

Синхронные электронно-ядерные колебания в π -сопряженной цепи нанополиацетилена

Д. Ю. Паращук¹⁾, В. М. Кобрянский*

Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119899 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 10 января 2001 г.

В полосе прозрачности наночастиц транс-полиацетилена обнаружено необычное поведение спектров спонтанного комбинационного рассеяния света. Для валентных колебаний углерод-углеродных связей наблюдается: высокое сечение рассеяния, высокое соотношение антистоксовых компонент к стоксовым, отсутствует корреляция спектра поглощения транс-нанополиацетилена со спектром возбуждения комбинационного рассеяния. Предложена качественная модель синхронных слабозатухающих электронно-ядерных колебаний в упорядоченной цепи полиацетилена.

PACS: 63.22.+m, 71.45.-d, 78.30.Jw, 78.66.Qn

Свойства полимерных цепей с системой сопряженных связей π электронов привлекают внимание как физиков, так и химиков в течение последних десятков лет. Динамика относительно слабосвязанных π -электронов (по сравнению с σ -электронами) в сопряженной цепи квазиодномерна, что дает сильную анизотропию свойств π -электронов – как оптических, так и проводящих. Полиацетилены, $(\text{CH})_x$, – наиболее химически простые π -сопряженные полимеры (рис.1, вставка), в которых каркас цепи образуют локализованные σ -связи, а атомные орбиты негибридизованных p -электронов ближайших углеродных узлов перекрываются, образуя делокализованную систему π -электронов. Плотность π -электронов между смежными углеродными узлами существенно меняет силу их ковалентной связи за счет добавки к энергии локализованных σ -связей, то есть цепь транс- $(\text{CH})_x$ обладает сильным электрон-фононным взаимодействием. В настоящей работе мы сообщаем о необычном с точки зрения общепринятой теории спонтанного комбинационного рассеяния света (КРС) поведении спектров валентных колебаний цепи С–С и С=C в образцах нанополиацетилена (нано- $(\text{CH})_x$). Мы представляем качественную модель синхронных электронно-ядерных колебаний цепи транс- $(\text{CH})_x$, в рамках которой излагаем экспериментальные результаты. Основные особенности спектров КРС заключаются в том, что при возбуждении образцов нано- $(\text{CH})_x$ в полосе прозрачности наблюдается: неожиданно

высокое сечение КРС и соотношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым; более того, отсутствует корреляция спектра поглощения со спектром возбуждения КРС.

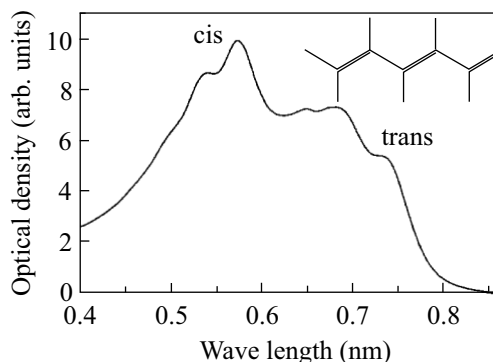


Рис.1. Спектр поглощения пленки нано- $(\text{CH})_x$ при комнатной температуре, “транс” и “цис” указывают на бесфононные линии транс и цис-изомеров, соответственно. На вставке показана геометрия фрагмента цепи транс-изомера

Геометрию основного состояния идеальной бесконечной цепи транс- $(\text{CH})_x$ представляет последовательность почти эквидистантно расположенных углеродных узлов (малая разность длин связей С=C и С–С) с зигзагом σ -связей, лежащим в одной плоскости (рис.1, вставка). Такая модель бесконечной идеальной цепи основана также и на наиболее адекватных расчетах *ab-initio* коротких полиацетиленовых цепей (полиенов), из которых следует, что раз-

¹⁾e-mail: paras@polys.phys.msu.su; D. Yu. Paraschuk.

