

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

БРУЕВИЧ ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ  
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

(01.04.21 – лазерная физика)

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
доцент Д.Ю. Парашук

Москва — 2010 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	<b>3</b>
ЦЕЛИ РАБОТЫ	7
ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ	8
СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ	9
АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ	10
ГЛАВА 1. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)	<b>13</b>
1.1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ (СОПРЯЖЕННЫЕ) ПОЛИМЕРЫ	13
1.2. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ	27
1.3. ЭФФЕКТИВНАЯ ДЛИНА СОПРЯЖЕНИЯ	37
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА СПЕКТРОСКОПИИ	<b>46</b>
2.1. ДИОДНЫЙ ЛАЗЕР С ВНЕШНИМ РЕЗОНАТОРОМ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ КР	46
2.2. СПЕКТРОМЕТР КР	71
2.3. УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ	78
2.4. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ	79
2.5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	80
ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЯ КР В ПЛЕНКАХ И РАСТВОРАХ	<b>82</b>
3.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	82
3.2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ	96
3.3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	108
ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И КР: ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ	<b>110</b>
4.1. МОДЕЛЬ ТЕПЛОВЫХ ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ	110
4.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	120
4.3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ	125
4.4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	<b>130</b>
ЛИТЕРАТУРА	133

## **ВВЕДЕНИЕ**

*Полупроводниковые (или сопряженные) полимеры (СП)* – один из наиболее активно исследуемых классов органических материалов для приложений в фотонике и оптоэлектронике. К настоящему моменту разработаны светоизлучающие диоды с органической излучающей средой [1, 2], активно исследуются полимерные солнечные батареи [3-6]. Обсуждаются возможности создания лазеров на тонких пленках полимеров [7, 8]. Ведутся интенсивные исследования с целью создания полимерной микроэлектроники [9, 10].

СП являются органическими полупроводниками [9, 11]. Их полупроводниковые свойства связаны с делокализацией молекулярных  $\pi$ -орбиталей вдоль полимерной цепи. Основное преимущество СП перед неполимерными органическими полупроводниками – это эффективная технология обработки, позволяющая создавать полупроводниковые полимерные материалы с заданными свойствами.

Хорошо известна проблема создания узкозонных сопряженных полимеров с оптической щелью менее 2 эВ. Вместе с тем, для расширения спектра поглощения сопряженных полимеров в красную и ближнюю ИК области можно использовать свойства донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ), образуемых в основном электронном состоянии [12]. Такие комплексы двух  $\pi$ -сопряженных органических молекул могут иметь полосу поглощения переноса заряда в области прозрачности донора и акцептора [13]. Недавно нашей научной группой было показано [14, 15], что растворимая производная полипарафениленвинилена (МЕН-PPV) может образовывать слабый КПЗ с некоторыми органическими молекулярными акцепторами, в частности, с 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) и 1,5-динитроантрахиноном (DNAQ). Было продемонстрировано, что пленки МЕН-PPV:TNF обладают заметным поглощением в красной и ближней ИК

областях, причем это поглощение приводит к генерации свободных зарядов [16].

Смеси СП с различными акцепторами активно исследуют как материалы рабочего слоя органических солнечных батарей и фотодетекторов. Как было недавно показано, в таких смесях может образовываться КПЗ [17, 18]. Кроме того, КПЗ был недавно обнаружен в наиболее исследованных смесях СП с фуллеренами, используемых в органических фотоэлементах [19-22]. Несмотря на то, что эти материалы и солнечные батареи, сделанные на их основе, исследуются тщательным образом уже более 15 лет, до недавнего времени, присутствие в них КПЗ не отмечалось.

Образование КПЗ может привести к изменению оптических и фотофизических свойств смеси [16], существенным образом изменить её нано и микро-морфологию [23]. В смеси МЕН-PPV:TNF появляется новая полоса поглощения, наблюдаются существенный сдвиг основной полосы поглощения СП и сдвиги колебательных полос как донора, так и акцептора [15].

Межмолекулярный КПЗ сопряженного полимера, образуемый в основном электронном состоянии, является новым объектом в органической оптоэлектронике [16, 19-22]. Особый интерес вызывают КПЗ, которые образуются в органических материалах, на основе которых ведутся разработки фотовольтаических ячеек.

Хотя эффекты, связанные с образованием КПЗ, проявляются практически во всех оптических и электронных свойствах компонент комплекса, конформация СП в КПЗ, а так же морфология смеси практически не изучалась. Для изучения структуры сопряженных цепей на помощь может прийти спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).

Спектроскопия КР выступает незаменимым методом исследования свойств основного состояния  $\pi$ -сопряженных цепей. Резкий рост сечения КР с увеличением длины  $\pi$ -сопряжения приводит к тому, что в спектрах КР СП

наблюдается небольшое число полос, частота, форма и интенсивность которых сильно зависят от эффективности  $\pi$ -сопряжения [24, 25]. В настоящее время подробно исследованы свойства сопряженных олигомеров и полимеров различных типов, а также их легированных состояний. Показано, что легирование, при котором происходит перенос электрона с или на сопряженную цепь, приводит к появлению характерных полос поглощения в полосе прозрачности исходной сопряженной цепи и к существенному изменению ее колебательных спектров. В частности, в спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР) легированных PPV [26] и его олигомеров [27] наблюдаются большие сдвиги всех полос КР полимера, изменение их форм и интенсивностей. Характерные изменения частот валентных связей фенильной группы составляют десятки обратных сантиметров. Аналогичным образом, спектроскопия КР может быть применена для исследования основного состояния СП в КПЗ.

Мотивация применения спектроскопии КР к исследованию КПЗ СП подкрепляется тем, что эта методика успешно применялась при исследовании КПЗ коротких сопряженных молекул. Так, было показано, что по изменениям колебательных частот донора и акцептора при образовании КПЗ можно оценить величину перенесенного заряда в основном электронном состоянии. Например, в КПЗ между тетратиафульваленом (ТТФ) и тетрацианхинодиметаном (ТСNQ) характерный перенесенный заряд с ТТФ на ТСNQ составляет величину около  $0.6 e^-$ , что определялось по сдвигам характерных частот КР СС связей в ТТФ и ТСNQ [28, 29]. Было показано, что при помощи колебательной спектроскопии можно также обнаружить и весьма малый перенос заряда ( $\sim 0.1 e^-$ ). Например, исследование спектров КР КПЗ между фуллереном  $C_{60}$  и различными ароматическими амидами [30] выявило низкочастотный сдвиг  $1-2 \text{ см}^{-1}$  наиболее интенсивной полосы КР  $C_{60}$  на  $1470 \text{ см}^{-1}$ .

Известно, что конформация СП, его оптические и электронные свойства, существенным образом зависят от температуры [31]. Изучение температурных зависимостей спектров КР и поглощения может дать возможность более прямого исследования конформации СП.

В качестве полимерного донора в работе исследован один из наиболее хорошо изученных СП – растворимая форма полипарафениленвинилена (Рис. 1-1), МЕН-PPV (Рис. 1-2). В качестве акцептора использовались низкомолекулярные органические акцепторы TNF (Рис. 1-3) [32] и DNAQ (Рис. 1-4) [33]. В работе приводятся результаты измерений спектров КР и оптического поглощения в пленках и растворах СП и донорно-акцепторных смесей. Кроме того, представлены эксперименты по измерению температурных зависимостей спектров. На примере МЕН-PPV:TNF в работе впервые показана возможность образования донорно-акцепторного КПЗ сопряженного полимера в растворах.

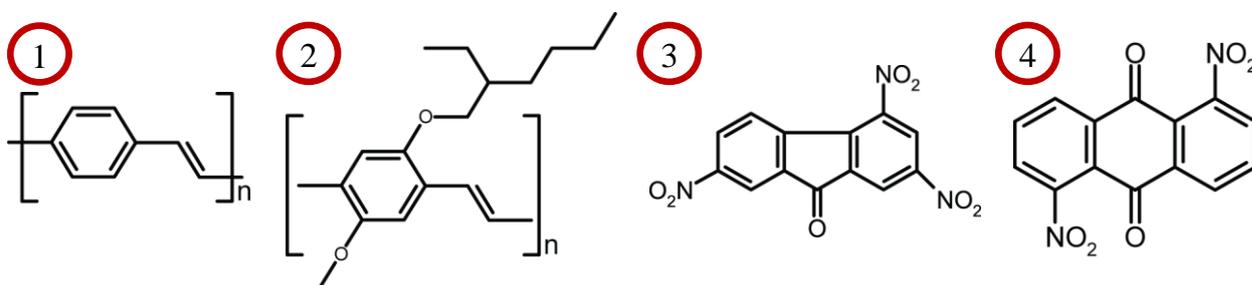


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых молекул: 1 – PPV, 2 – МЕН-PPV, 3 – TNF, 4 – DNAQ.

Слабый межмолекулярный комплекс с переносом заряда (КПЗ), образующийся в основном состоянии смеси полупроводникового полимера (СП) и низкомолекулярного органического акцептора, является новым перспективным объектом в области органической оптоэлектроники. Свойства межмолекулярного КПЗ могут оказаться очень привлекательны и с точки зрения практического применения СП в органической фотовольтаике. Однако структура и свойства КПЗ СП на сегодняшний день практически не исследованы.

Спектроскопия КР может выступить очень удобным инструментом для исследования основного состояния СП в КПЗ. Особый интерес вызывает КПЗ в растворе, исследований которого на сегодняшний день практически не проводилось.

## **Цели работы**

Диссертационная работа посвящена определению свойств  $\pi$ -сопряженных полимерных цепей, образующих *комплекс с переносом заряда* в основном состоянии с низкомолекулярными органическими акцепторами, методами *спектроскопии КР* и оптического поглощения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка диодного лазера с внешним резонатором в качестве источника возбуждающего излучения для спектроскопии КР и исследование его характеристик.
2. Разработка экспериментальной методики измерений и обработки результатов спектроскопии КР, позволяющей обнаружить сдвиги колебательных полос менее  $1 \text{ см}^{-1}$ .
3. Измерение зависимости спектров КР и оптического поглощения КПЗ с СП в зависимости от относительных концентраций компонент смесей. Получение из измеренных спектров информации о стехиометрии КПЗ, изменении электронной плотности на СП, структуре сопряженных фрагментов полимера в КПЗ, размере области СП, взаимодействующей с акцептором.
4. Измерение спектров КР и оптического поглощения КПЗ с СП в растворах. Получение из измеренных спектров информации об особенностях комплекса в растворе. Ответ на вопрос о причине сдвига оптического поглощения при образовании КПЗ.

5. Измерение зависимостей спектров КР и оптического поглощения КПЗ с СП от температуры и разработка модели, описывающей тепловое изменение эффективной длины сопряжения (ДС) полимера. Получение информации о изменении ДС и торсионной жесткости СП при образовании КПЗ.

6. Разработка модели, связывающей изменение температуры с изменением эффективной длины сопряжения и ширины оптической щели полимера.

### **Научная новизна**

1. Впервые проведены измерения спектров КР и поглощения комплекса с переносом заряда сопряженных полимеров в растворе на примере смеси МЕН-PPV/TNF. Впервые продемонстрировано, что полупроводниковый полимер может образовывать комплекс с переносом заряда в растворе.

2. Впервые проведен анализ смещений и ширин полос КР при образовании КПЗ в смесях сопряженного полимера с низкомолекулярным акцептором в пленках и растворах с различными соотношениями компонент. Для объяснения результатов предложена оригинальная модель, описывающая КПЗ переменной стехиометрии.

3. Впервые получены спектры КР и поглощения КПЗ СП в зависимости от температуры. Для интерпретации полученных данных предложена оригинальная модель, учитывающая тепловые торсионные колебания сопряженной цепи.

### **Защищаемые положения**

1. Перенос электронной плотности в основном электронном состоянии с растворимой формы полупроводникового полимера полипарафениленвинилена на электронный акцептор тринитрофлуоренон в растворе приводит к уменьшению частоты наиболее интенсивного

комбинационно-активного колебания полимера регистрируемого методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния.

2. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет: определить изменение плотности  $\pi$ -электронов в основном состоянии полупроводникового полимера при образовании межмолекулярного комплекса с переносом заряда в растворе; обнаружить изменение конформационного состояния сопряженного фрагмента полупроводникового полимера, вовлеченного в комплекс с переносом заряда.

3. Из температурных зависимостей спектра поглощения полупроводникового полимера можно определить характерную энергию его торсионных колебаний, нарушающих  $\pi$ -электронное сопряжение вдоль цепи.

4. Образование межмолекулярного комплекса с переносом заряда в смеси растворимой формы полипарафениленвинилена и тринитрофлуоренона приводит к улучшению планарности сопряженной цепи полимера и к увеличению её коэффициента торсионной упругости.

## **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 130 страниц основного текста, 63 рисунка, 4 таблицы, 55 формул и 112 библиографических наименований.

Во ВВЕДЕНИИ дается краткое описание проблематики работы, обосновывается актуальность темы, формулируются основные цели работы и защищаемые положения.

В ГЛАВЕ 1 представлен обзор и анализ основных теоретических и экспериментальных исследований СП методом спектроскопии КР. Описаны особенности спектров КР сопряженных молекул и полимеров, представлены результаты исследования сопряженных олигомеров. Приводится обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию КПЗ методами

спектроскопии оптического поглощения и КР. Так же в ГЛАВЕ 1 представлен обзор исследований температурных зависимостей спектров КР и поглощения СП.

