

УДК 539.216:539.194:541.64

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК И КР СПЕКТРОСКОПИИ
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ
АЦЕТИЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ**© 2010 И.А. Бадмаева¹, Н.В. Суровцев², В.К. Малиновский², Л.Л. Свешникова^{1*}¹ Учреждение Российской академии наук Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск² Учреждение Российской академии наук Институт автоматики и электрометрии, Новосибирск

Статья поступила 16 марта 2009 г.

Методами ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследована фотополимеризация пленок Ленгмюра—Блоджетт соли свинца 2-докозиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ под действием ультрафиолетового излучения. Установлено, что пленки представляют собой высокоупорядоченную систему с *транс*-конфигурацией алкильных цепей и мостиковым комплексом, возникающим между карбоксильной группой и ионом свинца. По изменению интенсивности полос поглощения в ИК спектрах, отвечающих колебаниям тройной связи, определена степень полимеризации в зависимости от времени облучения. В спектрах КРС в процессе полимеризации появляется пик при $\sim 1635\text{ см}^{-1}$, который соответствует двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Образование сопряженных двойных связей в таких системах наблюдали впервые. В процессе полимеризации метиленовые цепи молекул сохраняют *транс*-конфигурацию, наблюдается структурная упорядоченность молекул в пленке.

Ключевые слова: ИК, КР спектроскопия, пленки Ленгмюра—Блоджетт, соль Pb 2-докозиновой кислоты, фотополимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

Метод Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) довольно широко применяется для формирования пленок сопряженных полимеров. Используя метод ЛБ при создании планарных ансамблей сопряженных полимеров, ставят цель получить упорядоченные, организованные одинаковым образом цепочки молекул в монослое. Это создает благоприятные условия для топохимической полимеризации под действием различных видов излучений [1]. Об успехе этих операций обычно судят по результатам структурных исследований и исследований методами оптической спектроскопии. Последний метод позволяет оценить особенности зонной структуры и длину сопряжения создаваемой системы. Простейшим представителем органических соединений, которые полимеризуются с образованием полимеров с сопряженными двойными связями, является ацетилен. Образующийся в процессе полимеризации полиацетилен проявляет высокую проводимость, в пределе достигающую проводимости металлов [2]. Для формирования пленок методом ЛБ используют замещенные ацетилены, к которым относят длинноцепные органические кислоты, содержащие в молекуле одну и более ацетиленовую группу.

ЛБ пленки ацетиленовых соединений широко исследованы в связи с возможностью их использования в различных областях молекулярной электроники и в квантовых устройствах. Наиболее активно исследовали ЛБ пленки диацетиленовых соединений. Изучали фотополимеризацию в моно- и мультислоях, структуру образующихся полидиацетиленов, возможность использования пленок в качестве электронного резиста с высоким разрешением [3—5].

* E-mail: svesh@thermo.isp.nsc.ru

ЛБ пленки длинноцепных моноацетиленовых соединений исследованы мало. Известны работы [6, 7], в которых были получены ЛБ пленки ω -трикозиновой кислоты и исследовано действие на них рентгеновского и электронного излучений с целью получения фотолитографического рисунка. Нами начато систематическое изучение свойств ЛБ пленок длинноцепных моноацетиленовых соединений. В работе [8] впервые были получены пленки тетракоза-2-ин-1-ола $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ и исследованы УФ полимеризация слоев и электрофизические свойства получаемого полимера. Методами ИК спектроскопии и оптической эллипсометрии исследовали кинетику фотополимеризации пленок Ленгмюра—Блоджетт свинцовых, кадмиевых и медных солей моноацетиленовых кислот с концевой и внутренней тройной связью — 23-тетракозиновой $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{21}\text{COOH}$ и 2-докозиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ и было установлено, что закономерности процесса полимеризации зависят как от вида кислоты, так и от вида соли [9].

В настоящей работе с целью выяснения механизма полимеризации методами ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовали ЛБ пленки соли свинца 2-докозиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ до и после фотополимеризации под действием ультрафиолетового излучения.

МЕТОДИКА

В работе описано исследование пленки соли свинца 2-докозиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{C}\equiv\text{CCOOH}$. Методика синтеза кислоты подробно описана в [9]. Пленки получали по методу Ленгмюра—Блоджетт путем переноса на подложку монослоев, сформированных на поверхности водной субфазы, содержащей растворы соли свинца с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М и рН 5,0. В качестве подложки использовали пластины из полированного монокристаллического кремния ориентации (100). Непосредственно перед ростом пленок кремниевые пластины обрабатывали плавиковой кислотой для удаления естественного окисла. Монослои переносили на подложки при давлении 29 и 34 мН/м и температуре 18 ± 1 °С со скоростью 1,5 см/мин. Пленки имели структуру Y-типа.

