

Особенности спектров комбинационного рассеяния света гибридными полимерными комплексами поливинилового спирта (ПВС) с CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$

© И.Ю. Просанов¹, В.А. Володин^{2,3}

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

² Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 мая 2024 г.

В окончательной редакции 4 мая 2024 г.

Принята к публикации 7 мая 2024 г.

Установлено, что спектры комбинационного рассеяния комплексов ПВС- CuCl_2 и ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$, наблюдаемые при возбуждении на длине волны 514.5 nm имеют одинаковый вид со значительным фоном и широкой полосой в районе 1590 cm^{-1} . При возбуждении на 1064 nm в спектре комбинационного рассеяния ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ наблюдаются полосы характерные для ПВС, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO . В первом случае спектры оказываются подобны спектрам комплексов ПВС с иными неорганическими соединениями, спектрам различных углеродных материалов — полиацетилена, графита и нанотрубок, а также спектру SERS ПВС. Предполагается, что это является следствием одномерности указанных материалов.

Ключевые слова: системы низкой размерности, SERS.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58257.116

1. Введение

Одномерные структуры привлекают большое внимание своими потенциальными возможностями, основанными на проявлениях эффекта квантования в их свойствах. Одно из таких явлений — баллистическая проводимость [1]. К сожалению, имеет место недостаток истинных одномерных систем, подобных полимерам, подходящих для некоторых областей практического применения. Например, относительно трудно создавать полимеры с высокой проводимостью и хорошими (электро)люминесцентными характеристиками. В настоящее время известно небольшое число цепных неорганических полимеров, и актуальна задача расширения их номенклатуры. Ранее был предложен один из способов решения этой задачи [2]. Он основан на синтезе гибридных интерполимерных комплексов с участием органических комплексообразующих полимеров, подобных поливинилового спирту (ПВС, PVA). Хорошо известным представителем таких соединений является комплекс ПВС с йодом [3], в котором йод имеет структуру линейных полимерных цепочек, образующих комплексы с цепочками ПВС подобно компонентам двойной спирали ДНК. Обсуждался также гибридный интерполимерный комплекс ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [4,5]. Высказывалась идея о возможности синтеза других подобных гибридных интерполимерных комплексов [2]. Из-за отсутствия трехмерной периодичности подтверждение

полимерной структуры материалов является проблематичным. В этом случае может помочь использование метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Эффект КР обусловлен влиянием молекулярных колебаний на поляризуемость молекул. Это означает, что его особенности определяются как колебательными модами, так и поляризационными свойствами исследуемого материала [6]. Поэтому спектроскопия КР дает дополнительные возможности исследования свойств материала по сравнению с инфракрасной спектроскопией. В частности, ранее был предложен способ выявления полимерной структуры неорганического соединения с использованием метода КР [7,8]. Он основан на анизотропии поляризуемости сопряженных полимеров, служащих субстратом при наблюдении эффекта, аналогичного SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). В эффекте SERS, как следует из названия, усиление рассеяния света связано с наличием поверхности, т.е. двумерной неоднородности структуры. В графите такими двумерными неоднородностями можно считать сами одиночные углеродные слои. Таким образом, графит можно рассматривать как субстрат SERS для самого себя. Подобным же образом, одномерные полимерные молекулы в полиацетиле должны сами себе служить субстратом для эффекта аналогичного SERS, но обусловленного теперь одномерностью субстрата. По аналогии его можно было бы назвать ChERS (Chain Enhanced Raman Scattering). Спектры КР слоистых и цепных

углеродных структур с сопряженными связями имеют общие особенности:

1) сходный общий вид с двумя основными полосами в области $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$;

2) относительно сильная зависимость положения этих полос в спектре от длины волны возбуждающего излучения (десятки см^{-1} при переходе от возбуждения на 514.5 nm к 1064 nm) [9,10].