ность длин связей C–C и C=C (параметр альтернирования) в центре цепи $\sim 0.05 \text{ \AA}$, что сравнимо с величиной квантовых флуктуаций ядер изолированной C=C-связи. Отличие геометрии и энергетического спектра реальных π -сопряженных цепей от идеальных связано с двумя основными факторами: эффектами концов цепи и окружения. Концы цепи – это всегда почти изолированные связи C=C, навязывающие альтернирование длин связей ближайшим связям. В то же время численные расчеты указывают, что эффект концов цепи сильно затухает на длинах в несколько углерод-углеродных связей. Далее, реальные цепи обычно находятся в растворителе или в окружении себе подобных. Для цепей в растворе эффект окружения проявляет себя в виде флуктуирующего локального поля. При этом молекулы растворителя по-разному влияют на каждую ячейку цепи, например, на C=C-связь, тем самым силы C=C-связи в цепи отличаются друг от друга, что приводит к сильному подавлению трансляционного порядка в цепи и резкому уменьшению эффективности сопряжения π -электронов. Аналогичные эффекты проявляются и в реальных образцах $(\text{CH})_x$, состоящих из набора цепей с широким распределением длин сопряжения. Оказалось, что наиболее упорядоченные цепи $(\text{CH})_x$ получаются в образцах нано- $(\text{CH})_x$, где сопряженные цепи организованы в наночастицы, диспергированные в матрице из насыщенного полимера [1]. Сопряженные цепи в нано- $(\text{CH})_x$ имеют умеренную длину, не более 30 нм, но характеризуются узким распределением длин и малой концентрацией дефектов сопряжения [2, 3]. Последнее позволило нам наблюдать необычные особенности спектров КРС транс-нано- $(\text{CH})_x$, излагаемые ниже.

Кратко суммируем известные данные по спектроскопии КРС сопряженных цепей. В 50-х годах в экспериментах по спектроскопии КРС с полиенами с длиной в несколько углерод-углеродных связей было замечено, что прибавление каждой ячейки C=C резко увеличивает интенсивность КРС [4] на валентных колебаниях C–C и C=C, которые принято обозначать как ν_1 и ν_3 , соответственно. Вторым важным эффектом, подробно исследованный в последние десятилетия – уменьшение частот ν_1 и ν_3 с длиной цепи [5]. Было понято [6, 7], что за такие факты отвечает эффект π -сопряжения, ведущий, в частности, к “вымыванию” электронной плотности из области C=C-связей за счет делокализации π -электронов и, следовательно, к размягчению C=C-связей.

Перейдем к изложению модели синхронных электронно-ядерных колебаний в цепи транс- $(\text{CH})_x$. В цепи транс- $(\text{CH})_x$ эффект возрастания КР актив-

ности мод ν_1 и ν_3 естественно связать с коллективной модой цепочки связанных осцилляторов, отвечающей центрозонному оптическому фонону, когда смежные связи C=C и C–C колеблются в противофазе, а колебания связей C=C и C–C по всей цепи происходят синфазно. Такой тип колебаний будет отвечать наибольшей модуляции поляризуемости π -электронов колебаниями цепочки и, следовательно, высокой КР активности. Действительно, в рамках одноэлектронной модели цепь транс- $(\text{CH})_x$ (рис.1, вставка) с одинаковыми длинами углерод-углеродных связей будет металлической, а альтернированная цепь – полупроводниковой, поскольку в последнем случае элементарная ячейка будет включать в себя два углеродных узла и два π -электрона. Если длины связей C=C и C–C противофазно колеблются синхронно во всех ячейках цепи, то величина оптической щели и поляризуемость будут сильно модулироваться. Для реальных образцов $(\text{CH})_x$ такие синфазные колебания возможны в центральной области достаточно длинных сопряженных цепей. Ясно, что эффект синхронных колебаний приведет к резкому росту интенсивности КРС с длиной цепи, поскольку при синхронном колебании складываются амплитуды колебаний ядер, а не интенсивности. Очевидно, что чем ближе частоты близлежащих друг к другу ячеек C=C и чем больше таких ячеек в центре цепи, тем более вероятен эффект синхронизации колебаний связанных осцилляторов. Такой эффект аналогичен явлению пассивной синхронизации мод в лазерах. Структурный и тепловой беспорядок будут приводить к расфазировке синхронных колебаний цепи. Структурный дефект цепи, например, в виде sp^3 гибризованного углеродного узла, “разорвет” π -сопряженную цепь за счет сильного уменьшения перекрытия волновых функций π -электронов на углеродных узлах, окружающих дефект. Тем самым делокализация π -электронов будет сильно подавлена. Аналогично, тепловой беспорядок, связанный в основном с заселением внеплоскостных мод цепи, резко ограничивает эффективность сопряжения.