Фотополимеризацию ЛБ пленок проводили в вакуумной камере с давлением остаточных газов 10^{-3} Па, снабженной окном из оптического кварца КУ-1. Образцы облучали ртутной лампой низкого давления ДБ-15 (основная линия $\lambda = 254$ нм, мощность излучения $1,7$ мВт/см²) при комнатной температуре.

ИК спектры пленок записывали на ИК Фурье-спектрометре Bruker-IFS-113v в диапазоне 400 — 5000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

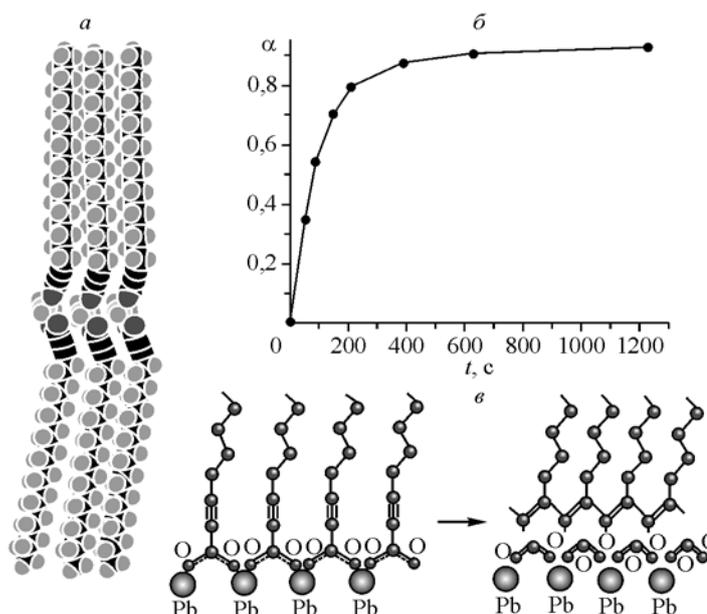
Для увеличения поглощения ИК излучения применяли метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [10, 11]. В работах [12, 13] был предложен оригинальный метод измерения спектров МНПВО, основанный на применении элементов МНПВО, специально изготовленных из КРС-5 (бромид-иодид таллия 42%ТlBr/58%ТlI) в виде призм. Метод позволяет оперативно менять число проходов ИК излучения через образец от 30 до 200 в зависимости от расстояния между элементами. При этом интенсивность поглощения пропорциональна числу проходов излучения в призме. Применение этого метода позволило исследовать тонкие пленки, в случае ЛБ пленок до одного монослоя.

Для исследования пленок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света были выращены пленки, содержащие 150 и 180 монослоев. Образцы измерялись в схеме на отражение с использованием цилиндрическо-сферической фокусирующей линзы, формирующей полосу яркой мощности размером $7 \times 0,2$ мм. Мощность непрерывного твердотельного лазера (532,1 нм) составляла 1 Вт. Измерение проводили на трехрешеточном спектрометре TriVista 777 в многоканальном режиме с вычитанием дисперсии для первых двух монохроматоров. Спектральное разрешение составляло ~ 5 см⁻¹ (FWHM).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью программ молекулярного моделирования [14] была построена пространственная структура молекулы 2-докозиновой кислоты и на рис. 1, а представлена бислойная упаковка