Наличие этих общих особенностей дает основание говорить об особом механизме формирования полос в спектрах КР анизотропных углеродных структур с сопряженными связями. В настоящей работе метод КР используется для исследования структуры комплексов ПВС- CuCl_2 и ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$. Предполагается, что эти комплексы включают в свой состав неорганические координационные полимеры, способные служить субстратом для выявления полос в спектре КР органического компонента (ПВС). Иными словами, комплексы можно рассматривать как твердые растворы неорганических полимеров в органическом полимере. Логично ожидать, что неорганический полимер имеет сильно различающиеся компоненты поляризуемости вдоль и поперек цепи. В присутствии такого субстрата спектр КР ПВС (а точнее, комплекса ПВС) может иметь характерный вид с полосами, подобными D- и G-полосам углеродных материалов. Основными целями работы являются проверка этого предположения, проверка наличия эффекта частотной дисперсии положения полос, а также поиск и интерпретация колебательных полос неорганического компонента в спектрах КР рассматриваемых материалов.

Комплексы ПВС- CuCl_2 и ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ можно использовать в качестве исходных реагентов при синтезе комплексов ПВС с халькогенидами меди (ПВС- CuS , ПВС- CuSe и ПВС- CuTe) в соответствии с ранее предложенным методом [2,11]. Комплекс ПВС- CuO может быть получен в результате дегидратации комплекса ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [12]. Линейная цепочка CuO является компонентом некоторых высокотемпературных сверхпроводников. Ее выделение и изучение может быть полезным для установления природы сверхпроводимости.

2. Техника эксперимента

2.1. Подготовка образцов

Для приготовления образцов использовались: ПВС марки 18-88, производства компании BDH Chemicals Ltd, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки „чда“. Аммиачный раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ изготавливался с.н.с. лаборатории Химии твердого тела Института химии твердого тела и механохимии СО РАН А.А. Сидельниковым.

В измерениях использовали комплексы со стехиометрией состава: 3 звена ПВС ($-\text{CH}_2-\text{CHON}-$) к 1 CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Водный раствор CuCl_2 или водно-аммиачный раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ смешивался с 10% масс. водным раствором ПВС в соответствующей пропорции.

Этот состав поливался на фторопластовую пластину и высушивался в течение суток при комнатной температуре. После этого пленки отделялись от пластины. Термообработка комплекса ПВС- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ проводилась в вакууме $\sim 1\text{ Pa}$ при температуре 150°C в течение 100 min с целью превращения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuO . Потеря массы при этом составляла 12% вместо расчетных 8% (при полном превращении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в CuO).

2.2. Характеризация образцов

Рентгеноструктурные следования проводились на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -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 514.5-nm лазером. Разрешающая способность составляла 4 см^{-1} . Все спектры регистрировались при комнатной температуре. Условия измерений исключали перегрев образца возбуждающим излучением.

3. Результаты и их обсуждение

Свойства комплекса ПВС- CuCl_2 ранее уже исследовались [13,14], однако его структура остается неизвестной. Для начала мы определяем стехиометрическое соотношение компонентов в комплексе ПВС- CuCl_2 составляющее 3–4 звена ПВС ($-\text{CH}_2-\text{CHON}$) к 1 молекулярной единице CuCl_2 ($\sim 50\%$ масс.). При большем содержании CuCl_2 он выделяется в виде кристаллической фазы в высушенных образцах. При меньшем содержании CuCl_2 образуется аморфный комплекс нестехиометрического состава. Соответственно, рентгеноструктурный анализ выявляет присутствие кристаллической фазы при большем содержании CuCl_2 (рис. 1). Этот результат согласуется с данными других авторов [13]. Нами также наблюдался эффект вытеснения избытка CuCl_2 из формирующегося комплекса при высушении образцов. Так, из рис. 1 следует, что две области образца имеют различное содержание кристаллической фазы.