Измерения спектров КРС были проведены при комнатной температуре на различных спектрометрах для ряда длин волн возбуждения в диапазоне 1064–488 нм [8, 9]. Использовалась геометрия рассеяния “на отражение”, содержание $(\text{CH})_x$ в пленках из поливинилбутираля толщиной 2–50 мкм составляло $\sim 1\%$. Жидкие образцы представляли собой сильно разбавленную композицию бутанол-поливинилбутираль-наночастицы $(\text{CH})_x$. Концентрация цис и транс-изомеров в нано- $(\text{CH})_x$ оценивалась как 50%/50%. Здесь мы обсудим только три экспериментальных

наблюдения для полос ν_1 и ν_3 : (i) высокое сечение КРС транс-изомера в полосе прозрачности, (ii) спектр возбуждения КРС, (iii) высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым для транс-изомера при возбуждении в полосе прозрачности.

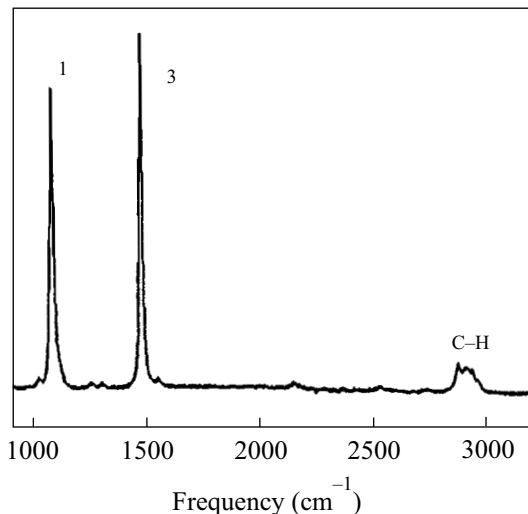


Рис.2. Спектр КРС раствора нано-(СН)_x для длины волны возбуждения 1064 нм

(i) Было обнаружено, что сечение КРС транс-нано-(СН)_x неожиданно велико при возбуждении в полосе прозрачности. На рис.2 приведен спектр КРС жидкого образца, из которого мы оценили сечение КРС транс-нано-(СН)_x по отношению к наиболее интенсивной полосе растворителя на $\sim 2900\text{ см}^{-1}$ от ассоциированных связей С-Н. Учитывая объемную концентрацию транс-нано-(СН)_x в растворителе $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ и поправочный фактор " ω^4 ", из рис.2 получаем, что интегральное сечение КРС транс-нано-(СН)_x на 4 порядка выше сечения КРС весьма интенсивных линий растворителя [10]. Сечение КРС транс-нано-(СН)_x в области прозрачности настолько высоко, что скорее предполагает случай резонансного КРС. В то же время нано-(СН)_x прозрачен на длине волны 1064 нм, измерения фототепловым методом показали²⁾, что поглощение нано-(СН)_x по крайней мере на 4 порядка меньше поглощения в полосе основного дипольного перехода транс-нано-(СН)_x (рис.1). (ii) На рис.3 приведены спектры КРС транс- и цис-изомеров для четырех длин волн возбуждения 1064, 647, 514 и 488 нм. Из сравнения этих спектров со спектрами поглощения транс- и цис-изомеров (рис.1)

²⁾ По данным Н. В. Чigareва и одного из авторов (Д.Ю.П.), которые еще не опубликованы.

