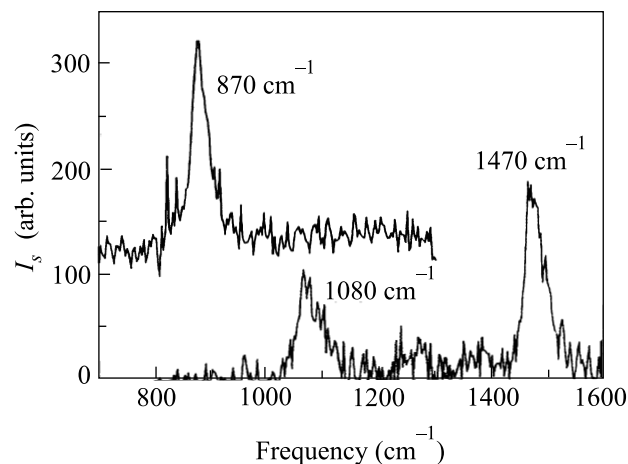


Рис.2. Спектры КРС пленки НПА (нижняя линия) и реперного образца LiNbO_3 (верхняя линия). Спектр LiNbO_3 сдвинут вверх для наглядности

Измеренные в одинаковых условиях спектры КРС пленки НПА и кристалла LiNbO_3 представлены на рис.2. В спектре КРС НПА доминируют две линии 1080 и 1470 cm^{-1} , отвечающие, соответственно, валентным колебаниям С–С и С=C связей *транс*-изомера [5]. Ширина линий КРС определялась в основном аппаратной функцией спектрометра шириной ≈ 40 cm^{-1} . Из спектров на рис.2 получено соотношение площадей под двумя линиями НПА и линией LiNbO_3 , составляющее $I_S(\text{НПА})/I_S(\text{LiNbO}_3) = 2 \pm 0.5$. Используя формулу (1), получаем $S(\text{НПА})/S(\text{LiNbO}_3) \approx 1500$, учитывая соответствующие параметры для LiNbO_3 ($n = 2.3$, $R = 0.16$, $L = 1$ мм, $T^* = 1$) и НПА ($n = 1.5$, $R = 0.04$, $L = 5$ мкм, $T^* \approx 0.5$). Беря соотношение $S(\text{LiNbO}_3)/S(\text{алмаз}) = 0.44$ для линии алмаза 1332 cm^{-1} на $\lambda = 488$ нм из работы [8] и $S(\text{алмаз}) = 8 \cdot 10^{-7}$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ на $\lambda = 514$ нм из работы [9], с учетом поправок на фактор $\nu_s^{\frac{1}{2}}$ окончательно получаем для изотропной пленки $S(\text{НПА}) \approx 5 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$. Отметим, что сигналы КРС в НПА зависели линейно от интенсивности возбуждения.

Таким образом, пленка НПА, содержащая $\approx 1\%$ ПА имеет эффективность КРС на 3 порядка выше алмаза, известного как одного из самых активных в КРС веществ. Учитывая концентрацию углерода n в НПА и в алмазе, получаем, что сечение рассеяния $\sigma = S/n = 10^{-24}$ cm^2/sr СС колебаний в расчете на атом углерода в *транс*-НПА в $2 \cdot 10^5$ раз выше, чем в алмазе. Отметим, что приведенная цифра относится к сечению *транс*-НПА, усредненному по ориентациям сильно анизотропных полимерных цепочек, учет фактора анизотропии еще более увеличит приведенную

цифру. Естественно отнести такое возрастание эффективности КРС на счет эффекта сопряжения p -орбиталей углерода в полимерных цепях.

Разумеется, сопоставление эффективности КРС различных веществ корректно для оптических частот далеких от полос их электронного поглощения. Обсудим происхождение оптического поглощения в НПА на $\lambda = 514$ нм, отвечающей коротковолновому краю полосы основного электродипольного перехода *цис*-изомера (рис.1). Прежде всего отметим, что *цис*-компонента НПА изомеризуется в *транс*-форму при используемых нами интенсивностях возбуждения для записи спектров КРС. Измерения спектров КРС на пленках НПА с содержанием изомеров *цис/транс* ≈ 1 и последующей изомеризацией в ходе записи указывают, что интенсивность *цис*-линий падает от сравнимой с *транс*-линиями до ненаблюдаемого уровня [10]. При этом, однако, поглощение в области $\lambda = 514$ нм остается существенным (рис.1), поскольку при изомеризации, по-видимому, получается весьма неоднородная *транс*-форма НПА с большим содержанием коротких сопряженных цепей, которые и отвечают за основной вклад в оптическое поглощение на $\lambda = 514$ нм, но дают весьма малый вклад в сигнал КРС [10]. Последнее следует из того, что короткие сопряженные цепи *транс*-изомера, как хорошо известно из литературы (см., например, [11]), проявляют себя на высокочастотных краях полос оптического поглощения и КРС (что заметно также в виде асимметрии спектров на рис.2). Следовательно, в пределах доступной точности измерений поглощение НПА на $\lambda = 514$ нм не влияет на интенсивность сигналов КРС от длинных сопряженных цепей *транс*-НПА, которым соответствуют пики полос КРС 1080 и 1470 см^{-1} и полоса электродипольного поглощения в области 600–750 нм (рис.1). Таким образом, можно полагать, что случай резонансного КРС на $\lambda = 514$ нм для наиболее КР активных длинных цепей *транс*-НПА не реализуется. Тем не менее, оценим фактор усиления сечения КРС в условиях резонанса по электродипольному переходу в *транс*-изомере $\nu_0 \sim E_g \approx 1.7$ эВ. Поскольку время жизни низшего электродипольного состояния в *транс*-ПА порядка десятков фс, что следует как из прямых измерений в НПА [12], так и из данных по фотолюминесценции *транс*-ПА [13], то параметр однородного уширения оценивается как $\Gamma \approx 0.1$ эВ и характерный фактор усиления как $(E_g/\Gamma)^2 \sim 300$ (см., например, [14]). Как видно, даже если полученную величину сечения КРС σ при $\lambda = 514$ нм отнести на случай резонансного КРС, то есть учесть фактор $(E_g/\Gamma)^2$, все равно эффективность КРС на СС колебаниях в *транс*-НПА будет на 3 порядка выше, чем