Нам не удалось получить спектр комбинационного рассеяния комплекса ПВС- CuCl_2 при возбуждении светом с длиной волны 1064 nm , так как под действием такого излучения наблюдалось либо изменение материала (при относительно высоком уровне возбуждения), либо не обнаруживался полезный сигнал. При низком уровне возбуждения удалось зарегистрировать спектр образца ПВС- CuCl_2 с 2% примесью AlCl_3 (по отношению к CuCl_2) который оказался аналогичным спектрам комбинационного рассеяния графита, полиацетилена [9], дегидратированного ПВС [15], комплекса ПВС с йодом [8] и соединения ПВС- CdS [7]. Не исключено изменение образца под действием излучения, хотя признаков нагрева не обнаруживалось. Полученный спектр

содержит интенсивный фон и две полосы в районе 1110 и 1490 cm^{-1} (а также слабую полосу 1290 cm^{-1}) (рис. 2). В случае слоистых углеродных материалов типа графита имеются основания для отнесения низкочастотной полосы к колебаниям, локализованным вблизи дефектов структуры (D-полоса). Такая трактовка низкочастотной полосы не подходит для цепочечных сопряженных структур, так как влиянием краевых атомов на спектр в них можно пренебречь. Предлагаемые трактовки высокочастотной и низкочастотной полос как проявления валентных колебаний фрагментов C=C и C-C [9] не совместимы с представлениями о делокализации связей в сопряженных цепных полимерах. Мы полагаем, что такой вид спектра обусловлен аналогом эффекта SERS, и он в некоторой мере отражает функцию

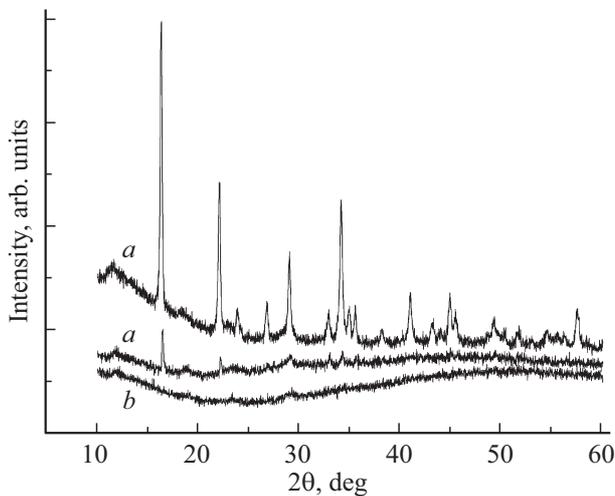


Рис. 1. Дифрактограммы образцов PVC-CuCl₂ с соотношением компонентов (числа звеньев PVC к CuCl₂) а) 2.5 : 1 (от разных участков) и б) 3 : 1.

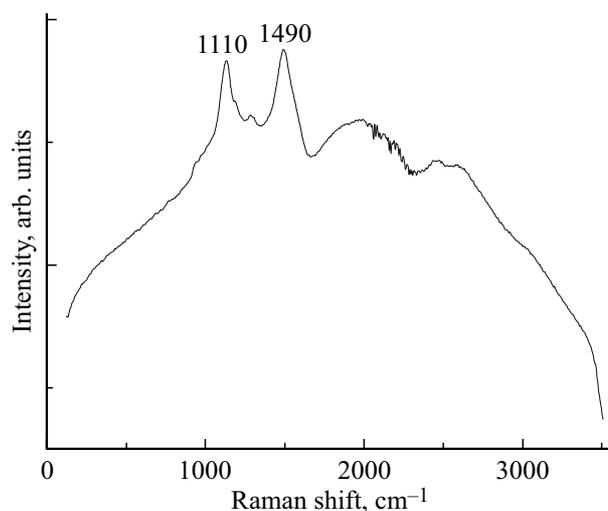


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца PVC-CuCl₂ с 2% примесью AlCl₃. Возбуждение излучением низкой интенсивности на длине волны 1064 nm .