ГЛАВА 2 посвящена методике и технике эксперимента. В ней описана разработанная для спектроскопии КР растворов и пленок сопряженных полимеров экспериментальная установка, основные тестовые и калибровочные эксперименты, методика и техника измерения оптических характеристик полимерных пленок.

В ГЛАВЕ 3 описаны экспериментальные результаты исследования спектров поглощения и КР пленок и растворов СП МЕН-PPV и КПЗ в смесях с TNF и DNAQ. Исследована концентрационная зависимость свойств КПЗ в смеси МЕН-PPV:TNF в пленках. Проводится сравнительный анализ экспериментальных результатов исследований спектров КР и оптического поглощения в пленках и растворах.

В ГЛАВЕ 4 проводится анализ конформации сопряженных цепей полимера МЕН-PPV, вовлеченного в КПЗ. Анализ основан на результатах температурных измерений спектров поглощения и КР. Для интерпретации экспериментальных результатов предложена модель *тепловых торсионных колебаний*, рассматривающая тепловые колебания сопряженной цепи.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ формулируются основные результаты, полученные в диссертационной работе.

### **Апробация работы**

Основные результаты, представленные в диссертации, доложены на 12 научных конференциях и семинарах:

1. Bruevich, V.V., S.G. Elizarov, and D.Y. Paraschuk, Low Frequency Power and Pointing Noises of External Cavity Diode Laser, in International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2005). St. Petersburg, Russia, May 11 - 15, **2005**. Proceedings p. LSuK5.

2. Bruevich, V.V., D.Y. Paraschuk, S.A. Arnautov, and E.M. Nechvolodova, Raman spectroscopy of MEH-PPV intermolecular charge transfer complexes, in European Congress on Advanced Materials and Processes, Prague, Czech Republic 5-8 September **2005**. Proceedings p. A35.
3. Elizarov, S.G., A.E. Ozimova, V.V. Bruevich, D.Y. Paraschuk, S.A. Arnautov, and E.M. Nechvolodova, Ground State Charge-Transfer Interaction Decreases Phase Separation In Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films, in EMRS 2005 Spring Meeting, Symposia: F - Thin film and nanostructured materials for photovoltaics - THINC-PV2 Strasbourg (France), May 31 – June 3, **2005**.
4. Bruevich, V.V., D.S. Martyanov, I.V. Golovnin, A.E. Ozimova, S.G. Elizarov, E.M. Nechvolodova, and D.Y. Paraschuk, Donor-Acceptor Charge-Transfer Complexes of MEH-PPV: Tuning the Bandgap, Enhanced Photostability, and Mechanisms of Charge Photogeneration, in European Congress on Advanced Materials and Processes, EUROMAT 2007, September 10-13 **2007**, Nurnberg, Germany. On-line proceedings [www.euromat2007.fems.org/](http://www.euromat2007.fems.org/).
5. Makhmutov, T.S., V.V. Bruevich, E.M. Nechvolodova, and D.Y. Paraschuk, Raman Probing of Conformation and Anisotropy of Conjugated Polymer Chains Involved in Donor-Acceptor Charge-Transfer Complex, in International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2007), May 28-June 1, **2007**. Minsk, Belarus. Proceedings p. I10-9.
6. Makhmutov, T.S., V.V. Bruevich, E.M. Nechvolodova, and D.Y. Paraschuk, Conformation of Conjugated Polymer Chains Involved in Donor-Acceptor Charge-Transfer Complex, in International Conference on Laser Applications in Life Sciences (LALS), June 11-14, **2007**. Moscow, Russia. Proceedings p. I10/II-1.
7. Martyanov, D.S., V.V. Bruevich, E.M. Nechvolodova, M.V. Tsikalova, Y.N. Novikov, and D.Y. Paraschuk, Oligomers (Pt<sub>0,75</sub>C<sub>60</sub>)<sub>n</sub> as the electron acceptor in polymer solar cells, in 8th Biennial Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAC'2007, St.Petersburg, Russia, July 2 - 6, **2007**. Proceedings p. 168.
8. Martyanov, D.S., T. Dittrich, I.V. Golovnin, A.E. Ozimova, V.V. Bruevich, E.M. Nechvolodova, and D.Y. Paraschuk, Conjugated Polymer Charge-Transfer Complexes: a Way to Low-Bandgap Photonic and Photoelectric Plastics (invited paper), in International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2007), May 28-June 1, **2007**, Minsk, Belarus. Proceedings p. I10/II-2.
9. Osotov, M.O., V.V. Bruevich, E.M. Nechvolodova, and D.Y. Paraschuk, Temperature Effect on Donor-Acceptor Charge-Transfer Complex MEH-PPV/TNF, in International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2007), May 28-June 1, **2007**, Minsk, Belarus. Proceedings p. I10-2.
10. Golovnin, I.V., A.E. Ozimova, V.V. Bruevich, I.A. Gvozdkova, and D.Y. Paraschuk, Enhanced photostability and red-NIR photosensitivity of conjugated polymer charge-transfer complexes in European polymer congress. August 12-17, **2009**. Graz, Austria. Proceedings p. 41.

11. Paraschuk, O.D., V.V. Bruevich, T.V. Laptinskaya, and D.Y. Paraschuk. Dramatic change in conformation of MEH-PPV in donor-acceptor blends: towards controlling morphology of organic bulk heterojunctions. Proceedings of the 21th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2009), Rauris, Austria, March 7-14, 2009, On-line proceedings [http://www.quantisol.org/qu09\\_pub.htm](http://www.quantisol.org/qu09_pub.htm). 2009.
12. Osotov, M.O., V.V. Bruevich, and D.Y. Paraschuk. Thermal Vibrational Disorder of a Conjugated Polymer in Charge-Transfer Complex. International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2010). August 23-27, 2010. Kazan, Russia. Proceedings p. ITuP5.

По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ в ведущих российских (3) и зарубежных (3) реферируемых журналах:

1. Бруевич В.В., Елизаров С.Г., и Паращук Д.Ю., Низкочастотные шумы мощности и диаграммы направленности излучения диодного лазера со спектрально-селективным внешним резонатором. *Квантовая Электроника*, 2006. 36(5): с. 399-402.
2. Bruevich V.V., Makhmutov T.S., Elizarov S.G., Nechvolodova E.M., and Paraschuk D.Y., Raman spectroscopy of intermolecular charge transfer complex between a conjugated polymer and an organic acceptor molecule. *Journal of Chemical Physics*, 2007. 127(10): p. 104905/1-9.
3. Бруевич В.В., Махмутов Т.Ш., Елизаров С.Г., Нечволодова Е.М., и Паращук Д.Ю., Основное состояние пи-сопряженных полимерных цепей, образующих межмолекулярный комплекс с переносом заряда: зондирование методом спектроскопии комбинационного рассеяния. *ЖЭТФ*, 2007. 132(3): с. 531-542.
4. Bruevich V.V., Osotov M.O., and Paraschuk D.Y., Thermal vibrational disorder of a conjugated polymer in charge-transfer complex. *Journal of Chemical Physics*, 2009. 131(9): p. 094906/1-5.
5. Паращук О.Д., Сосорев А.Ю., Бруевич В.В., и Паращук Д.Ю., Пороговое образование межмолекулярного комплекса с переносом заряда полупроводникового полимера. *Письма в ЖЭТФ*, 2010. 91(7): с. 379-384.
6. Parashchuk O.D., Bruevich V.V., and Paraschuk D.Y., Association function of conjugated polymer charge-transfer complex. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010. 12(23): p. 6021-6026.

# Глава 1. Комплексы с переносом заряда полупроводниковых полимеров (обзор)

## 1.1. Полупроводниковые (сопряженные) полимеры

*Полупроводниковые (или сопряженные) полимеры (СП)* представляют собой полимеры, которые обладают полупроводниковыми свойствами. Скелет молекулы типичного СП образован цепочкой  $sp^2$  или  $sp$ -гибридизованных атомов углерода (*ненасыщенная углеродная цепь*) [34, 35]. Для простоты рассмотрим простейший случай такой сопряженной цепи – цепь полиацетилена (см. Рис. 2). Каждый углеродный атом этой цепи имеет три эквивалентные  $sp^2$  орбитали и одну  $2p_z$ , направленную перпендикулярно образованной ими плоскости.  $sp^2$  орбитали направлены вдоль линий соединяющих соседние атомы, образуя ковалентную  $\sigma$ -связь. Каждый  $sp^2$  гибридный электрон ( $\sigma$ -электрон) принадлежит определенной паре атомов [34]. Если несколько  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода идут подряд, то каждая  $2p_z$  орбиталь перекрывается сразу с парой соседних (иногда с тремя), а, следовательно, соответствующий электрон ( $\pi$ -электрон) невозможно приписать какой-то одной связи. Такой эффект называют *сопряжением* (или  $\pi$ -сопряжением), а соответствующие электроны – *сопряженными*.

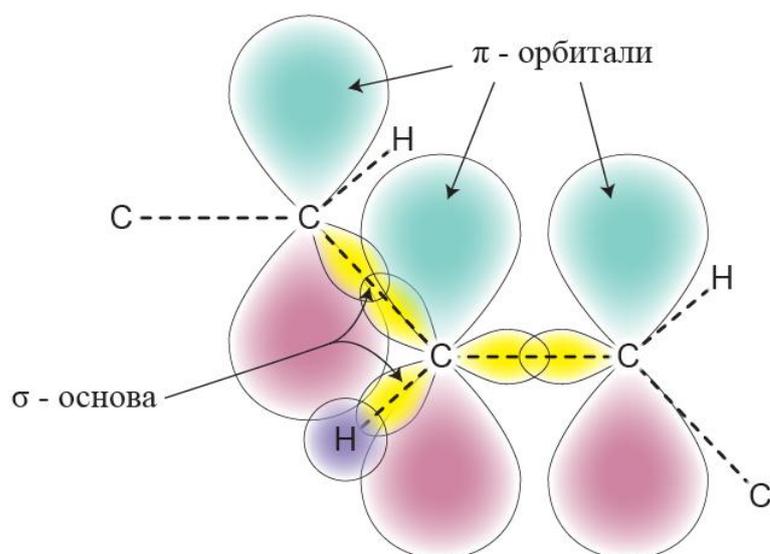


Рис. 2. Конфигурация электронных облаков фрагмента цепи простейшего полупроводникового полимера – полиацетилен.

Наличие  $\pi$ -электронного сопряжения в молекуле приводит к распространению электронных взаимодействий вдоль углеродной цепи: *делокализацию* электрона. Как следствие, электронные свойства такой системы, например энергии низших электронных переходов, существенно зависят от длины сопряженной цепи: при увеличении длины они уменьшаются [34]. Было обнаружено, что некоторые величины, описывающие физические свойства сопряженных молекул, растут при увеличении их длины (обозначим её как  $CL$ ) быстрее, чем  $CL$ : например, нелинейно – оптическая восприимчивость [36]. Этот эффект связан с тем, что такие величины зависят от масштаба делокализации  $\pi$ -электронов. Наличие  $\pi$ -электронного сопряжения в полимере, как правило, необходимо для получения высокой подвижности зарядов, а значит и электрической проводимости.

Все СП представляют собой *полупроводники* с запрещенной зоной, ширина которой составляет характерную величину около 2 эВ. Некоторые из них имеют невысокую несобственную проводимость. Для того чтобы СП имел высокую проводимость необходимо инжектировать в него электроны или дырки – *легировать*[34].

Объектом исследования настоящей работы является *поли-пара-фениленвинилен* (PPV) (см. Рис. 1-1). PPV относится к классу люминесцирующих СП. Наиболее известная растворимая форма PPV – *метилокси-этилгексилокси-поли-пара-фениленвинилен* (МЕН-PPV) (см. Рис. 1-2) [37]. Этот полимер активно изучался с целью использования его свойств электролюминесценции и генерации фототока. Его оптические, электронные и фотофизические свойства, а также структура хорошо изучены, технология изготовления отлажена. Подробно исследованы легированные материалы на его основе. На сегодняшний день коммерческий МЕН-PPV является одним из наиболее известных модельных СП.

### **1.1.1. Длина сопряжения полупроводникового полимера**

Для коротких линейных сопряженных молекул понятие *длины сопряжения* весьма наглядно и, как правило, совпадает с длиной молекулы. Обычно для таких молекул длиной сопряжения называют количество сопряженных между собой двойных связей. В случае более сложных молекул, в сопряженный каркас которых входят такие структуры как, например, ароматические группы (см. Рис. 1-1, Рис. 1-2), под длиной сопряжения часто понимают количество сопряженных повторяющихся (или чередующихся как в сополимерах) элементов – мономеров.

Как следует из химической структуры СП, его можно представить, как предельный случай ряда сопряженных олигомеров (*олигомер* – конечный аналог полимера, представляющий собой часть цепи полимера *строго определенной* длины) с увеличением их длины. Однако, несмотря на некоторые уникальные исключения [38], в макроскопическом масштабе оптические свойства СП, как правило, не зависят от размера образца. Причиной этого является тот факт, что масштаб распространения электронных взаимодействий вдоль цепи полимера (делокализации  $\pi$ -электронов) ограничен. Причины такого ограничения будут подробно рассмотрены в п. 1.3.