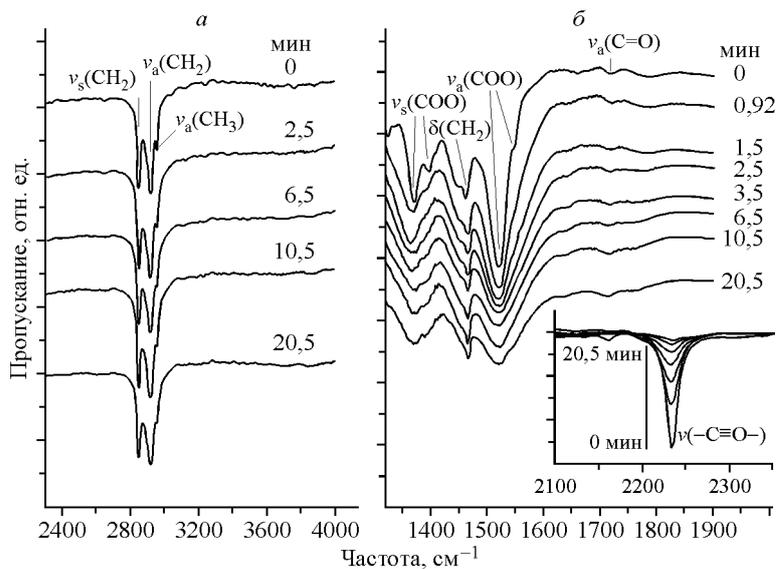
Рис. 1. Пространственная структура молекул 2-докозиновой кислоты в бислойной упаковке молекул в ЛБ пленке (а). Зависимость степени полимеризации ЛБ пленки толщиной 20 монослоев от времени (б). Схема промежуточной стадии полимеризации в монослое пленки (в)



ка молекул в ЛБ пленке. В молекуле 2-докозиновой кислоты 4 атома углерода на карбоксильном конце лежат на одной прямой, а полиметиленовая цепь находится под углом к этому стержнеобразному концу молекулы. Соли кислоты имеют такую же конфигурацию молекул. При бислойной упаковке пространственные структуры сохраняются. В молекуле 2-докозиновой кислоты тройная связь на конце углеводородной цепи в α -положении, сопряженная с карбоксильной группой, влияет на координацию этих групп с ионами металлов. Как было установлено в [9], в ЛБ пленках соли свинца ион Pb связан с двумя карбоксильными группами из соседних монослоев.

ИК спектроскопия. На рис. 2 приведены ИК МНПВО спектры пленки соли свинца докозиновой кислоты толщиной 20 монослоев в зависимости от времени облучения. В спектрах исследованных пленок хорошо видны полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний групп CH_2 при 2918 и 2850 см^{-1} (рис. 2, а). Асимметричные колебания чувствительны к конформации метиленовых цепей: изгибу и развороту цепей. При наклоне цепей в одном направлении симметричность окружения изменяется незначительно, в то же время молекула претерпевает значительную деформацию [15, 16]. Наличие обоих пиков и низкое зна-

Рис. 2. ИК МНПВО спектр ЛБ пленки толщиной 20 монослоев в зависимости от времени полимеризации



чение частоты характеризуют высокоупорядоченную *транс*-конфигурацию алкильных цепей. Интенсивность симметричных колебаний чувствительна к латеральным взаимодействиям и, следовательно, к молекулярному окружению и упаковке молекул в слое. Поэтому интенсивность асимметричных колебаний уменьшается значительно, а симметричных — существенно меньше. На фоне пика 2918 см^{-1} наблюдается слабый пик асимметричных колебаний концевых метильных групп 2955 см^{-1} . Деформационные ножничные колебания групп CH_2 проявляются в виде одиночного пика 1466 см^{-1} (см. рис. 2, б). Присутствие такого пика характерно для гексагональной кристаллической упаковки углеводородных цепей в ЛБ пленке [15]. Также наблюдаются слабые по интенсивности деформационные веерные колебания групп CH_2 в области 1300 см^{-1} и маятниковые в области $720\text{—}740\text{ см}^{-1}$, не представленные на рис. 2. Полосы поглощения в области 1528 и 1375 см^{-1} характеризуют асимметричные (ν_{as}) и симметричные (ν_{s}) колебания группы COO^- , связанной с ионом металла (см. рис. 2, б). В спектре проявляется заметное плечо при 1550 см^{-1} на фоне основной полосы 1528 см^{-1} , которое соответствует также асимметричным колебаниям COO^- . Пик 1528 см^{-1} отвечает комплексу свинца и карбоксильной группы, а пик 1550 см^{-1} связан с колебаниями гидратированной, не связанной с ионом металла карбоксильной группы. Подобное расщепление асимметричного колебания наблюдали в работе [15], где исследовали спектры монослоев соли свинца октадекановой кислоты на водной субфазе. Пик небольшой интенсивности 1396 см^{-1} , проявляющийся в виде уширения на фоне симметричного колебания $\nu_{\text{s}} = 1375\text{ см}^{-1}$, является еще одной компонентой симметричного колебания COO^- . В области 1722 см^{-1} наблюдаются валентные колебания карбонильной группы C=O в кислоте. Наличие этого колебания слабой интенсивности в пленках солей указывает на присутствие в них небольшого количества свободной кислоты.