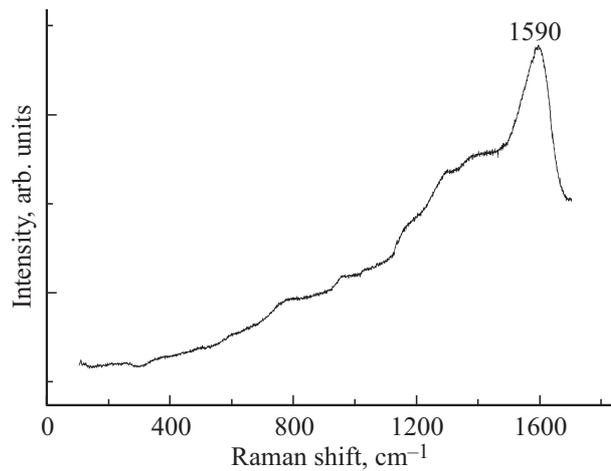


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца PVC-CuCl₂ (с примесью 2% Al) при возбуждении на длине волны 514.5 nm .

плотности колебательных состояний исследуемого материала. SERS-субстратом в данном случае служит один из компонентов исследуемого комплекса — полимерные цепочки $-(\text{CuCl}_2)_n-$. При высоком уровне возбуждения происходит термическое разложение PVC, и конечный спектр образца приобретает вид интенсивного бесструктурного фона. В пользу такой интерпретации говорит сходство полученного нами спектра с известным SERS-спектром PVC, полученным на традиционном серебряном субстрате [16].

При возбуждении на длине волны 514.5 nm спектр комбинационного рассеяния образца PVC-CuCl₂, допированного алюминием, имеет вид бесструктурного фона с одной заметной полосой в области 1590 cm^{-1} (рис. 3), подобной G-полосе углеродных материалов. В целом похоже, что мы наблюдаем такой же эффект, как у полиацетилена, комплекса PVC с йодом и соединения PVC-CdS, когда обнаруживаются отчетливые полосы, подобные углеродным полосам D и G. При этом имеются различия в их положении. Необходимо отметить одно важное отличие от случая с образцом PVC-CdS. Эффект проявляется на допированном образце PVC-CuCl₂, тогда как на допированном алюминием образце PVC-CdS он исчезает. Иными словами, в случае образца PVC-CdS было установлено, что добавка алюминия (1% масс. AlCl₃ к исходному CdCl₂) приводит к исчезновению полос 1110 и 1490 cm^{-1} и проявлению собственных полос PVC в его спектре комбинационного рассеяния [7], что объяснялось обрывом неорганических полимерных цепочек $-S-Cd-S-Al-S-$, приводящим к критическому уменьшению их продольной поляризуемости. В случае же PVC-CuCl₂ гетерофункциональная добавка не приводит

к обрыву полимерной цепочки $\text{---Cu---Cl---Al---Cl---Cu---}$, но, по-видимому, может приводить к увеличению ее продольной поляризуемости подобно тому, как добав-

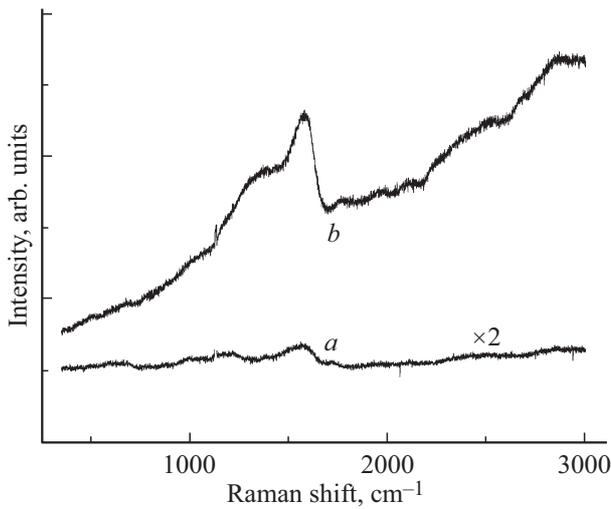


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния комплекса PVC-Cu(OH)₂ *a*) до и *b*) после прогрева при возбуждении на длине волны 514.5 nm.