С точки зрения многих физических свойств (в первую очередь взаимодействия с оптическим излучением) длина сопряжения оказывается ограниченной. Таким образом, СП обычно можно рассматривать как набор фрагментов сопряженной цепи различных длин [39-41]. Для описания свойств СП вводят понятие *эффективной длины сопряжения* (ДС) [42]. С точки зрения оптических свойств СП эта величина соответствует длине идентичного ему идеального (без дефектов сопряжения) олигомера. Сразу заметим, что понятие ДС обычно вводится в контексте определенной физической величины. Так, ДС, соответствующая ширине оптической щели, может отличаться от ДС, связанной с интенсивностью КР.

В любом случае ДС зависит главным образом от масштаба делокализации  $\pi$ -электронов вдоль сопряженной цепи [40], которая определяется не количеством мономерных звеньев в полимерной цепи, которое может превышать тысячи, а концентрацией дефектов в СП.

Простейшая модель, описывающая энергии электронных переходов в зависимости от ДС, основана на теории свободных электронов в линейных сопряженных молекулах [43]. В этой модели, развитой Гансом Куном,  $\pi$ -электроны помещаются в одномерные потенциальные ямы, сформированные цепочкой атомов углерода. Вследствие того, что длины одинарных и двойных связей чередуются (*альтернирование* длин связей),  $\pi$ -сопряженные полимеры, такие как полиацетилен, являются квази-одномерными полупроводниками. Как следует из данной модели, если бы длины связей не чередовались, ширина запрещенной зоны СП стремилась бы к нулю. Считается, что, такой СП обладал бы *металлическими* свойствами [44]. В соответствии с теорией Куна, ширина запрещенной зоны сопряженной молекулы с  $CL$   $\pi$ -электронами выражается следующей формулой (закон Куна) [43, 45]:

$$E(CL) = E_0 + \frac{\Delta E}{CL}, \quad (1)$$

где  $E_0$  и  $\Delta E$  – константы (не зависят от длины сопряжения). Константа  $E_0$  соответствует ширине запрещенной зоны в пределе бесконечно длинной  $\pi$ -сопряженной молекулы. Эта константа зависит от интегралов перекрытия орбиталей соседних  $\pi$ -электронов и обращается в ноль при отсутствии альтернирования углерод-углеродных связей.

Теория Куна подтверждается многочисленными эмпирическими данными исследований сопряженных молекул и олигомеров [43, 46].

### 1.1.2. КР сопряженных молекул

Одним из наиболее известных оптических методов исследования материала является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) [24]. Методы спектроскопии КР находят широкое применение в исследованиях состава и строения вещества. Из спектров КР можно получить информацию о строении молекул, начиная с их химического строения и заканчивая тонкими особенностями расположения атомов и природы химических связей. Для колебательных спектров характерно весьма отчетливое проявление в них симметрии молекул. Положение и интенсивности определенных линий КР чувствительны к взаимодействию молекулы с окружением.

Известно, что эффект  $\pi$ -сопряжения проявляет себя в спектре КР резким увеличением интенсивности колебательных линий [24, 39, 42]. Сечение КР сопряженной молекулы растет нелинейно с увеличением ее длины. В Табл. 1 представлены экспериментальные результаты измерения частот, интенсивностей и степеней деполяризации полосы КР колебания двойной углеродной связи (C=C) ряда  $\pi$ -сопряженных молекул из [24]. Интенсивность полос КР сильно зависит как от длины волны возбуждающего излучения, так и от длины  $\pi$ -сопряжения. При этом интенсивность КР колебаний C=C связей в зависимости от длины волны не следует закону  $I \propto \nu^4$ . При появлении  $\pi$ -сопряжения между двойными связями интенсивность полосы КР резко

возрастает, а её частота немного падает. Кроме этого, эффект сопряжения приводит к существенному изменению степени деполяризации полосы КР. Это изменение – результат резкого увеличения анизотропии тензора КР [24].

Вещество	Формула	$\Delta\nu_i$ см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{возб}}$ Å	$I'_{\infty}$	$I'_{\infty}/\nu'^4$	$\rho$
Пентен-1	C=C-C-C-C	1 642	4 358	370	—	0,12
2-Метилпентен-2	C-C=C-C-C	1 677	5 461	110	1	—
			4 358	500	1,70	0,12
	C		3 663	2 700	4,46	—
Диаллил	C=C-C-C-C=C	1 642	5 461	160	1	—
			4 358	950	2,22	0,14
			3 663	2 600	3,58	—
Гексадиен-2, 4 (дипропенил)	C-C=C-C=C-C		5 461	1 150	1	—
		1 657 } 1 668 }	4 358	10 000	3,40	0,34
			3 663	88 700	13,6	0,33
2-Метилпента- диен-2,4	C-C=C-C=C	1 623 } 1 654 }	4 358	4 700	—	—
	 C					0,33
Гептадиен-2, 4	C-C=C-C=C-C-C	1 654 } 1 663 }	4 358	7 600	—	0,34
Аллооцимен	C-C=C-C=C-C=C-C		5 461	15 800	1	0,41
		1 628 } 1 649 }	4 358	183 000	4,45	0,38
	C		4 047	—	—	0,43
			3 663	1 490 000	16,7	0,40

Табл. 1. Параметров полос КР света в области 1600 см<sup>-1</sup> некоторых непредельных углеводородов в зависимости от длины волны возбуждающего излучения [24].

Классическая теория КР связывает эффективность рассеяния света молекулой с тензором производной поляризуемости этой молекулы по нормальной координате рассматриваемого колебания [24]. Эта теория рассматривает взаимодействие колеблющейся молекулы с высокочастотным оптическим полем. Предполагается, что эффективность (сечение) спонтанного КР связана с амплитудой поляризации молекулы на частоте, равной разнице частоты оптического излучения возбуждения и частоты колебания молекулы (комбинационной частоте). Таким образом, увеличение сечения КР сопряженных молекул связано с увеличением компонент тензора производной поляризуемости молекулы по нормальным координатам колебаний, связанных с сопряжением. А изменение степени деполяризации

указывает на то, что одна из компонент тензора КР существенно возрастает при появлении сопряжения.

Из квантово-механического рассмотрения электронно-колебательных состояний молекулы следует, что существует такой вектор в системе нормальных колебаний молекулы, вдоль которого электронно-колебательная связь максимальна. Этот вектор соответствует направлению движения ядер от основного электронного состояния к первому возбужденному. Можно показать, что колебательная мода молекулы будет видна в КР, только если проекция этого вектора на нормальный вектор данного колебания не равна нулю [42]. Ядерную координату вдоль этого вектора принято называть *эффективной координатой сопряжения* (ЭКС, ЭКС-модель [47, 48]).

### **1.1.3. КР полупроводниковых полимеров**

Спектроскопия КР выступает одним из основных методов исследования свойств основного состояния  $\pi$ -сопряженных цепей. Резкий рост сечения КР с увеличением длины  $\pi$ -сопряжения [24] (см. п. 1.1.2) приводит к тому, что в их спектрах КР наблюдается небольшое число полос, частота и форма которых сильно зависят от длины сопряжения.

Из предыдущего пункта можно сделать вывод, что с точки зрения КР сопряженный полимер представляет собой уникальный объект [39], т.к. является предельным случаем увеличения длины сопряжения. В случае если бы сопряжение в полимере не было бы ограничено дефектами (как будет обсуждаться в п. 1.3), то эффективность процесса КР была бы чрезвычайно высока и определялась бы молекулярной массой полимера, которая, как правило, достаточно велика. Тем не менее, ДС СП обычно превышает десять [46] сопряженных связей, что, как следует из данных в Табл. 1, уже достаточно для того, чтобы в спектре КР полностью доминировали колебания сопряженного остова полимера. Таким образом, спектр КР СП представлен небольшим количеством весьма интенсивных широких полос, соответствующих колебаниям  $\pi$ -сопряженного остова. Эти полосы очень

чувствительны к дефектам сопряжения цепи (и соответственно к ДС). В спектре КР практически незаметны колебания боковых заместителей (если они есть) и концевых фрагментов.

Ширина полос КР колебаний  $\pi$ -сопряженного остова обычно составляет 5-50  $\text{см}^{-1}$  [49]. В качестве одного из механизмов уширения часто выделяют неоднородное уширение за счет присутствия в образце молекул с различными длинами  $\pi$ -сопряжения (распределение по ДС) [50, 51]. Интересно, что при помощи метода резонансного комбинационного рассеяния (РКР) удастся исследовать распределение по ДС [49, 50]. Для этого необходимо, чтобы линия возбуждения попадала в определенную область спектра поглощения, за которую отвечают сопряженные цепи определенной длины. При изменении длины волны возбуждающего излучения наблюдается характерные изменения спектра РКР: сдвиг и изменение формы колебательных полос. Этот эффект носит название *дисперсия КР* [52, 53].

#### **1.1.4. Исследование сопряженных олигомеров**

*Сопряженные олигомеры* служат ценным модельным объектом для исследования процессов, связанных с фотовозбуждением сопряженного полимера. Основной мотивацией исследования сопряженных олигомеров является то, что их молекулярная структура и, соответственно, длина сопряжения, *строго определены*. Исследуя серию олигомеров разной длины, можно выяснить, к чему приводит увеличение длины сопряжения, а также описать свойства более сложного объекта – сопряженного полимера [46]. Впрочем, т.к. длина олигомеров ограничена, электронное возбуждение всегда пространственно локализовано на одной молекуле, а, следовательно, даже самое тщательное исследование возбужденного состояния олигомеров не позволит однозначно определить такие параметры как, например, энергия электрон-дырочного взаимодействия сопряженных полимеров [46].

Исследование олигомеров важно для понимания перехода от молекулы к материалу. На примере олигомеров могут быть исследованы оптические и

электронные свойства изолированных молекул в растворе, матрице или даже в газообразном состоянии [46, 54]. Кроме того, электронную структуру олигомеров проще вычислить, используя расчетные методы квантовой химии, что может существенно упростить интерпретацию их оптических свойств.

В твердой фазе сопряженные олигомеры образуют молекулярное твердое тело или молекулярный кристалл. При переходе от изолированной молекулы к твердой фазе в результате межмолекулярных взаимодействий изменяются и оптические свойства. Структура и мезоскопический порядок олигомерных материалов часто можно определить с хорошей точностью при помощи, например, рентгеноструктурного анализа. Эта информация может быть использована для анализа оптических свойств материала в твердой фазе.

### **Ширина оптической щели**

Формула (1), как правило, хорошо описывает зависимость ширины оптической щели сопряженных олигомеров от количества сопряженных звеньев [46, 55, 56]. Однако при больших значениях  $N$  зависимость ширины щели от длины сопряжения становится несущественной.

В работе [46] приведено наиболее полное описание исследований различных оптических свойств сопряженных олигомеров. В частности, исследована зависимость энергий максимума линейного поглощения и бесфоновой люминесценции олигомеров от их обратной длины (количества сопряженных мономерных звеньев). Считается, что эта зависимость в основном обусловлена зависимостью ширины оптической щели от длины сопряжения. На Рис. 3 изображены эти зависимости для олигомеров двух хорошо исследованных сопряженных полимеров – полипарафениленвинилена (PPV) и политиофена (PHT). Химическая структура простейших олигомеров, из исследованных в работе [46], показана на Рис. 4.

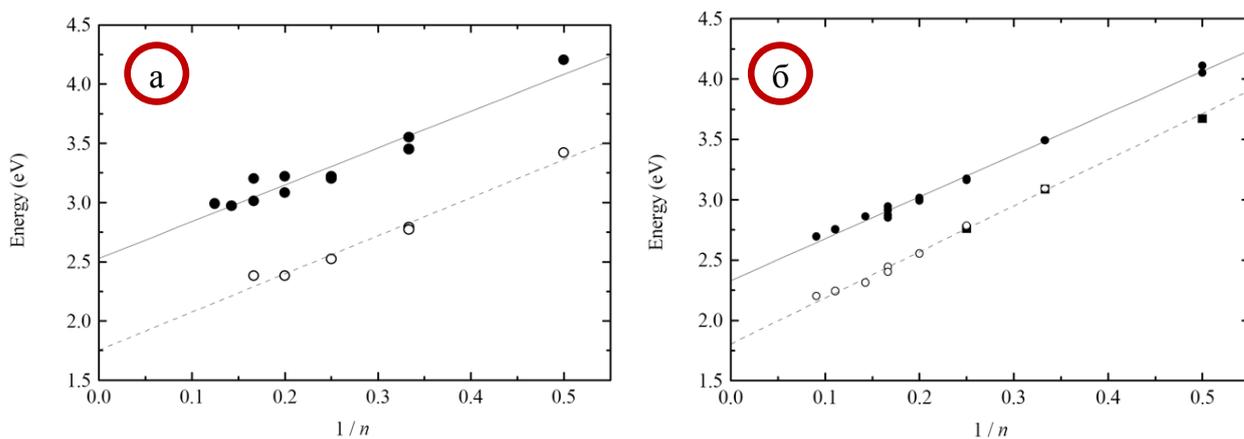


Рис. 3. Энергии пиков бесфононной полосы люминесценции (пустые кружки) и спектра линейного поглощения (закрашенные кружки) сопряженных олигомеров (а) полипарафениленвинилена и (б) политиофена в зависимости от их обратной длины. Длина  $n$  отвечает количеству ароматических циклов в цепи олигомера.