в алмазе. Заметим, что σ в НПА совпадает с измеренной в наиболее исследованной форме ПА–ПА Ширикавы [15]. Однако, сопоставлять эти цифры весьма затруднительно, поскольку ПА Ширикавы имеет широкую бесструктурную полосу электродипольного поглощения и на порядок величины большие ширины линий КРС СС колебаний в сравнении с НПА, что отвечает широкому распределению длин сопряженных цепочек. Поэтому для ПА Ширикавы общепринято считать, что $\lambda = 514$ нм отвечает случаю резонансного КРС для цепей определенной длины [11, 15].

Далее, эффективность КРС *транс*-НПА относительно слабо зависит от длины волны возбуждения в сравнении с *цис*-изомером, для которого сечение КРС резко возрастает на $\lambda = 514$ нм [10]. В работе [7] получена оценка сечения КРС углерод-углеродных колебаний в НПА $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-27}$ $\text{см}^2/\text{ср}$ на $\lambda = 1064$ нм, поглощение на которой на 4 порядка меньше, чем в основной полосе поглощения *транс*-изомера [16], а длины волн линий КРС также соответствуют полосе прозрачности НПА. С учетом корректирующего фактора ν_S^4 , эффективность КРС на $\lambda = 514$ нм выше, чем на $\lambda = 1064$ нм в ~ 40 раз.

Таким образом, эффективность спонтанного КРС на СС колебаниях в структуре *транс*-НПА на несколько порядков величины выше, чем в структуре алмаза и это не связано с эффектом резонансного КРС. Мы связываем наблюдаемую высокую активность КРС в *транс*-НПА с когерентными СС колебаниями, которые могут возникать в упорядоченных цепях *транс*-ПА. Согласно недавно предложенной модели когерентных колебаний [6, 7] ансамбль СС связей может рассеивать свет когерентно, что ведет к сложению амплитуд рассеянных полей, а не их интенсивностей, как обычно это имеет место в процессе КРС. Возрастание эффективности КРС СС колебаний при переходе от алмаза к *транс*-ПА можно охарактеризовать числом СС связей N , когерентно рассеивающих свет. Как грубую оценку для N можно взять $N \sim \sigma(\text{НПА})/\sigma(\text{алмаз}) \sim 10^5$ на $\lambda = 514$ нм, что порядка числа СС связей в наночастице ПА. Эффект когерентности СС колебаний по проявлению в некотором смысле аналогичен когерентности рассеянного света, устанавливаемой при когерентной спектроскопии антистоксова рассеяния света (КАРС).

1. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes et al., Nature **397**, 121 (1999).
2. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, Science **280**, 1741 (1999).
3. J. H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao et al., Nature **410**, 189 (2001).

4. V. M. Kobryanskii and E. A. Tereshko, *Synth. Met.* **39**, 367 (1991); V. M. Kobryanskii, *Proc. SPIE* **3937**, 132 (2000); *Appl. review reports* **10**, Number 6, Report 114 (2000).
5. В. М. Кобрянский, *ДАН* **362**, 213 (1998).
6. Д. Ю. Паращук, В. М. Кобрянский, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 171 (2001).
7. D. Yu. Paraschuk and V. M. Kobryanskii, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 207402 (2001).
8. T. T. Basiev, A. A. Sobol, P. G. Zverev et al., *Optical Materials* **11**, 307 (1999).
9. В. С. Горелик, М. М. Сушинский, *ФТТ* **12**, 1475 (1970).
10. V. M. Kobryanskii, D. Yu. Paraschuk, A. N. Shchegolikhin et al., *Proc. SPIE* **4098**, 182 (2000).
11. E. Ehrenfreund, Z. V. Vardeny, O. Brafman, and B. Horovitz, *Phys. Rev.* **B36**, 1535 (1987).
12. S. Adachi, V. M. Kobryanskii, and T. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 027401 (2002).
13. J. Orenstein in *Handbook of conducting polymers*, Ed. T. A. Skotheim, V.II, Marcel Dekker, Inc., New-York, 1986, p. 1297.
14. Р. Лоудон, *Квантовая теория света*, М.: Мир, 1976.
15. L. Lauchlan, S. P. Chen, S. Etamad et al., *Phys. Rev.* **B27**, 2301 (1983).
16. N. V. Chigarev, V. A. Ruilova-Zavgorodniy, D. Yu. Paraschuk, and V. M. Kobryanskii, *Proc. SPIE* **4748**, 398 (2002).