ка гетеровалентной примеси приводит к увеличению проводимости полупроводников. В целом, мы полагаем, что полученные результаты подтверждают образование структуры линейного координационного полимера $-(CuCl_2)_n-$ как компонента комплекса PVC-CuCl₂ и подобие его электронных свойств свойствам сопряженных полимеров, определяющим вид их спектров комбинационного рассеяния.

Комплекс PVC-Cu(OH)₂ является вторым после комплекса PVC-йод, чья структура интерпретировалась другими исследователями как форма гибридного интерполимерного комплекса [4,5]. Это дает основание для проверки нашего метода идентификации структуры гибридных интерполимерных комплексов по их спектрам КР. При определении стехиометрического соотношения компонентов в комплексе PVC-Cu(OH)₂ методом, подобным описанному выше [12], оказалось, что оно примерно такое же, как и у комплекса PVC-CuCl₂ — 3 звена PVC ($-CH_2-CHON-$) к 1 молекулярной единице Cu(OH)₂. Далее, было установлено, что при возбуждении на длине волны 514.5 nm спектр комбинационного рассеяния комплекса PVC-Cu(OH)₂ аналогичен спектру комплекса PVC-CuCl₂, со слабой характерной полосой в районе 1590 cm⁻¹ (рис. 4). После прогрева образца в вакууме его спектр стал более отчетливым, с хорошо выраженной полосой, подобной G-полосе углеродных материалов. При использовании возбуждающего излучения с длиной волны 1064 nm спектр выглядит иначе (рис. 5–7). В этом случае мы наблюдаем колебательные линии исходного PVC и фон. Различие спектров, получаемых при возбуждении на разных длинах волн, можно объяснить спектральной чувствительностью эффекта SERS [17].

Характерная полоса в районе 2845 cm⁻¹ в спектре комплекса PVC-Cu(OH)₂ может быть отнесена к валентным колебаниям группы O–H гидроксида меди. При де-

гидратации комплекса PVC-Cu(OH)₂ она превращается в „плечо“ на полосе PVC (рис. 6). Это означает, что дегидратация Cu(OH)₂ в нашем случае является неполной. Полосу в районе 1050 cm⁻¹ можно отнести к остаточной примеси группы NO₃ в синтезированном из нитрата Cu(OH)₂ (рис. 7). Изменения в области 1050–1150 cm⁻¹ свидетельствуют о взаимодействии Cu(OH)₂/CuO с OH-группами PVC. Также отчетливо наблюдается снижение интенсивности полос PVC в области 800–950 cm⁻¹. Полосу в области 333 cm⁻¹ мы относим к полимерной форме CuO. Эта полоса ранее обнаруживалась в спектрах наноструктур на основе CuO [18–21]. Однако она была слабой в сравнении с другими одновременно наблюдавшимися близкими полосами, наиболее интенсивной среди которых указывалась полоса в рай-

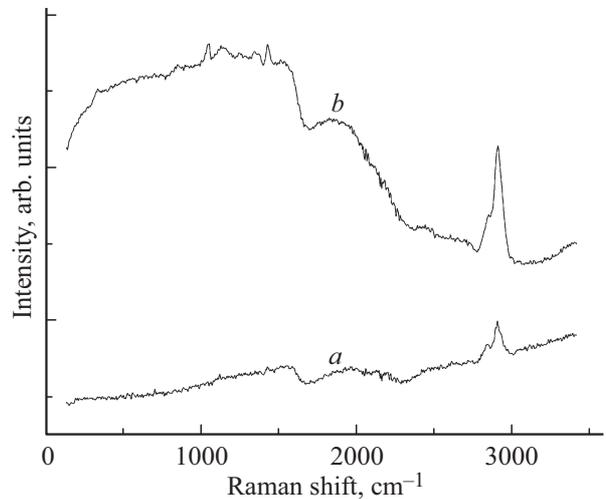


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния комплекса PVC-Cu(OH)₂ *a*) до и *b*) после прогрева. Общий вид при возбуждении на длине волны 1064 nm.