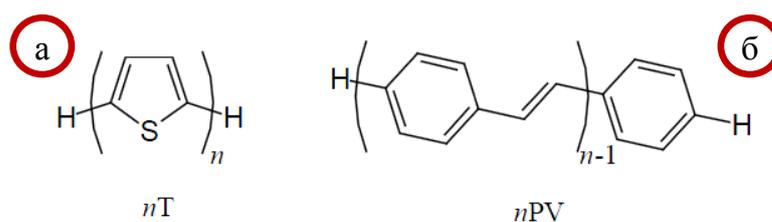


Рис. 4. Структурные формулы простейших олигомеров РНТ (а) и РРВ (б) [46].

На Рис. 3 также изображены линейные аппроксимации, которые в данных координатах соответствует закону Куна (1), а точки, соответствующие сопряженным олигомерам, хорошо описываются этим законом. Отклонение этих точек от линейной зависимости может быть связано с особенностями молекулярной упаковки и конформации конкретного олигомера, который может иметь разнообразные конечные группы и/или боковые заместители [46].

### Колебательные спектры

В работе [42] проводится подробное исследование интенсивностей и частот полос КР полиароматических сопряженных олигомеров: полирилена

(Рис. 5-а), полиацена (Рис. 5-б) и полифенилена (Рис. 5-в). Проводится, также, сравнение с полиенами:  $\beta$ -каротин, декапreno- $\beta$ -каротин и додекапreno- $\beta$ -каротин.

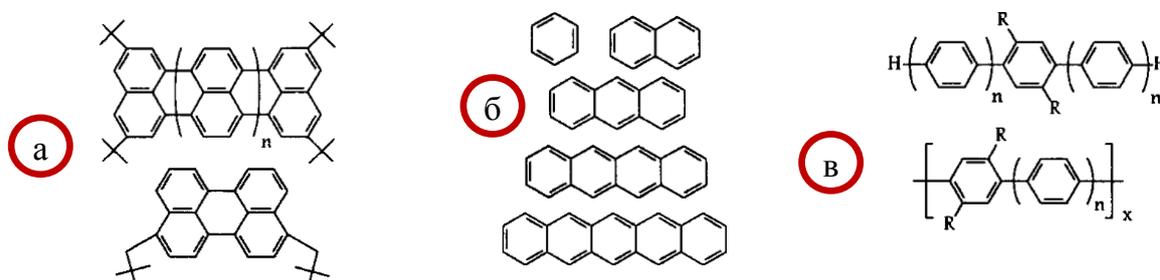


Рис. 5. Структурные формулы олигомеров полирилена (а), полиацена (б) и полифенилена (в) [42].

На Рис. 6 представлены экспериментальные спектры КР олигомеров полирилена (а) и полифенилена (б) [42]. Длина волны возбуждающего лазера 1064 нм попадает в оптическую щель исследованных молекул. Видно, что при увеличении длины молекулы количество наблюдаемых полос резко падает. Остается лишь ограниченный набор полос, связанных с  $\pi$ -сопряженной системой олигомера. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в областях 1500 – 1650 (область характерна для колебаний бензольного кольца) и 1200 – 1300  $\text{см}^{-1}$  (область характерна для колебаний углеродной связи). Абсолютная интенсивность остальных полос возрастает значительно медленнее с увеличением длины молекулы, поэтому у длинных олигомеров и полимеров их не видно на фоне доминирующих колебаний. В зависимости от длины молекулы, также наблюдаются монотонные сдвиги колебательных частот. Причем, как видно из Рис. 6, частоты большинства колебаний падают с увеличением длины сопряжения [24].

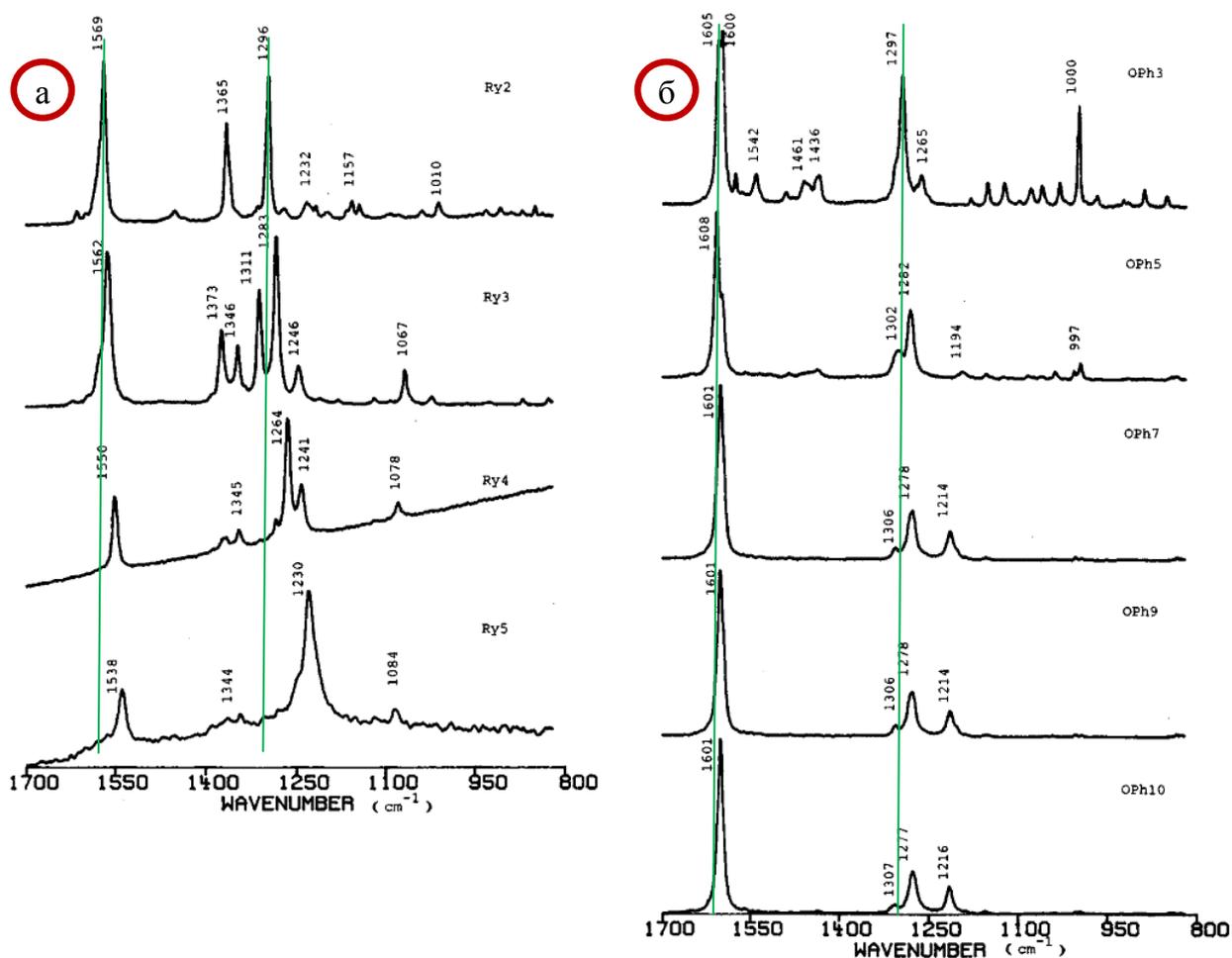


Рис. 6. Спектры КР олигомеров полирилена ( $Ryn$ ) – (а), и полифенилена ( $PPhn$ ) (б) [42], где  $n$  – длина олигомера. Вертикальные линии проведены для визуального сравнения основных колебательных частот олигомеров.

Кроме этого, в работе [42] исследовались абсолютные интенсивности полос КР. Задача определения абсолютных интенсивностей решается путем сопоставления интенсивностей интересующих полос исследуемого вещества с интенсивностями полос растворителя, в котором растворены изучаемые молекулы. Абсолютные интенсивности полос растворителя взяты из литературы. На Рис. 7 представлены экспериментальные зависимости (точки) абсолютной интенсивности КР сопряженных олигомеров от их длины в расчете на одно звено. Видно, что для всех типов олигомеров справедливо утверждение о том, что эффективность КР нелинейно возрастает при увеличении длины сопряженной цепи (если бы олигомеры были не сопряженными, зависимости были бы горизонтальные). Отметим, что длина

волны возбуждающего лазера (1064 нм) заведомо не попадает в область поглощения молекул, так что реализуется случай нерезонансного КР. Однако из Рис. 7 видно, что зависимость интенсивности КР от длины сопряжения у разных типов олигомеров – разная. Из этих зависимостей можно сделать вывод о том, насколько сильна связь между звеньями цепей того или иного олигомера. Например, видно, что самая большая интенсивность КР (и самый стремительный её рост) наблюдается у олигориленов, что указывает на сильное взаимодействие мономерных фрагментов [42].

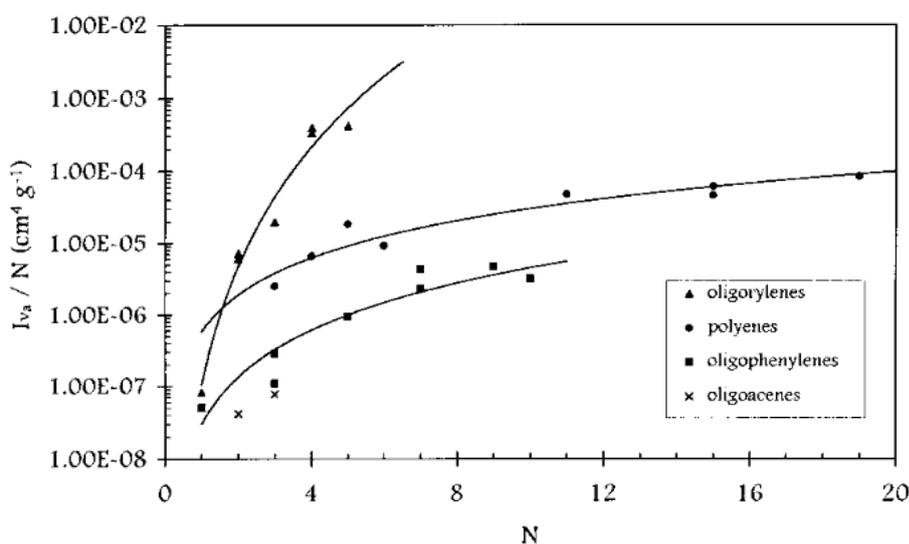


Рис. 7. Зависимости абсолютной интенсивности КР сопряженных олигомеров от их длины в расчете на одно звено [42]. Длина олигомера измеряется количеством повторяющихся звеньев в цепи. Структурные формулы олигомеров показаны на Рис. 5. Линии проведены для удобства восприятия.

В работе [55] были получены экспериментальные спектры КР для олигомеров PPV с длиной цепочки от одного до шести мономерных звеньев (Рис. 8-2). На Рис. 8-1 изображены спектры КР PPV от разных лазеров накачки. При увеличении длины цепи наблюдаются сдвиги и изменения интенсивностей полос КР. В спектрах длинных олигомеров видно лишь несколько колебаний. Частоты этих колебаний уменьшаются при увеличении длины сопряженной цепи. Типичная величина такого сдвига – 10-20 см<sup>-1</sup> при переходе от мономера к полимеру [27, 55].

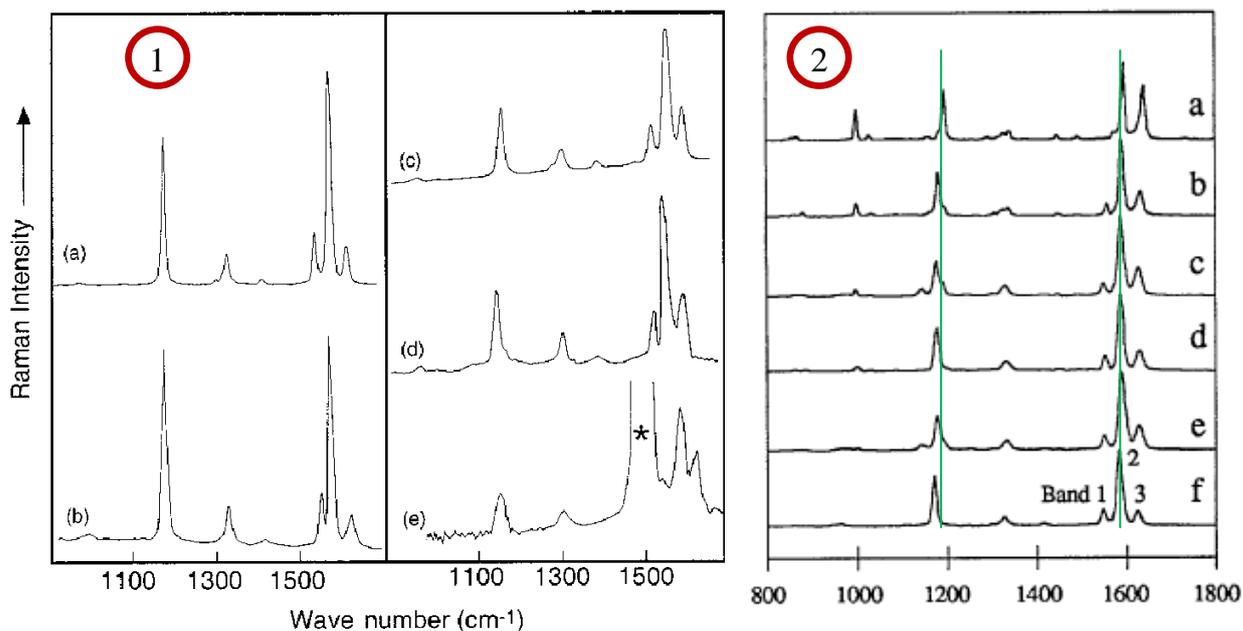


Рис. 8. 1 – Спектры КР PPV, полученные при разных длинах волн лазера возбуждения: (a)1064, (b)676.4, (c)363.8, (d)351.1,(e)333.3 нм [57]. 2 – Олигомеры PPV, количество мономеров: а) 1, b) 2, с) 3, d) 4, е) 5, f) 6 [55].

