

УДК 535.215.1, 537.312.5, 538.915

СИСТЕМЫ ФУЛЛЕРЕН C₆₀ – ФОТОАКТИВНЫЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ ДОНОР КАК РАБОЧИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИКО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

© В.В. Родаев, А.В. Умрихин, А.Р. Абакаров, А.О. Жигачев

Ключевые слова: сопряженный полимер; фуллерен C₆₀; фотоактивный металлоорганический донор; фотопроводимость; электроспиннинг.

Обнаружены и идентифицированы фотоиндуцированные внутримолекулярные и межмолекулярные электронные переходы, обуславливающие фотопроводимость ван-дер-ваальсовой системы фуллерен C₆₀ – координационный димер ди(*n*-пропил)дитиокарбамата металла (II) с диметилпиперазином, представляющую интерес с точки зрения ее использования в высокоэффективных оптико-электрических преобразователях на основе проводящих сопряженных полимеров.

В традиционных полимерах, например, таких как полиэтилен, электроны связаны ковалентной связью типа sp³-гибридизации, в результате чего они имеют низкую мобильность и не вносят вклад в электропроводность материала. Напротив, в сопряженных полимерах имеется непрерывная цепочка ячеек из sp²-гибридизованных атомов углерода, у которых валентный электрон находится на π-орбитали, которая ортогональна трем другим σ-связям. В результате перекрытия π-орбиталей соседних атомов углерода происходит делокализация π-электронов, в результате чего последние характеризуются высокой мобильностью. Таким образом, сопряженные полимеры обладают уникальной совокупностью механических и электрических свойств, т. е. сочетают прочность и эластичность с электропроводностью. Электропроводность последних можно существенно повысить за счет использования акцепторных молекул. В качестве акцептора электронов целесообразным представляется использование фуллерена C₆₀, который, в отличие от других π-акцепторных молекул, имеет большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру, высокую симметрию и поляризуемость [1]. Возможность осуществления в фуллереновых донорно-акцепторных соединениях эффективного пространственного разделения зарядов, образующихся в результате индуцированного (например, фотоиндуцированного) переноса электронной плотности с донора на объемную молекулу акцептора, обусловлена низкой вероятностью процесса обратной рекомбинации дырки и возбужденного электрона, вследствие делокализации последнего на объемной молекуле C₆₀. Таким образом, композиционные донорно-акцепторные соединения фуллерена C₆₀ с проводящими сопряженными полимерами, в частности фотоактивными, являются весьма перспективными материалами для создания на их основе гибких оптико-электрических преобразователей, в частности солнечных батарей, обладающих высокой эффективностью светопоглощения и разделения зарядов.

Одним из распространенных в последнее время способов получения композиционных функциональных материалов на полимерной основе благодаря своей аппаратной и технологической простоте, а также высокой эффективности является метод электроспиннинга, заключающийся в получении сверхтонких волокон с диаметром менее 100 нм из раствора полимера под действием электростатических сил, создаваемых источником высокого постоянного напряжения [2]. Так, в работе [3] путем электроформования раствора, содержащего полифениленвинилена и фуллерен C₆₀, был получен композит с высокой фотопроводимостью, обусловленной фотоиндуцированным переносом заряда с полимерных цепочек полифениленвинилена на молекулы C₆₀, равномерно распределенные по объему волокна.

Для повышения величины квантового выхода свободных носителей заряда в данном материале представляется целесообразным введение внутрь полимерного волокна электроннообогатщенный компонент, в роли которых могут выступать молекулы фотоактивных металлоорганических доноров.

В данной работе в рамках комплексного изучения механизмов электронного взаимодействия между компонентами волокнистого композиционного материала полифениленвинилена / фуллерен C₆₀ / металлоорганический донор {Cd/Hg(*n*-Pr₂dtc)₂}₂•DMP, приводящего к появлению в нем свободных носителей тока, исследовался фотоиндуцированный перенос заряда в ван-дер-ваальсовых системах фуллерен C₆₀ – координационный димер ди(*n*-пропил)дитиокарбамата кадмия / ртути с диметилпиперазином {Cd/Hg(*n*-Pr₂dtc)₂}₂•DMP на примере фотогенерации свободных носителей тока в молекулярных кристаллах [{Cd(*n*-Pr₂dtc)₂}₂•DMP]•(C₆₀)₅ (1) и [{Hg(*n*-Pr₂dtc)₂}₂•DMP]•(C₆₀)₅ (2).