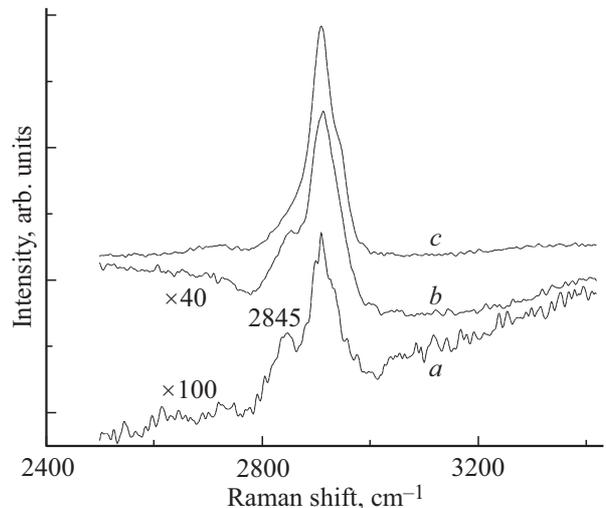


Рис. 6. Высокочастотная область спектра комбинационного рассеяния комплекса PVC-Cu(OH)₂ *a*) до и *b*) после прогрева и *c*) исходного PVC при возбуждении на длине волны 1064 nm.

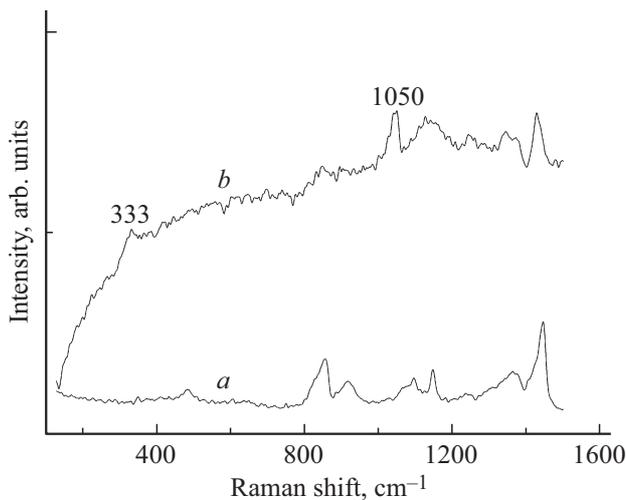


Рис. 7. Низко- и среднечастотная области спектра комбинационного рассеяния *a*) исходного ПВХ и *b*) комплекса ПВХ- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ после прогрева при возбуждении на длине волны 1064 nm.

оне 276 (282 – 288) cm^{-1} . Единственная полоса в районе 276 cm^{-1} была обнаружена у $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [22].

4. Заключение

На основе сравнения полученных нами результатов с литературными данными можно заключить, что в спектрах комплексов ПВХ- CuCl_2 и ПВХ- $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ обнаруживаются особенности, позволяющие отнести их к типу гибридных интерполимерных комплексов, подобных комплексу ПВХ-йод. А именно:

- 1) характерный вид спектров комбинационного рассеяния, в которых присутствуют две широкие полосы в области 1000 – 2000 cm^{-1} ;
- 2) существенная зависимость положения полос в спектре от длины волны возбуждающего излучения (частотная дисперсия положения полос);
- 3) влияние примесей
- и 4) наличие полосы 333 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния комплексов.