Спектр сопряженного полимера PPV представлен следующим набором полос [57]:

- $\nu=966 \text{ см}^{-1}$  – деформационное колебание C-H связей винильных групп с выходом из плоскости,
- $\nu=1174 \text{ см}^{-1}$  – колебание растяжения-сжатия C-C связей совместно с деформационным колебанием (изгиб) C-H связей бензольного кольца,
- $\nu=1330 \text{ см}^{-1}$  – колебание растяжения-сжатия C=C связей совместно с деформационным колебанием (изгиб) C-H связей винильных групп,
- $\nu=1550 \text{ см}^{-1}$  – колебания растяжения-сжатия C=C связей бензольного кольца,
- $\nu=1586 \text{ см}^{-1}$  – симметричное колебание растяжения-сжатия бензольного кольца, наиболее интенсивная линия спектра КР PPV,
- $\nu=1625 \text{ см}^{-1}$  колебание растяжения-сжатия C=C связей винильных групп.

Особого внимания заслуживает полоса, находящаяся на отстройке около  $970 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 8-2), т.к. она является индикатором плоскостности цепи PPV.

Отчетливо она наблюдается лишь в спектре самых коротких олигомеров [27, 55]. Однако она появляется и в спектре сопряженного полимера PPV (Рис. 8-1), а также его замещенных аналогов (см. главу 3). Кроме того, это колебание наблюдается также и в спектре ИК поглощения [27]. Считается, что это колебание запрещено в спектре КР, если сопряженная цепь – плоская. Присутствие этой моды в спектре КР полимера указывает на нарушение плоской конформации цепочки. Интересно, что в отличие от остальных колебательных частот, частота этой моды возрастает при увеличении длины олигомера [57].

## **1.2. Донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда полупроводниковых полимеров**

Хорошо известна проблема создания узкозонных сопряженных полимеров с оптической щелью менее 2 эВ. Вместе с тем, для расширения спектра поглощения сопряженных полимеров в красную и ближнюю ИК области можно использовать свойства донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ), образуемых в основном электронном состоянии [12]. Такие комплексы двух  $\pi$ -сопряженных органических молекул могут иметь полосу поглощения КПЗ в области прозрачности как донора, так и акцептора [13].

Свойства КПЗ на основе СП могли бы помочь “подстроить” спектр поглощения полимерного фотоэлектрического преобразователя под спектр Солнца. Важность поиска путей такой подстройки спектра поглощения фотоэлектрических преобразователей на основе СП объясняется тем, что ширина запрещенной зоны СП обычно превышает 1.5 эВ, что делает недоступной для фотопреобразования значительную часть спектра Солнца, лежащую ниже 1.5 эВ (в случае если поглощение света происходит на СП). Для такой подстройки может быть использован КПЗ СП, так как для него характерно наличие поглощения в оптической щели компонент. Однако, КПЗ

СП практически не исследовались ранее. На сегодняшний день исследование КПЗ СП методами КР проводилось только нашей научной группой.

Межмолекулярные КПЗ СП, образуемые в основном электронном состоянии, ранее 2004 г. практически не изучались. Было несколько работ, посвященных КПЗ линейных  $\pi$ -сопряженных молекул длиной до 4-х мономерных звеньев (олигомеров политиофена и полипарафенилена) с органической молекулой, обладающей высоким электронным сродством — тетрацианохинодиметаном (TCNQ) [58, 59]. Здесь донором служил сопряженный олигомер, а акцептором — TCNQ.

Недавно в нашей группе было показано [14, 60], что растворимая производная полипарафениленвинилена (МЕН-PPV) может образовывать КПЗ [12] с некоторыми органическими молекулярными акцепторами, в частности, с 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) и 1,5-динитроантрахиноном (DNAQ).

В последнее время очень много внимания уделяется исследованию полимерных материалов для электроники. Эти материалы представляют собой смеси СП с различными акцепторами. Считается, что на основе такого материала в будущем будут разработаны эффективные и дешевые солнечные элементы и фотодетекторы. Между компонентами таких смесей может образовываться слабый межмолекулярный КПЗ малликеновского типа [17, 18]. Недавно такой КПЗ был обнаружен и в полимер-фуллереновых смесях [19-22]. Несмотря на то, что смесь СП с фуллереном, которую считают наиболее перспективным материалом для органических солнечных батарей, к тому времени уже тщательным образом была исследована рядом научных групп, КПЗ в ней не был обнаружен.

Следует ожидать, что образование КПЗ будет существенно влиять как на оптические и фотофизические свойства смеси [16], так и на её морфологию [23]. КПЗ смеси МЕН-PPV:TNF дает заметное линейное поглощение в красном и ближнем ИК диапазоне, где донор и акцептором по отдельности —

прозрачны. Известно, что формирование КПЗ приводит и к сдвигам колебательных частот как донора, так и акцептора [15].

### 1.2.1. Модель межмолекулярных комплексов с переносом заряда

Малликеновский КПЗ в основном состоянии смесей коротких органических молекул хорошо известен и подробно исследуются уже более 50 лет [13]. КПЗ демонстрируют ряд интересных особенностей, одна из которых – появление полосы поглощения света в смеси, обычно в видимой области спектра, за счет поглощения непосредственно КПЗ [61]. Концепция КПЗ основана на том, что две молекулы, одна из которых является электронным акцептором, а другая – донором, могут взаимодействовать в основном состоянии. Это взаимодействие выражается в том, что из двух (или нескольких) молекул образуется одно квазиустойчивое соединение – комплекс, сопровождающийся частичным переносом электронной плотности с молекулы донора на молекулу акцептора (см. Рис. 9). Между молекулами, при этом, образуется относительно слабая связь (не являющаяся ни ван-дер-ваальсовой, ни, в чистом виде, ковалентной или ионной), которая может иметь энергию порядка 0.2 эВ [13].

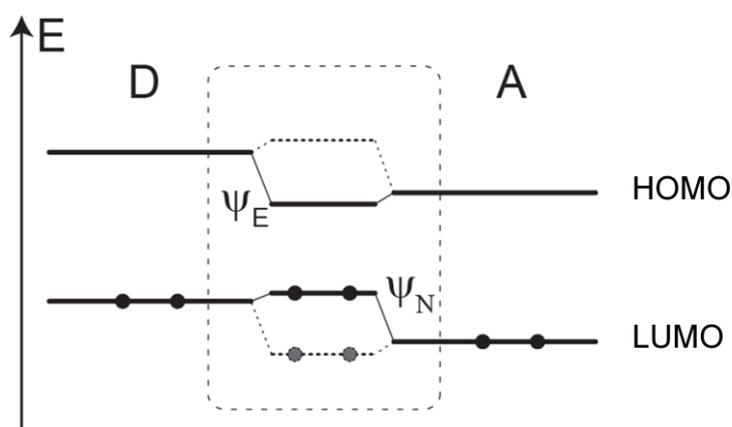


Рис. 9. Схема энергетических уровней электронов в КПЗ в одноэлектронном приближении. *D* и *A* - донор и акцептор; ЛУМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь и НОМО – высшая заполненная молекулярная орбиталь молекул;  $\Psi_N$  и  $\Psi_E$  основное и возбужденное состояния КПЗ.

Для описания КПЗ Малликен предложил квантово-механическую модель взаимодействия двух молекул – донора и акцептора, рассматривая их основное и возбужденное состояния [62]. Для простоты мы будем рассматривать комплекс из двух молекул, т.е. со стехиометрией 1:1. В модели Малликена волновая функция основного состояния  $N$  молекулярной смеси  $A$  и  $B$  записывается в виде:

$$\psi_N = a\psi_0(A, D) + b\psi_1(A^-, D^+) + \dots, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – некоторые константы,  $A$  и  $D$  - акцептор и донор соответственно в основном электронном состоянии,  $\psi_0$  – волновая функция не взаимодействующих компонент,  $\psi_1$  – волновая функция, соответствующая переходу электрона от  $D$  к  $A$ , сопровождающемуся появлением между ними новой связи (обычно слабой вследствие значительного расстояния между  $A$  и  $D$  – порядка 0.35 нм [13]). Если  $a^2 \gg b^2$ , то  $\psi_N$  соответствует слабой связи между  $A$  и  $D$  (слабый КПЗ). Возбужденное состояние КПЗ в модели Малликена описывается как [62]:

$$\psi_E = a^*\psi_1 + b^*\psi_0 + \dots, \text{ где } a^* \approx a, b^* \approx b. \quad (3)$$

В случае слабого КПЗ, в состоянии  $\psi_E$  молекулы  $A$  и  $D$  ионизованы. Поглощение кванта света КПЗ приводит к переносу электрона с донора на акцептор, в результате которого может сформироваться пара разделенных зарядов. Спектр поглощения, связанный с этим переходом называют спектром межмолекулярного переноса заряда, т.к. поглощение света вызывает переход электрона с  $D$  на  $A$  [62]. Таким образом, спектр поглощения смеси может быть расширен в область, где и донор и акцептор по отдельности являются прозрачными [13].

Перенос заряда в основном состоянии в смесях небольших органических молекул подробно изучен; по результатам этих исследований опубликован ряд обзоров [12, 13, 62]. Для исследования КПЗ предложен ряд методов, особое место среди которых занимают: спектроскопия оптического

(линейного) поглощения, колебательная спектроскопия (КР, ИК-спектроскопия, резонансное КР), спектроскопия фотолюминесценции. Первые два метода используются в данной работе.

### 1.2.2. КР комплексов с переносом заряда

В настоящее время подробно исследованы свойства сопряженных олигомеров и полимеров различных типов (см. пп. 1.1.3, 1.1.4), а также их легированных состояний. Показано, что легирование, при котором происходит полный перенос электрона с или на сопряженную цепь, приводит к появлению характерных полос поглощения в полосе прозрачности исходной сопряженной цепи (это поглощение тесно связано с появлением в таких материалах проводимости) и к существенному изменению ее колебательных спектров. В частности, в спектрах резонансного КР (РКР) легированных PPV [26] и его олигомеров [63] появляются новые полосы (см. Рис. 12, п.1.2.4). При этом характерные изменения частот валентных связей фенильной группы составляют десятки обратных сантиметров. Вместе с тем, изменения основного электронного состояния сопряженных полимеров при *частичном* переносе заряда, отвечающем образованию КПЗ, практически не изучены.

С другой стороны, колебательные спектры донорно-акцепторных КПЗ небольших сопряженных молекул были подробно исследованы ранее. Было показано, что по изменениям колебательных частот донора и акцептора при образовании КПЗ можно оценить величину перенесенного заряда в основном электронном состоянии. Например, в КПЗ между тетратиафульваленом (ТТФ) и TCNQ характерный перенесенный заряд с ТТФ на TCNQ составляет величину около  $0.6 e^-$ , что определялось по сдвигам характерных частот КР СС связей в ТТФ и TCNQ [28, 29]. При помощи колебательной спектроскопии можно также обнаружить и весьма малый перенос заряда ( $\sim 0.1 e^-$ ). Например, исследование спектров КР КПЗ между фуллереном  $C_{60}$  и различными

ароматическими амидами [30] выявило низкочастотный сдвиг 1–2  $\text{см}^{-1}$  наиболее интенсивной полосы КР  $\text{C}_{60}$  на 1470  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, спектроскопия КР является одним из самых информативных и удобных методов для исследования межмолекулярных КПЗ.

### **1.2.3. Морфология пленок комплексов с переносом заряда полупроводниковых полимеров**

Из модели молекулярных КПЗ следует, что эффективность образования КПЗ между молекулами донора и акцептора определяется взаимным перекрытием высшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) донора и низшей вакантной орбитали (LUMO) акцептора [13]. КПЗ между молекулами может существовать, только если соответствующий интеграл перекрытия не обращается в ноль. Для эффективного образования КПЗ необходимо, чтобы пространственная структура молекул донора и акцептора были схожи, и сопряженные остовы могли сблизаться на расстояние  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  (между центрами атомных орбиталей) [13]. При этом структура КПЗ стремится к самой стабильной, которая, как следует из этого условия, обычно, представляет собой уложенные плоскостями друг на друга молекулы. Вдобавок к этому КПЗ имеет ненулевой дипольный момент. Как следствие, в твердой фазе образование КПЗ может существенно влиять на межмолекулярный порядок. Отдельный интерес вызывает вопрос, как влияет образование КПЗ на структуру полимерного материала на нано-масштабе при образовании пленки. В данной работе исследуются смеси СП с органическими акцепторами, которые могут быть перспективными материалами для органической фотовольтаики. При этом твердая фаза образуется путем нанесения (различными методами) раствора смеси на твердую подложку.