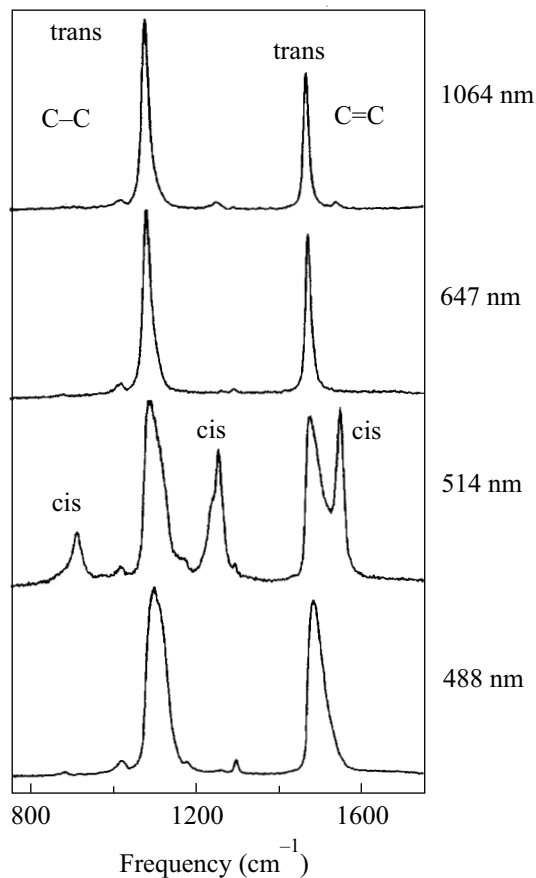


Рис.3. Спектры КРС пленок нано-(СН)_x для четырех длин волн возбуждения

видно, что линии КРС цис-изомера наиболее интенсивны относительно транс-изомера для частоты возбуждающего света, наиболее близкой к пику полосы поглощения цис-изомера (514 нм). Для всех других длин волн возбуждения линии цис-изомера как минимум на порядок менее интенсивны линий транс-изомера. Необычный факт состоит в том, что интенсивности линий транс-изомера для разных длин волн возбуждения не коррелируют со спектром поглощения транс-изомера, другими словами, спектр возбуждения КРС транс-нано-(СН)_x "не чувствует" основной дипольной полосы поглощения. Заметим, что интегральное сечение КРС для стоксовых компонент всегда линейно возрастало с интенсивностью возбуждения [9]. (iii) На рис.4 приведены спектры КРС нано-(СН)_x для стоксовых и антистоксовых компонент рассеяния при длине волны возбуждения 1064 нм. Наблюдаемое высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент рассеяния к стоксовым в рамках нерезонансной модели КРС отвечает эффективной колебательной температуре око-

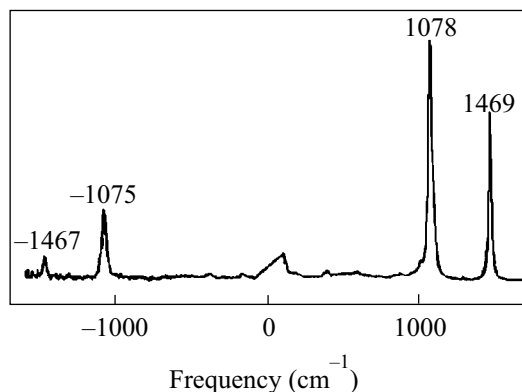


Рис.4. Спектр КРС пленки $\text{nano}-(\text{CH})_x$ на длине волны возбуждения 1064 нм. Интенсивность возбуждения $<20 \text{ кВт/см}^2$

ло 700 К, что намного выше температуры деструкции $(\text{CH})_x$.

Высокую активность КР мод ν_1 и ν_3 мы связываем с синхронными колебаниями цепи транс-нано- $(\text{CH})_x$, что приводит к росту сечения КРС до уровня, характерного для резонансных условий, то есть когда квант возбуждения попадает в полосу поглощения. Высокое отношение антистоксовых компонент рассеяния к стоксовым разумно связать с нетепловым заселением мод ν_1 и ν_3 , которое будет эффективно происходить при таком долгом времени жизни синхронных мод ν_1 и ν_3 , чтобы за интервал времени между актами рассеяния моды ν_1 и ν_3 не успевали бы затухнуть. Заметим, что такому механизму антистоксова рассеяния отвечает 4-фотонный процесс, на котором основана когерентная спектроскопия антистоксова рассеяния света. Далее, спектр возбуждения КРС подробно измерялся в глубоко охлажденных микрокристаллах транс- β -каротина [11] – конечном аналоге транс- $(\text{CH})_x$, содержащего 9 ячеек $\text{C}=\text{C}$. В полосе поглощения и ниже ее для упорядоченных образцов измеренный спектр возбуждения КРС моды ν_3 ($\text{C}=\text{C}$) представлял собой франк-кондоновскую последовательность, причем сечение КРС было одинаково как в пике полосы поглощения, так и на несколько характерных ширин линии ниже нее. Причем в менее упорядоченных образцах, например, для β -каротина в растворе сечение КРС вблизи полосы поглощения сильно падало [11]. Высокое сечение КРС в упорядоченных микрокристаллах β -каротина естественно связать с синхронными колебаниями длин связей $\text{C}=\text{C}$ в ячейках β -каротиновой цепи. Таким образом, эффект когерентного электронно-ядерного движения, по-видимому, может быть наблюдаем для