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, а также д.х.н., с.н.с. Лаборатории химии твердого тела Института химии твердого тела и механохимии СО РАН А.А. Сидельникову за синтез раствора гидроксида меди.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer. *Sci.* **280**, 5370, 1744 (1998).
- [2] И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов. *ФТТ* **55**, 10, 2016 (2013). [I.Yu. Prosanov, N.V. Bulina, K.B. Gerasimov. *Phys. Solid State* **55**, 10, 2132 (2013)].
- [3] C.A. Finch. Some Properties of Polyvinyl Alcohol and Their Possible Applications. In: *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers* / Ed. C.A. Finch. Springer Science+Business Media, N.Y. (1983). P. 287–306.
- [4] H. Yokoi, S. Kawata, M. Iwaizumi. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 12, 3358 (1986).
- [5] C.-L. Ku, J.-H. Chen, L.-P. Hwang. *Polymer* **32**, 17, 3177 (1991).
- [6] A. Milani, M. Tommasini, D. Fazzi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, G. Zerbi. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 2, 164 (2008).
- [7] I.Yu. Prosanov, A.A. Sidelnikov, S.A. Hanna. *Semiconductors* **56**, 3, 334 (2022).
- [8] И.Ю. Просанов, А.А. Сидельников, В.А. Володин. *Оптика и спектроскопия* **131**, 2, 260 (2023). [I.Yu. Prosanov, A.A. Sidelnikov, V.A. Volodin. *Optics. Spectrosc.* **131**, 2, 243 (2023)].
- [9] J.-Y. Kim, Y. Furukawa, A. Sakamoto, M. Tasumi. *J. Phys. Chem. A* **106**, 38, 8876 (2002).
- [10] H.M. Heise, R. Kuckuk, A.K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, B.P. Asthana. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 3, 344 (2009).
- [11] И.Ю. Просанов, Н.В. Булина. *ФТТ* **56**, 6, 1221 (2014). [I.Yu. Prosanov, N.V. Bulina. *Phys. Solid State* **56**, 6, 1270 (2014)].
- [12] I.Yu. Prosanov, E. Benassi, N.V. Bulina, A.A. Matvienko, K.B. Gerasimov, A.A. Sidelnikov. *J. Inorg. Organometal. Polymers. Mater.* **28**, 6, 2328 (2018).
- [13] B.M. Abo el-Khair, S.M. Mokhtar, A.Z. Dakroury, M.B.S. Osman. *J. Macromol. Sci. B* **33**, 3–4, 387 (1994).
- [14] C. Linga Raju, J.L. Rao, N.O. Gopal, B.C.V. Reddy. *Mater. Chem. Phys.* **101**, 2–3, 423 (2007).
- [15] И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко. *ФТТ* **52**, 10, 2056 (2010). [I.Yu. Prosanov, A.A. Matvienko. *Phys. Solid State* **52**, 10, 2203 (2010)].
- [16] H.K. Koduru, L. Marino, V. Janardhanam, N. Scaramuzza. *Surfaces. Interfaces* **5**, 47 (2016).
- [17] A. Otto. Surface-Enhanced Raman Scattering: „Classical“ and „Chemical“ Origins. In: *Light Scattering in Solids IV. Electronic Scattering, Spin Effects, SERS, and Morphic Effects* / Eds M. Cardona, G. Guntherodt. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. *Topics in Appl. Phys.* **54**, 289–418 (1984).
- [18] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, A. Pawlis. *J. Nanomater.* ID 714853 (2013).
- [19] W. Wang, Q. Zhou, X. Fei, Y. He, P. Zhang, G. Zhang, L. Peng, W. Xie. *Cryst. Eng. Commun.* **12**, 7, 2232 (2010).
- [20] J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin. *J. Raman Spectrosc.* **30**, 5, 413 (1999).
- [21] B. Karthikeyan. *Appl. Phys. A* **127**, 3, 205 (2021).
- [22] W. Wang, Y. Zhuang, Z. Wang, Y. Zhang, X. Zhong, N. An, G. Zhang. *Mater. Lett.* **63**, 28, 2432 (2009).

Редактор Е.В. Толстякова