Наиболее перспективный подход в создании пластиковых фотоэлементов подразумевает наличие «объемного» гетероперехода, при

котором фотовозбуждение порождает свободные заряды в объеме донорно-акцепторной смеси [6, 64]. Хорошо известно, что морфология донорно-акцепторной композиции (ДАК) рабочего слоя солнечного элемента является важным фактором, влияющим на генерацию и сбор зарядов после поглощения света и функционирование солнечного элемента в целом [5, 6, 64].

В большинстве исследованных ДАК наблюдается заметное разделение фаз донора и акцептора. Этот эффект, с одной стороны, может снизить эффективность работы солнечного элемента, т.к. препятствует эффективному разделению зарядов при поглощении света, но с другой стороны, может существенно повысить подвижность электронов в рабочем слое, что приведет к увеличению эффективности сбора зарядов [64]. КПЗ предполагает взаимодействие между донором и акцептором, которое может быть использовано для оптимизации морфологии рабочего слоя органического фотоэлемента.

#### **1.2.4. Комплекс с переносом заряда в смеси МЕН-PPV и TNF**

При смешивании МЕН-PPV и TNF в полосе прозрачности смеси появляется широкая полоса поглощения, приписанная полосе поглощения КПЗ [14]. В колебательных спектрах пленок смесей МЕН-PPV:TNF сдвиги характерных полос МЕН-PPV ( $1550$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ ) и TNF ( $1730\text{ см}^{-1}$ ) [15] были отнесены на счет образования слабого межмолекулярного КПЗ между МЕН-PPV и TNF в основном электронном состоянии. Согласно Малликену [12], в простейшей модели слабого КПЗ происходит перенос части электронной плотности с высшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) донора (МЕН-PPV) на низшую вакантную молекулярную орбиталь (LUMO) акцептора (TNF) в основном электронном состоянии.

## Спектры оптического поглощения

Основной характерной особенностью слабого КПЗ является появление полосы поглощения в видимом или ближнем ИК диапазоне. На рис. 10 [14, 15] показаны спектры линейного поглощения МЕН-PPV (см. Рис. 1–2) и КПЗ с полимерными акцепторами DNAQ (см. Рис. 1–4) и TNF (см. Рис. 1–3) на его основе. Видно, что спектры пленок смесей сдвинуты в красную область и, кроме того, имеют длинный хвост поглощения, отсутствующий у чистого МЕН-PPV (использованные акцепторы прозрачны в видимой области спектра).

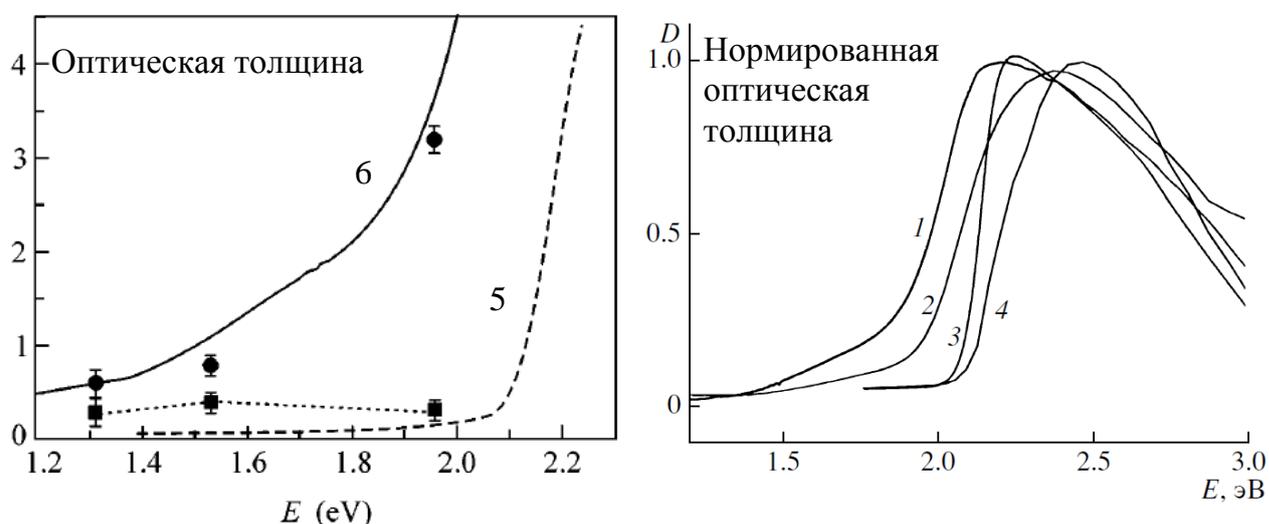


Рис. 10. Спектры линейного поглощения пленок МЕН-PPV (3 – из толуола, 4 – из циклогексанона, 5 – из хлорбензола) и КПЗ на его основе (1 – 1:1 TNF из циклогексанона, 6 – из хлорбензола и 2 – 1:1 DNAQ из толуола). [14, 15]

## Положения полос КР

Взаимодействие, образующее КПЗ, вызывает частичный перенос заряда между компонентами комплекса, т.е. происходит смещение электронной плотности с донора на акцептор. Такое изменение электронной конфигурации основного состояния может приводить к изменению силовых констант межатомных связей компонент комплекса [13].

Структурной основой исследованного в данной работе полимера PPV (см. Рис. 1–1) является фенильная группа и фрагмент винилена. При

донорно-акцепторном взаимодействии происходит частичное перемещение электрона со связывающей орбитали донора на разрыхляющую орбиталь акцептора. Известно, что при легировании PPV, при котором, как считается, происходит изменение электронной плотности фрагмента цепи полимера, кратное заряду электрона, происходят значительные изменения в колебательных спектрах. Так, при легировании FeCl<sub>3</sub> происходит изменение структуры полимера, связанное с возникновением положительного заряда – полярона на цепи полимера [65]. При помощи расчетов показано, что структура сопряженного фрагмента полимера при таком легировании меняется с бензоидной на хиноидную (См. рис. 11). При этом, наблюдаются сдвиги всех колебательных частот сопряженного остова полимера, которые видно в спектре КР, а цепь СП становится менее жесткой.



Рис. 11. 1 – бензоидная структура фениленвинилена; 2 – хиноидная структура [66].

На рис. 12 представлены спектры РКР р-легированных PPV [26, 65]. Наиболее интенсивная полоса, отвечает симметричному колебанию растяжения – сжатия фенильной группы [26, 65]. Соответствующая полоса в спектре нелегированного PPV находится на отстройке 1582 см<sup>-1</sup> (см. Рис. 8-1). Следует заметить, что спектр КР сильно зависит от длины волны возбуждения (проявляется дисперсия КР), т.к. легированный полимер, как и следовало ожидать, имеет существенное поглощение во всём оптическом диапазоне [26, 65], а спектр его поглощения достаточно сложен. При этом, указанная выше колебательная мода, которая доминирует в спектре как легированного, так и нелегированного PPV испытывает характерный сдвиг на величину около 15 см<sup>-1</sup> в сторону меньших частот.

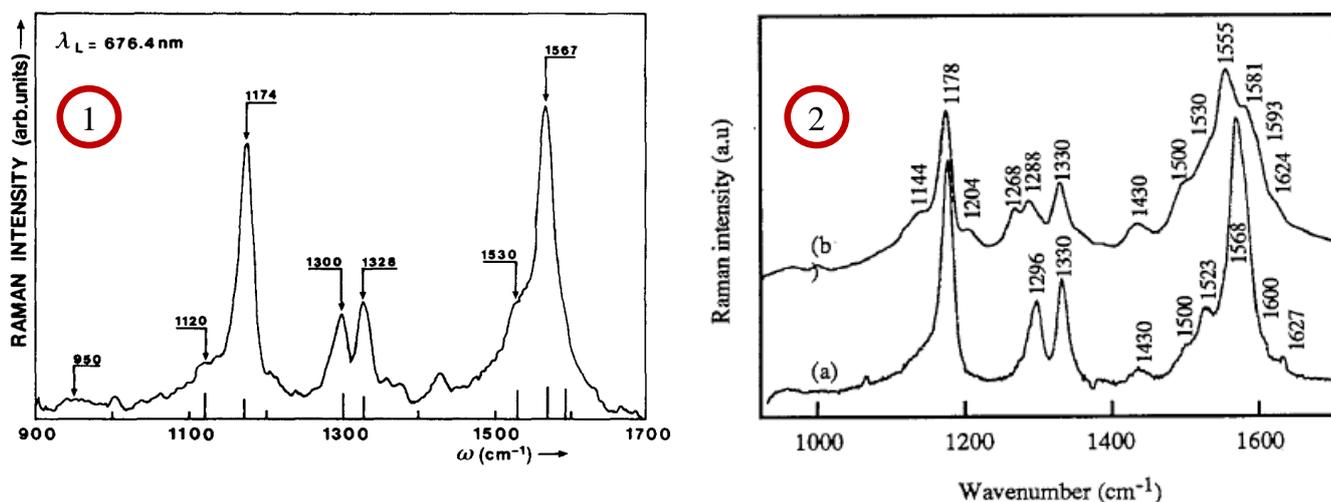


Рис. 12. Спектр КР PPV, легированного FeCl<sub>3</sub> (1) [26] и ClO<sub>4</sub> (2) [65]. Длины волны возбуждения (2): (a) 676.4 нм; (b) 1064 нм.

В колебательных спектрах пленок смеси МЕН-PPV:TNF также были обнаружены сдвиги полос как донора (МЕН-PPV), так и акцептора (TNF). На Рис. 13 представлены результаты спектроскопии КР КПЗ МЕН-PPV:TNF [15]. В спектре КР смеси видны только полосы колебаний МЕН-PPV, некоторые из которых сдвинуты относительно чистого полимера (см. Рис. 13). Сдвиг наиболее интенсивной линии КР МЕН-PPV связан с переносом заряда с сопряженной цепи, а величина сдвига зависит от концентрации акцептора.

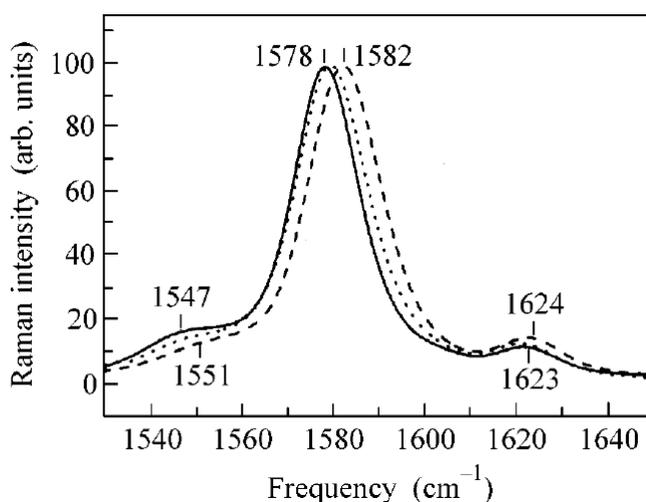


Рис. 13. Спектры КР пленок МЕН-PPV (пунктир) и смесей МЕН-PPV:TNF 1:1 (сплошная линия) и 1:0.2 (точки) [15].

Итак, при смешивании СП с низкомолекулярным акцетором наблюдается целый ряд эффектов: изменения в спектре поглощения, сдвиги линий КР, изменения в спектре сканирующей дифференциальной калориметрии [15]. Все эти эффекты в совокупности однозначно указывают на образование КПЗ.

### **1.3. Эффективная длина сопряжения**

Одним из наиболее важных понятий, привлекаемых для описания свойств сопряженных молекул (положение края оптического поглощения, оптическая нелинейность, проводимость и др.), является *эффективная длина сопряжения* (ДС). С точки зрения оптических свойств СП эта величина соответствует длине идентичного ему идеального олигомера (см. п. 1.1).

ДС полимера ограничена вследствие наличия дефектов сопряженной цепи. Эти дефекты могут быть обусловлены различными причинами: химические дефекты, фиксированные конформационные дефекты (как правило связанные с торсионными деформациями цепи), тепловые дефекты.

Хорошо известно, что ДС, а значит и спектры поглощения и КР СП, очень чувствительны к температуре [31]. Это связано с тем, что тепловое движение молекул может существенно изменять преимущественно плоскую конформацию полимерных цепей, что приводит к ограничению масштаба делокализации  $\pi$ -электронов.

#### **1.3.1. Эффективная длина сопряжения PPV**

Проводился ряд численных и экспериментальных исследований спектров поглощения СП типа PPV [31, 51, 67].

В работе Р. Чанга и др. [51] было проведено численное моделирование спектров поглощения на основе выражения для уровней энергии сопряженной системы с  $N$  элементами (экситонная модель):

$$E = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi l}{N+1}\right), \quad (4)$$

где  $l = 1, 2, \dots, N$ ,  $E_0$  – энергия возбужденного состояния каждого мономера в отдельности,  $\beta$  – определяется взаимодействием между двумя соседними мономерами.