Характер координации карбоксильной группы и иона металла может быть установлен по разности частот асимметричных и симметричных валентных колебаний группы COO^- . В работе [15] было показано, что для соли свинца октадекановой кислоты эта разность составляет величину, равную 100 см^{-1} , и образуется хелатный бидентатный комплекс. При образовании соли свинца 2-докозиновой кислоты тройная связь в α -положении, сопряженная с карбоксильной группой, влияет на координацию этой группы с ионами свинца. Происходит смещение π -электронов сопряженных связей и возникают частичные электрические заряды на конце сопряженной цепи, что способствует образованию мостикового комплекса, разность частот в этом случае составляет 153 см^{-1} . При этом частота асимметричного колебания группы COO^- , связанной с металлом, смещается в сторону более высоких значений по сравнению со значением для предельной кислоты.

В ИК спектре исходной пленки наблюдается полоса поглощения при 2240 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (см. рис. 2, б (вставка)). При изучении кинетики твердофазной фотополимеризации наблюдали за изменением интенсивности этой полосы поглощения в зависимости от времени облучения. По мере облучения интенсивность полосы уменьшалась и в конечном итоге приблизилась к нулю. При этом степень полимеризации (α), рассчитанная по изменению площади полосы поглощения тройной связи $\alpha = (S_0 - S)/S_0$, где S , S_0 — текущее и начальное значения площади пика, от времени при последовательном облучении асимптотически приближалась к единице (см. рис. 1, б).

В спектрах пленок после УФ облучения наблюдается изменение полос поглощения, соответствующих асимметричным и симметричным колебаниям группы COO^- , связанной с ионом металла. Положение пика асимметричных колебаний 1528 см^{-1} не изменяется, а его интенсивность уменьшается при полимеризации. При этом изменяется соотношение интенсивностей пиков 1466 и 1528 см^{-1} . Одновременно убывает полоса симметричных колебаний 1375 см^{-1} . С уменьшением пиков по интенсивности происходит заметное уширение, которое возможно связано с перестройкой координационного комплекса во время полимеризации.

В ходе полимеризации положение полос 2918 и 2850 см^{-1} не изменяется. Только наблюдается небольшое уширение. Это означает, что метиленовые цепи сохраняют *транс*-конфигурацию при полимеризации. Известно, что отношение интенсивностей Δ этих пиков характеризует

структурную упорядоченность молекул [17, 18]. Для высокоупорядоченных твердых фосфолипидов, содержащих длинные алкильные цепи, $\Delta \approx 2,0$ [16, 18]. Расчет отношения интенсивностей Δ показал, что исходные пленки толщиной 150, 180 слоев имеют значения $\Delta = 1,26$. При полимеризации Δ увеличивается до 1,35, 1,56, с увеличением давления нанесения пленки от 29 до 34 мН/м, что свидетельствует об упорядочении в пленке. Этот результат согласуется с результатами исследования структуры пленок после полимеризации методом малоуглового рентгеновского рассеяния [19]. Было показано, что изменение интенсивности брэгговских пиков и осцилляций Киссига на кривых рентгеновского рассеяния от поверхности облученных пленок свидетельствует о появлении областей с большей упорядоченностью молекул в монослоях.

В процессе фотополимеризации происходит разрыв тройных связей с последующим образованием сопряженных двойных связей и одновременно фотолиз с разложением карбоксильных групп. Причем полимеризация протекает с большей скоростью, чем фотолиз [9]. Схематично этот процесс представлен на рис. 1, в. Двойные связи, возникающие при полимеризации ацетиленовых соединений, обычно наблюдаются в области $1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ [20]. Известно, что связь $\text{C}=\text{C}$ является сильной в КР и слабой в ИК спектроскопии. Отсутствие в ИК спектрах полос поглощения двойных связей может быть обусловлено либо малой интенсивностью полосы валентного колебания связи $\text{C}=\text{C}$, либо тем, что в этой области находятся колебания карбоксильной группы, связанной с металлом.

КР спектроскопия. Вопрос о присутствии двойных связей в пленке после полимеризации является принципиальным, подтверждающим факт полимеризации. Поэтому было проведено исследование полимеризации пленок соли свинца 2-докозиновой кислоты методом спектроскопии КРС.