Нековалентный тип связи между функциональным наполнителем и полимерной матрицей характерен для композиционных нановолокон, полученных методом электроспиннинга, и наблюдается, например, в композитах с имплантированными в объем полимерного во-

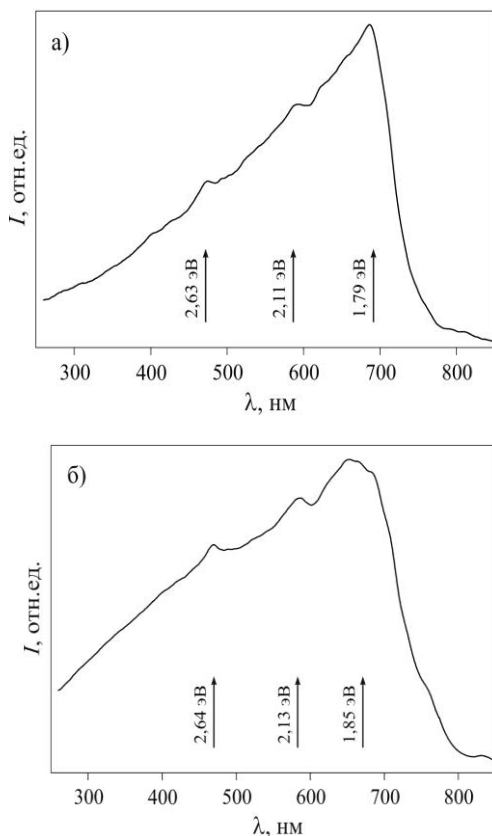


Рис. 1. Спектры фотопроводимости: а) $[\text{Cd}(\text{n-Pr}_2\text{dtc})_2]_2 \cdot \text{DMP} \cdot (\text{C}_{60})_5$ (**1**); б) $[\text{Hg}(\text{n-Pr}_2\text{dtc})_2]_2 \cdot \text{DMP} \cdot (\text{C}_{60})_5$ (**2**)

локна химически модифицированными (в частности методом карбоксилирования) углеродными нанотрубками [4].

Монокристаллические образцы молекулярных комплексов были выращены в ИПХФ РАН, их компонентный состав и кристаллическая структура были определены посредством термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа.

Фото возбуждение образцов осуществлялось светом от ксеноновой лампы ДКСШ-200, который пропускали через монохроматор. Данная газоразрядная лампа имеет непрерывный спектр испускания в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах.

Характеристикой фотопроводимости служил ток I , протекающий через серебряные контакты, которые крепили на одной грани кристалла при помощи серебряной пасты. Контакты экранировались от освещения. К ним прикладывалось постоянное напряжение $U = 10\text{--}40$ В, изменение полярности которого не приводило к изменению абсолютного значения тока. В рабочем диапазоне напряжений в режиме темновой и фотопроводимости вольт-амперные характеристики образцов были линейными. Для регистрации тока использовали электрометрический усилитель, сопряженный с персональным компьютером.

Полученные спектры фотопроводимости молекулярных комплексов **1** и **2** приведены на рис. 1. Каждая из кривых представляет собой усредненный результат двенадцати измерений на трех образцах с программно пониженным уровнем фоновых шумов. Для каждого

образца все измерения проводились при фиксированной величине напряжения на электрических контактах и при одинаковых условиях его фотовозбуждения.

Разложение спектров фотопроводимости на гаусс-лоренцевы составляющие позволило выявить электронные переходы, формирующие оптико-электрические свойства данных материалов, а сравнительный анализ со спектрами оптического поглощения позволил осуществить их идентификацию.