Для моделирования  $E_0$  бралось фиксированным. Также рассматривался колебательный вклад в спектры. Были выбраны следующие колебательные моды: 1400(1550), 700(700) и 200(200)  $\text{cm}^{-1}$  для основного (возбужденного) состояния. В результате моделирования были получены спектры поглощения олигомеров PPV с длиной  $N$  от 2 до 9 (см. Рис. 14).

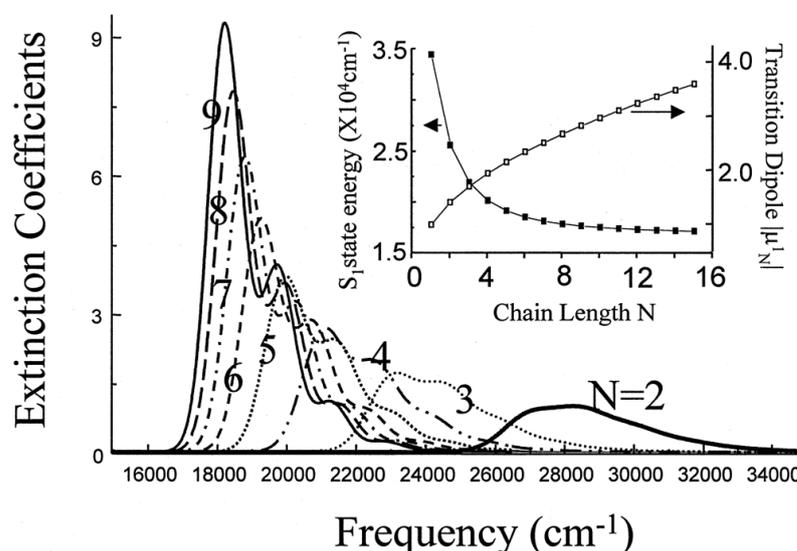


Рис. 14 Результаты численного моделирования спектров поглощения олигомеров PPV [51].

Й. Ю и др. [67] исследовали зависимость спектров поглощения PPV от температуры и использовали метод молекулярных орбиталей для анализа результатов. При охлаждении они обнаружили проявление колебательной структуры спектров. Были обнаружены сдвиги края поглощения на 50 мэВ от 10 до 300 К. Был сделан вывод, что сдвиг с увеличением температуры не может быть связан с заселением более высоких электронных уровней, потому что энергия 300 К соответствует лишь 208  $\text{cm}^{-1}$ . Для объяснения сдвига была предложена зависимость распределения по длинам сопряжения

от температуры. Само распределение эмпирически было взято гауссовым. В работе [68] проведено исследование, показывающее, что у PPV есть низкоэнергетические колебательные моды, заселение которых может приводить к торсионному движению, нарушающему конформационное состояние.

Оливера и др. [31] проводили эксперименты как по поглощению, так и по КР симметрично замещенного аналога СП МЕН-PPV – ВЕН-PPV (см. Рис. 15). Была обнаружена температурная зависимость энергии бесфононного перехода (сдвиг составил  $\sim 0.1$  эВ). Авторы связали ее с изменением эффективной длины сопряжения, используя феноменологическую модель. Также был обнаружен температурный сдвиг некоторых полос КР в сторону уменьшения энергии с понижением температуры (см. Рис. 15-2). Было сделано предположение, что уменьшение температуры уменьшает силовые константы взаимодействия и, соответственно, уменьшает частоты переходов.

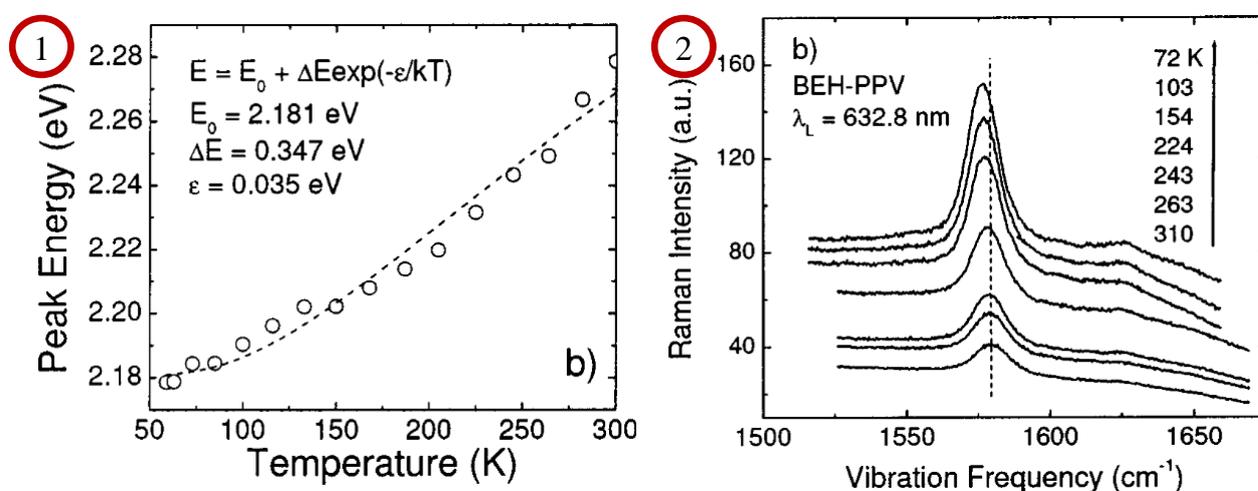


Рис. 15. Экспериментальные результаты исследования температурных зависимостей СП ВЕН-PPV: 1 – энергии бесфононного пика поглощения (экспериментальные точки и теоретическая зависимость); 2 – спектров КР [31].

### 1.3.2. Модели описания конформационного состояния СП

Из сравнения оптического поглощения полимеров и олигомеров полагают, что ДС полимеров класса PPV составляет 7-10 мономерных звеньев [55, 69, 70]. Считается, что основная причина ограничения ДС таких

полимеров – *торсионные деформации* полимерной цепи [71]. Кручение сопряженной цепи вокруг её оси приводит к тому, что соседние  $\pi$ -орбитали перекрываются слабее (см. Рис. 2). При этом, как правило, если не принимаются специальные меры (как, например, в случае полирилена или полиацена – Рис. 5 а и б), жесткость полимера по отношению к скручиванию невелика, по сравнению с деформациями другого типа (изгиб, растяжение), которые также могут привести к «разрыву» сопряжения. Торсионная жесткость является характерной особенностью СП, возникающей вследствие перекрытия орбиталей соседних  $\pi$ -электронов, тогда как несопряженные цепи такой жесткостью не обладают. Так как это перекрытие невелико в сравнении с перекрытием  $\sigma$ -электронов, то и жесткость значительно меньше чем жесткость по отношению к деформациям растяжения-сжатия[72].

Для описания конформации сопряженного полимера рассмотрим мономерное звено полимерной цепи и предположим, что относительное положение атомов внутри этого звена фиксировано. Следовательно, пространственное положение всего мономера можно описать положением центра масс и одним вектором, описывающим ориентацию. В случае МЕН-PPV за этот вектор удобно принять нормаль к плоскости бензольного кольца  $\vec{\sigma}_n$  (Рис. 16).

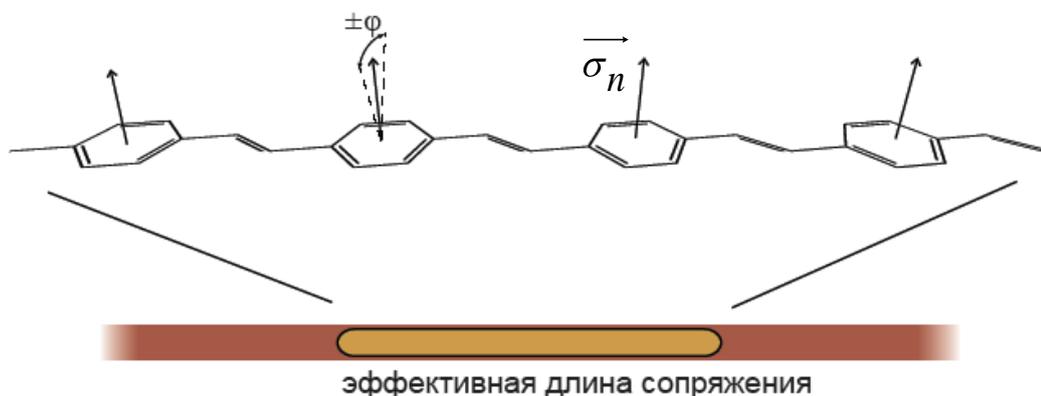


Рис. 16 Описание торсионных деформаций цепи полимера;  $\varphi$  - угол между нормальными  $\vec{\sigma}_n$  и  $\vec{\sigma}_{n+1}$  соответственно.

Для объяснения ограничения  $\pi$ -сопряжения в результате торсионных деформаций предложено два подхода: модель точечных дефектов [41] и модель нарушения конформации [72]. В первом случае предполагается, что относительно плоские сегменты цепи разделены сильными деформациями (Рис. 17-1). Во второй модели ДС ограничена вследствие слабой разупорядоченности между соседними элементами сопряженной цепи (Рис. 17-2). Из квантовой теории известно, что волновая функция электрона всегда будет пространственно локализована, если потенциал, в котором находится электрон, не является идеальной периодической функцией: даже наличие слабых торсионных деформаций приведет к ограничению ДС.

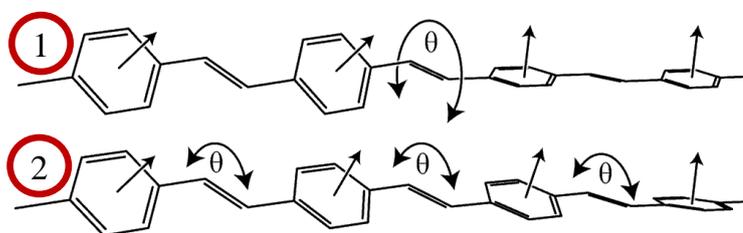


Рис. 17. Модели точечных дефектов (1) и нарушения конформации (2);  $\theta$  – торсионные углы.

### 1.3.3. Модель точечных дефектов

Предположим, что в цепи существуют тепловые дефекты, полностью нарушающие перекрытие между  $\pi$ -облаками соседних атомов углерода. В теории такие дефекты обычно представляются как торсионные деформации на угол, превышающий критический  $\theta_{cr}$ .

Был проведен ряд теоретических исследований в рамках данной модели [49, 51]. В работе [49] исследовался нанополиацетилен (высоко упорядоченная форма полиацетилена). Было получено экспоненциальное распределение по длинам сопряжения. Экспериментально полученные спектры успешно аппроксимировались с использованием данного распределения в длинноволновой области (см. Рис. 18). Рассматриваемые образцы содержали  $\sim 35\%$  *цис* изомера, поэтому при моделировании

принималась во внимание только часть спектра поглощения до 1.85 эВ, отвечающая за поглощение света *транс* изомером.

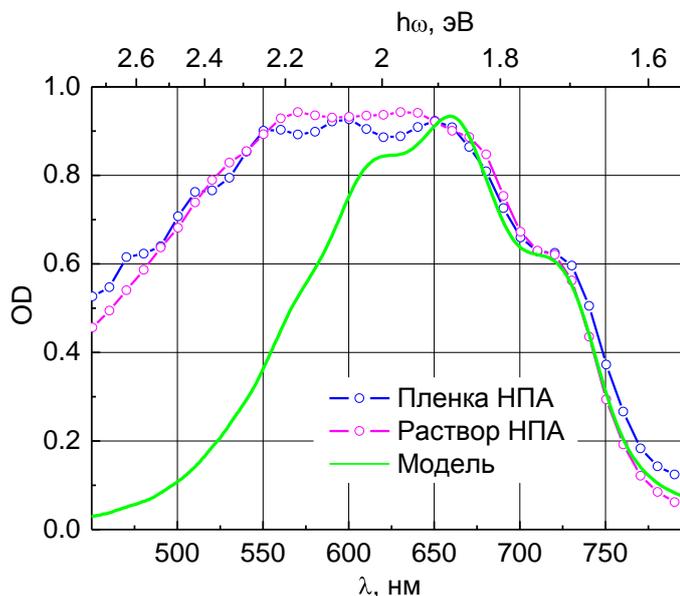


Рис. 18. Экспериментальный и расчетный спектр поглощения нанополиацетилена [49].

Преимущество модели точечных дефектов очевидно: с использованием этой модели можно легко построить функцию распределения по длинам сопряжения [49]. Однако в модели нарушения конформации это понятие становится неопределенным. При этом экспериментальные результаты по поглощению и фотолюминесценции указывают на то, что эта модель лучше описывает спектр поглощения полимеров класса PPV [51].

Из квантово-механических расчетов для молекул, имеющих схожую с PPV структуру, Лост и Бреда [70] получили разброс углов между нормальными к плоскостям бензольных колец соседних сегментов полимерной цепи  $\varphi \approx 15-20^\circ$  (среднеквадратичное отклонение) при комнатной температуре, что говорит об относительно малом диапазоне изменения торсионных углов. Из этого следует, что критическое нарушение сопряжения, вызванное сильной торсионной деформацией, в случае полимеров класса PPV – маловероятно, что является доводом в пользу использования модели торсионных деформаций.