упорядоченных полиеновых цепей длиной порядка 10 связей $\text{C}=\text{C}$.

Таким образом, в упорядоченной цепи транс- $(\text{CH})_x$ колебания длин углерод-углеродных связей синхронизируются на длинном участке цепи за счет π -электронной подсистемы, что приводит к сильной активности КР мод ν_1 и ν_3 . Характерную длину синфазности L колебаний можно оценить как длину, на которой задержка электрона с фермиевской скоростью $V_F \sim 1.5 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ [5] сравнивается с периодом колебаний моды ν_3 , то есть $L \sim V_F/\nu_3 \simeq 300 \text{ \AA}$. Следовательно, L соответствует длине цепи, содержащей ~ 100 связей $\text{C}=\text{C}$, что порядка характерного размера наночастицы $\text{nano}-(\text{CH})_x$. Заметим, что аналогичный эффект усиления активности колебательных мод, согласованных с колебаниями плотности π -электронов, наблюдается в полосах ИК поглощения ароматических углеводородов, что связывают с коллективными электронно-ядерными движениями, охватывающими всю сопряженную молекулу [12]. Более того, синхронные колебания в π -сопряженных системах могут иметь долгое время жизни, так, например, слабозатухающие колебания длин связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ наблюдались в π -сопряженной цепи полиацетилена при ее возбуждении 5 фс оптическим импульсом [13]. Подчеркнем, что фотоиндуцированные состояния в π -сопряженных цепях и, в частности, в транс-нано- $(\text{CH})_x$ имеют ряд характерных времен жизни вплоть до миллисекундного диапазона [2]. Существенно, что при охлаждении транс-нано- $(\text{CH})_x$, то есть при уменьшении концентрации тепловых дефектов в цепи, сопряженная цепь имеет тенденцию к изменению структуры, что наблюдалось по расщеплению полосы спектра КРС моды ν_3 [3]. Таким образом, при достаточной степени упорядоченности π -сопряженной цепи вполне вероятно появление фазового перехода в состояние с незатухающими колебаниями, то есть согласованного электронно-ядерного движения без рассеяния.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 99-02-17785).

1. V. M. Kobryanskii and E. A. Tereshko, *Synth. Met.* **39**, 367 (1991).
2. D. Yu. Paraschuk, T. A. Kulakov, and V. M. Kobryanskii, *Phys. Rev.* **B50**, 907 (1994).
3. D. Yu. Paraschuk, S. A. Arnautov, A. N. Shchegolikhin, and V. M. Kobryanskii, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 613 (1996).
4. М.М.Сушинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, М.: Наука, 1969.

5. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
6. M. Gussoni, C. Castiglioni, and G. Zerbi, in: *Spectroscopy of advanced materials*, Eds. R. J. H. Clark and R. E. Hester, John Wiley & Sons, Ltd., 1991.
7. Z. V. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman, and B. Horowitz, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2326 (1983); *Phys. Rev.* **B36**, 1535 (1987).
8. В. М. Кобрянский, *ДАН* **362**, 213 (1998).
9. V. M. Kobryanskii, D. Yu. Paraschuk, A. N. Shchegolikhin et al., *SPIE* **4098** (2000) (in press).
10. B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, Basel, Switzerland: VCH, 1989, A3-06.
11. H. Hashimoto, Y. Koyama, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, Part 2, L916 (1997).
12. H. Torii, *Vibrational Spectroscopy* **24**, 3 (2000).
13. T. Kobayashi, A. Shirakawa, H. Matsuzawa, and H. Nakanishi, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 385 (2000).