В двух системах обнаружен прямой фотоиндуцированный межмолекулярный перенос заряда с высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора, обусловленный перекрытием их π -орбиталей: максимумы в спектрах возбуждения фотопроводимости при 692 нм (1,79 эВ) – **1** и 671 нм (1,85 эВ) – **2**. В спектрах оптического поглощения комплексов **1** и **2** этому процессу соответствует полоса 775 нм (1,6 эВ) – 653 нм (1,9 эВ). Общей чертой полученных спектров фотопроводимости является также наличие линии, связанной с межмолекулярным электронным переходом между ВЗМО и НСМО соседних молекул фуллерена и являющейся характерной для монокристаллов C_{60} [5]: 472 нм (2,63 эВ) – **1**, 470 нм (2,64 эВ) – **2**. Отклики при 587 нм (2,11 эВ) в **1** и 583 нм (2,13 эВ) в **2** можно связать с внутримолекулярным оптическим переходом с ВЗМО на НСМО одной молекулы C_{60} . Для изолированных молекул фуллерена этот переход имеет энергию 2,03 эВ и является запрещенным, а его проявление в твердой фазе объясняют отклонением молекул C_{60} от I_h -симметрии [5]. В нашем случае снятию запрета с данного перехода могут способствовать как кристаллические поля внутри исследуемых материалов, так и некоторые типы дефектов (например, кислород, высшие фуллерены, нарушение структурного порядка).

На основании результатов анализа представленных спектров фотопроводимости можно сделать следующие выводы, касающиеся механизмов фотоиндуцированного переноса заряда, приводящего к образованию свободных носителей тока в системах фуллерен C_{60} – координационный димер ди(n -пропил)дитиокарбамата кадмия/ртути с диметилпиперазином $\{\text{Cd}/\text{Hg}(\text{n-Pr}_2\text{dtc})_2\}_2 \cdot \text{DMP}$.

1. Фотопроводимость комплексов **1** и **2** обусловлена как внутримолекулярными электронными переходами в C_{60} , так и межмолекулярными электронными переходами в системах фуллерен–фуллерен и донор–фуллерен.

2. Спектральные зависимости фотопроводимости кристаллов **1** и **2** имеют принципиальные сходства. Во-первых, в обоих случаях величина фототока резко уменьшается при $\lambda > 700$ нм, а при увеличении энергии квантов возбуждающего излучения наблюдается ее плавный спад. Во-вторых, в формировании спектров фотопроводимости комплексов **1** и **2** принимают участие электронные переходы, сходные по энергиям. Все вышесказанное показывает, что смена d -металла, обладающего наивысшей степенью окисления +2, в молекулах донора не изменяет механизмы образования промежуточных электронных состояний, являющихся предшественниками образования носителей фототока в молекулярных системах данного типа.

3. Ярko выраженный фотоиндуцированный перенос заряда с донора на фуллереновую сферу в **1** и **2**

свидетельствует о том, что в этих комплексах существуют благоприятные стерические условия для эффективного π - π взаимодействия между донором и акцептором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борцевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. Hagh A.K., Zaikov G.E. Nanofibers Research: Advances in Theory and Practice. N. Y.: Nova Science Publishers Incorporated, 2011. 186 p.
3. Yang P., Zhan S., Huang Z., Zhai J., Wang D., Xin Y., Zhang L., Sun M., Shao C. The fabrication of PPV/C₆₀ composite nanofibers with highly optoelectric response by optimization solvents and electrospinning technology // *Materials Letters*. 2011. V. 65. № 3. P. 537-539.
4. Wu D., Shi T., Yang T., Sun Y., Zhai L., Zhou W., Zhang M. and Zhang J. Electrospinning of poly(trimethylene terephthalate) / carbonnanotube composites // *European Polymer Journal*. 2011. V. 47. № 3. P. 284-293.
5. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *Файловый трансферный протокол*. 2001. Т. 35. № 3. С. 257-292.

БЛАГОДАРНОСТИ: Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)» на 2011 год.

Поступила в редакцию 20 июня 2011 г.

Rodaev V.V., Umrikhin A.V., Abakarov A.R., Zhigachev A.O. FULLERENE C₆₀ – PHOTOACTIVE METAL-ORGANIC DONOR SYSTEMS AS WORKING ELEMENTS OF OPTICAL-ELECTRIC CONVERTERS ON POLYMERIC BASIS

Photo-induced intra-molecular and intermolecular electron transitions determining the photoconductivity of Van der Waals fullerene C₆₀ – coordination dimer *di(n-propyl) dithiocarbamate metal (II)* with dimethylpiperazine system, interesting in use prospect in highly effective optical-electric converters on the basis of the conductive conjugate polymers, were revealed and identified.

Key words: conjugate polymer; fullerene C₆₀; photoactive metal-organic donor; photoconductivity; electro-spinning.