Исследовали спектр в двух областях: $1400\text{—}1800\text{ см}^{-1}$, где ожидался сигнал от связи $\text{C}=\text{C}$, и в области $2000\text{—}2400\text{ см}^{-1}$, где линия 2240 см^{-1} соответствует колебанию связи $\text{C}\equiv\text{C}$ согласно данным ИК. Экспериментальные спектры содержали широкий бесструктурный фон, соответствующий вкладу фотолюминесценции. Фотолюминесценцию вычитали в линейной аппроксимации.

На рис. 3 представлены спектры КРС пленки, содержащей 180 слоев, исходной и полимеризованной УФ-излучением в течение 2 и 6 мин. На рисунке спектры показаны со сдвигом по шкале ординат. Измерения в обоих спектральных диапазонах проводили в одних и тех же условиях. Нормировку интенсивности спектров от различных областей образца проводили по пику в районе $1440\text{—}1460\text{ см}^{-1}$ (этот пик соответствует колебаниям групп CH_2). Отметим, что эта нормировка не отличается от абсолютных значений сигнала КР для полимеризованных образцов и примерно в 1,5 раза понижает абсолютные значения для спектров КР от неполимеризованного образца, так как неполимеризованные образцы обладают несколько более высоким оптическим качеством. Спектры, полученные на пленке со 150 слоями, аналогичны спектрам, представленным на рис. 3.

На спектрах, представленных на рис. 3, отчетливо видно, как в процессе полимеризации появляется пик в районе $\sim 1635\text{ см}^{-1}$, что хорошо соответствует ожидаемому пику для двойной углеродной связи, причем интенсивность его увеличивается со временем облучения. Линия 2240 см^{-1} , соответствующая колебанию связи $\text{C}\equiv\text{C}$, хорошо идентифицируется. Ее интенсивность уменьшается со временем полимеризации, и степень превращения, рассчитанная из спектра КР, совпадает с данны-

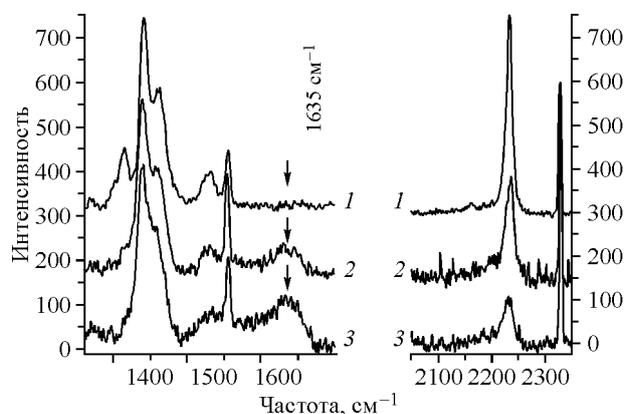


Рис. 3. Спектры КРС пленки, содержащей 180 слоев: 1 — исходная, после полимеризации, 2 — 2 мин, 3 — 6 мин.

Спектры представлены со сдвигом по шкале ординат

ми, полученными из ИК измерений. Интенсивность линии 2328 см^{-1} соответствует колебаниям CO_2 в воздухе. Возможно, что пик 1550 см^{-1} также не является КР от образца, так как его интенсивность изменяется аналогично интенсивности линии 2328 см^{-1} .

Известно, что положение пика двойных связей в спектре зависит от числа связей в полиеновой цепи и может изменяться в довольно широких пределах (от 1663 см^{-1} в бутадиене до 1453 см^{-1} в полиацетилене) [20, 21]. В работах [21—23] методами ИК и КР спектроскопии были исследованы линейные полиены с числом двойных связей от 1 до 12, полученные твердофазной полимеризацией незамещенных ацетиленовых соединений под действием высокого давления. Было установлено, что пик в области $1600\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ имеет наибольшую интенсивность, что соответствует полиену со средней длиной цепи, в то время как для длинной цепи наблюдается второй, но значительно меньший по интенсивности пик около 1500 см^{-1} . Также были проведены расчеты колебательного спектра для линейных незамещенных *транс*-полиенов с числом двойных связей в цепи от 1 до 12. Полученные значения частот сравнивали с экспериментальными, и таким образом была установлена корреляция между числом двойных связей и значением частоты: чем длиннее цепь, тем более низкое значение частоты [23—25]. Пик двойной связи при 1635 см^{-1} в спектре КРС (см. рис. 3), принимая во внимание расчеты, приведенные в работах [23—25], может соответствовать полиеновой цепи из 6—8 атомов углерода. В случае полимеризации ЛБ пленок ацетиленовой кислоты на положение колебаний двойных связей может оказывать влияние окружение метиленовых цепей, а также карбоксильные группы, связанные с ионом металла. Было установлено, что в замещенных полиенах наиболее интенсивные моды связи $\text{C}=\text{C}$ смещаются к более низким частотам по сравнению с незамещенными полиенами. В частности, сопряжение понижает частоту двойной связи на $10\text{—}50\text{ см}^{-1}$ [25, 26].

ВЫВОДЫ

Измерены ИК и КРС спектры ЛБ пленок соли свинца 2-докозиновой кислоты $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ и изучена их фотополимеризация под действием ультрафиолетового излучения. Пленки представляют собой высокоупорядоченную систему с *транс*-конфигурацией алкильных цепей и с мостиковым комплексом, возникающим между карбоксильной группой и ионом свинца. По изменению интенсивности полос поглощения в ИК спектрах, отвечающих колебаниям тройной связи, определяли степень полимеризации в зависимости от времени облучения. Из данных ИК измерений следует, что в процессе полимеризации не происходит значительных изменений в пленке, метиленовые цепи молекул сохраняют *транс*-конфигурацию, наблюдается структурная упорядоченность молекул в пленке.

В спектрах КРС пленок при УФ облучении впервые было показано появление двойной связи $\text{C}=\text{C}$, интенсивность которой возрастала с увеличением времени облучения, при этом интенсивность тройной связи уменьшалась. Результаты ИК и КР исследования подтверждают, что в процессе фотополимеризации происходит разрыв тройных связей с последующим образованием сопряженных двойных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972.
2. Basescu N., Liu Z.-X., Moses D. et al. // Nature. — 1987. — **327**, N 4. — P. 403.
3. Кручинин В.Н., Репинский С.М., Свешникова Л.Л. и др. // Поверхность. — 1991. — № 12. — С. 5.
4. Kruchinin V.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L. et al. // Thin Solid Films. — 1994. — **240**. — P. 131.
5. Gobel D., Mohwald H. // Ibid. — 1988. — **159**. — P. 63.
6. Ogawa K. // Jap. J. Appl. Phys. — 1988. — **27**, N 5. — P. 855.
7. Ogawa K., Tamura H., Harada M., Ishihara T. // Langmuir. — 1988. — **4**, N 6. — P. 1229.
8. Dultsev F.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L. // Thin Solid Films. — 2000. — **359**, N 2. — P. 239.
9. Бадмаева И.А., Свешникова Л.Л., Репинский С.М. и др. // Журн. физ. химии. — 2001. — **75**, № 12. — С. 2256.
10. Chabal Y.J. // Surf. Sci. Rep. — 1988. — **8**. — P. 211.
11. Weldon M.K., Marsico V.E., Chabal Y.J. et al. // Surf. Sci. — 1996. — **368**. — P. 163.

12. Milekhin A., Friedrich M., Hiller K. *et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1999. – **17**, N 4. – P. 1733.
13. Milekhin A., Friedrich M., Hiller K. *et al.* // Ibid. – 2000. – **18**. – P. 1392.
14. Хмельков И. // Компьютерра. – 2003. – № 8. – С. 3.
15. Gericke A., Huhnerfuss H. // Thin Solid Films. – 1994. – **245**. – P. 74.
16. Du X., Liang Y. // Spectrochim. Acta Part A. – 2004. – **60**. – P. 401.
17. Du X., Liang Y. // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**. – P. 379.
18. Gaber B.P., Peticolas W.L. // Biochim. Biophys. Acta. – 1977. – **465**. – P. 260.
19. Свешникова Л.Л., Бадмаева И.А., Дембо К.А. и др. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 5. – С. 920.
20. Kuzmany H. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1980. – **97**. – P. 521.
21. Ceppatelli M., Santoro M., Bini R. *et al.* // Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 5991.
22. Santoro M., Ciabini L., Bini R. *et al.* // Raman Spectroscopy. – 2003. – **34**. – P. 557.
23. Schaffer H.E., Chance R.R., Silbey R.J. *et al.* // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**. – P. 4161.
24. Schettino V., Gervasio F.L., Gardini G. *et al.* // Ibid. – 1999. – **110**. – P. 3241.
25. Lee J.Y., Lee S.J., Kim K.S. // Ibid. – 1997. – **107**. – P. 4112.
26. Kim H.J., Brunovska Z., Ishida H. // Polymer. – 1999. – **40**. – P. 1815.