### 1.3.4. Модель нарушения конформационного состояния

Согласно модели нарушения конформации полимерной цепи, развитой Росси [72], волновая функция  $\pi$ -электрона не может простирается до бесконечности по причине затухания корреляции торсионных углов вдоль цепи. Рассматривая  $M$ -сегментный полимер, имеющий  $M-1$  независимый торсионный угол, можно записать эффективный потенциал  $V = \sum_{i=1}^{M-1} V(\varphi_i)$ , где  $\varphi_i$  – угол между  $i$  и  $i+1$  сегментами (см. Рис. 16),  $V(\varphi)$  – торсионный возвращающий потенциал.  $V(\varphi)$  можно взять в первом приближении в виде обычного квадратичного потенциала, имеющего минимум, когда нормали к плоскостям всех элементов полимерной цепи параллельны друг другу [72].

В качестве причины уменьшения интеграла перекрытия электронных плотностей  $\pi$ -электронов соседних атомов и, следовательно, нарушения сопряжения вдоль цепи полимера, рассматривается тепловое движение атомов в молекуле, которое вызывает торсионные деформации цепи [72].

Рассмотрим модель более подробно. Будем считать, что потенциал сил, действующих на мономерное звено полимера, зависит от углов между нормальными  $\vec{\sigma}_n$  соседних звеньев. В модели считается, что корреляции между направлениями нормалей спадают экспоненциально с расстоянием  $L$ :

$$\langle \vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\sigma}_L \rangle \sim e^{-L/\lambda_\sigma}, \quad (5)$$

где  $\lambda_\sigma$  - длина корреляции.

В рамках данной модели Росси предложил ввести *конформационную длину сопряжения*  $\lambda_c$  через корреляционную функцию  $P(L)$ :

$$P(L) = \left\langle \vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\sigma}_L^2 \right\rangle - \left\langle \vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\sigma}_L^2 \right\rangle_0 \sim e^{-L/\lambda_c}, \quad (6)$$

где  $\left\langle \vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\sigma}_L^2 \right\rangle_0$  – это значение  $\left\langle \vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\sigma}_L^2 \right\rangle$  при условии, что движение молекул свободно (потенциал этого движения  $V=0$ ). Было показано, что

введенная таким образом величина  $\lambda_c$  при выполнении соотношения (5) совпадает с эмпирической эффективной длиной сопряжения, определяющей ширину оптической щели СП (см. формулу (1)) [72]:

$$E - E_0 = \frac{\Delta E}{\lambda_c}. \quad (7)$$

Для описания торсионного движения Росси предложил использовать потенциал вида [72]:

$$V(\phi) = -E_c \cos(2\phi) - E_s \cos(\phi), \quad (8)$$

где параметры  $E_c$  и  $E_s$  характеризуют эффективную глубину потенциальной ямы,  $\phi$  – угол вращения вокруг одинарной связи. Описанная теория может быть использована для получения зависимости ширины запрещенной зоны от температуры, однако для количественного анализа экспериментальных результатов, как будет показано в главе 4, необходимо рассматривать тепловые флуктуации как квантованные колебания цепи, что не было сделано Росси.

Оливера и др. [31] в свою очередь для аппроксимации экспериментальной зависимости ширины оптической щели от температуры использовали эмпирическую формулу:

$$\lambda_c(T) = \lambda_{c0} e^{\varepsilon/kT}, \quad (9)$$

где  $\lambda_{c0}$  – эффективная длина сопряжения при высоких температурах,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $\varepsilon$  – характерная энергия. Такая формула, однако, несет в себе существенный недостаток: из неё следует, что при нулевой температуре (и в отсутствие «вмороженных» дефектов) ДС стремится к бесконечности и  $\pi$ -электрон оказывается делокализованным на весь образец. Это противоречит общеизвестному явлению квантовой механики: нулевым колебаниям, которые существуют при нулевой температуре. С одной стороны, в контексте модели описывающей ширину оптической щели, неучет нулевых колебаний не критичен, т.к. вследствие альтернирования длин

двойной и одинарной связей, оптическая щель, не может обратиться в ноль даже при бесконечной длине сопряжения (см. формулу (1)). С другой стороны, в контексте других физических величин, которые зависят от ДС, такой эффект может привести к неверному описанию экспериментальных результатов.

## **Глава 2. Методика и техника спектроскопии**

### **2.1. Диодный лазер с внешним резонатором для спектроскопии КР**

Во множестве задач диодные лазеры по ряду причин заняли первое место среди источников возбуждения КР. Они могут обеспечить высокую мощность излучения, необходимую для измерения спонтанного КР, характеризующегося крайне низкой эффективностью и при этом потребляют мало энергии, компактны и просты в использовании. Одномодовые лазерные диоды могут обеспечить превосходное качество пучка, необходимое для достижения высокого пространственного разрешения в микроскопии. Повсюду использованные ранее в спектроскопии КР газовые лазеры уже не могут соперничать с преимуществами диодных. Узкий спектр излучения, присущий газовым лазерам, который необходим для достижения высокого спектрального разрешения спектра КР, реализуется в диодных лазерах с распределенной обратной связью или диодных лазерах с внешним резонатором (ДЛВР). Современная технология позволила создать лазерные диоды, работающие в диапазоне 375 – 475 нм, который используется в спектроскопии КР нелюминесцирующих материалов. Кроме того, срок службы лазерных диодов превосходит 10000 часов, что значительно больше типичного газового лазера.

ДЛВР применяются в задачах спектроскопии, когда требуется перестраиваемый лазерный источник средней (1-100 мВт) мощности с узкой (от ГГц до кГц) линией излучения. Принцип его действия основан на использовании спектрально-селективной оптической обратной связи. Существуют коммерческие системы, работающие с длинами волн в диапазоне 390–430, 633–2000 нм, покрывающем диапазоны длин волн производимых полупроводниковых лазеров [73, 74].

### 2.1.1. Полупроводниковые лазеры

На сегодняшний день наиболее распространены полупроводниковые лазеры на квантово-размерных структурах с использованием следующих материалов[75]:

Материал: Активная среда/оболочка/подложка	Длина волны излучения, мкм
AlGaAs/AlGaAs/GaAs	0.7-0.9
GaInPAs/InP/InP	1.2-1.6
GaInP/AlGaInP/GaAs	0.63-0.69
GaInN/AlGaN/sapphire	0.38-0.45

Табл. 2. Основные материалы для полупроводниковых лазеров [75].

Лазерные диоды обычно разделяют на одномодовые и многомодовые. Под одномодовым подразумевают то, что его выходное излучение имеет одномодовое поперечное распределение в плоскости р–п перехода. Такие лазеры часто имеют пассивную волноводную структуру также и в направлении, параллельном плоскости р-п перехода. Иногда имеется в виду, что лазер при определенных значениях силы тока накачки и температуры работает на одной продольной моде. Многомодовые лазеры имеют более одного канала генерации в направлении области излучения. Такие каналы в современных лазерах разделяют активной волноводной структурой создаваемой пространственной модуляцией тока накачки. Многомодовые (или многополосковые) лазеры за счет больших размеров могут иметь существенно бóльшую мощность.

Все из перечисленных типов лазеров работают при комнатной температуре. Выпускаются лазеры с выходной мощностью в диапазоне от долей милливатта до десятков ватт (лазеры с многополосковой конструкцией). Одномодовые лазеры имеют мощность до ~100 мВт [74]. Многие серийные коммерческие лазеры имеют просветляющее покрытие на выходной грани кристалла. В зависимости от параметров активной среды в конкретных серийных лазерах подбирается наиболее эффективное просветление. Это важно при использовании внешнего резонатора.

### **2.1.2. Методы перестройки и сужения спектров выходного излучения**

Длина волны излучения диодного лазера определяется как свойствами активной среды (в частности шириной запрещенной зоны полупроводникового материала), так и свойствами резонатора. Она зависит от температуры перехода и плотности инжекционного тока.

Одной из особенностей диодных лазеров является их высокая чувствительность к внешней оптической обратной связи [76]. Это может оказаться и достоинством и недостатком. Чувствительность обусловлена тем, что: во-первых, линия усиления как функция длины волны имеет широкое плато, во-вторых, добротность резонатора достаточно низка [77].

Существующие методы сужения линии излучения и перестройки частоты диодных лазеров основаны на использовании оптической или электронной обратной связи.

Оптические методы основаны на возврате обратно в лазер части мощности излучения. Такие системы следует рассматривать как лазеры со сложными резонаторами, где итоговая резонаторная структура, в которую помещена полупроводниковая активная среда, образуется сочетанием граней диода и внешних элементов [78]. На практике используют как простую оптическую связь (от зеркала), так и спектрально-селективную.

### **2.1.3. Диодный лазер с внешним резонатором**

Метод, так называемого, "лазера с внешним резонатором" основан на использовании спектрально-селективной оптической обратной связи. Используются просветляющие покрытия на кристалле диодного лазера и внешние элементы для формирования резонатора. В качестве частотно-селективных элементов чаще всего применяют дифракционные решетки.

### **Влияние оптической обратной связи на режимы работы лазера**

На рис. 19 изображена диаграмма, схематически показывающая действие обратной связи на лазер. Захват моды происходит в результате того, что

излучение на частоте этой моды возвращается в резонатор, повышая добротность резонатора для выбранной длины волны. Даже если не использовать спектрально селективного элемента (случай простой оптической связи), можно значительно улучшить условия генерации на одной или малом числе продольных мод за счет совпадения моды внешнего резонатора с модой основного резонатора лазера. При этом на одной моде затухание излучения в резонаторе за проход будет ниже, чем на других.

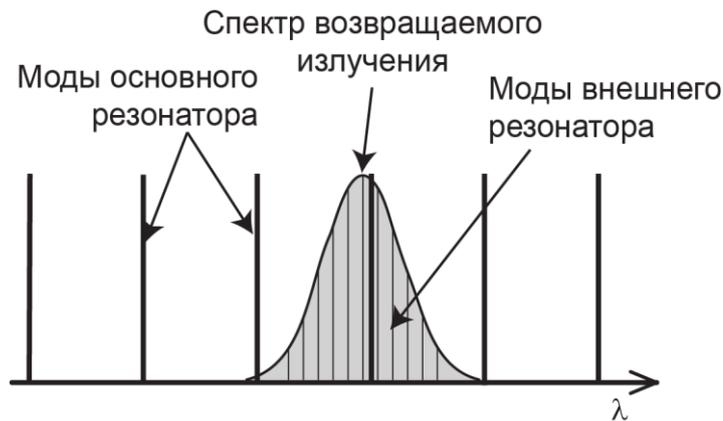


Рис. 19. Иллюстрация характерных спектров для диодного лазера с внешним резонатором.

Как видно из диаграммы, эффективный захват одной моды произойдет лишь тогда, когда спектральная ширина излучения, возвращаемого в лазер, будет достаточно малой. Эта ширина определяется дисперсией оптической системы. Видно, что при перестройке системы по частоте будет происходить переключение с моды на моду.

В поведении полупроводникового лазера с оптической обратной связью может проявляться ряд динамических нестабильностей, включая динамический хаос. Это может привести к ухудшению его характеристик, например, к уширению его спектральной линии [79].

В зависимости от силы и параметров обратной связи лазер может работать в одном из нескольких режимов. Потери за проход в резонаторе на длине волны одной из его мод характеризуются временем жизни этой моды.

Соотношение времен жизни различных мод лазера является основным параметром, определяющим его поведение [80]. В приведенной теоретической работе показано, что в случае простой оптической обратной связи при достаточной ее силе удастся заставить лазер работать на одной продольной моде. Спектральная ширина излучения на этой моде в этом случае уменьшается. С другой стороны, при определенной силе обратной связи лазер может находиться в хаотическом режиме (при этом спектр сильно уширяется), либо он может работать стабильно на нескольких продольных модах.

Существуют различные схемы внешних резонаторов. Наиболее распространенные и простые схемы – схема Литтрова и схема Литтмана-Меткалфа.

### Схема Литтрова

Такая схема является наиболее простой. Использование минимального количества оптических элементов позволяет получить большую выходную мощность. Дифракционная решетка расположена так, что излучение, отраженное в первый порядок дифракции заводится обратно в лазерный диод, а прямое отражение от решетки формирует выходной пучок (см. рис. 20). Таким образом, при повороте решетки изменяется центральная частота излучения системы [81].

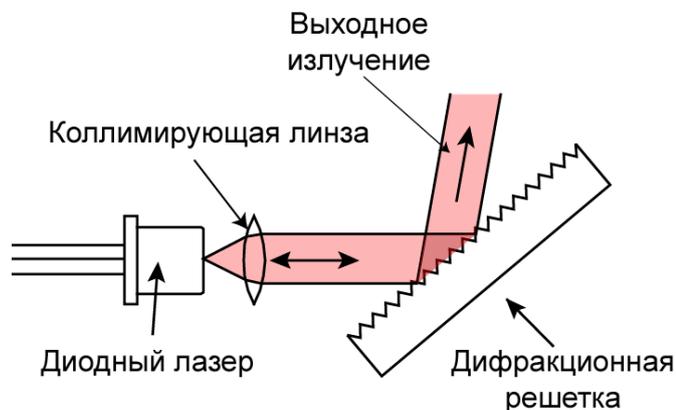


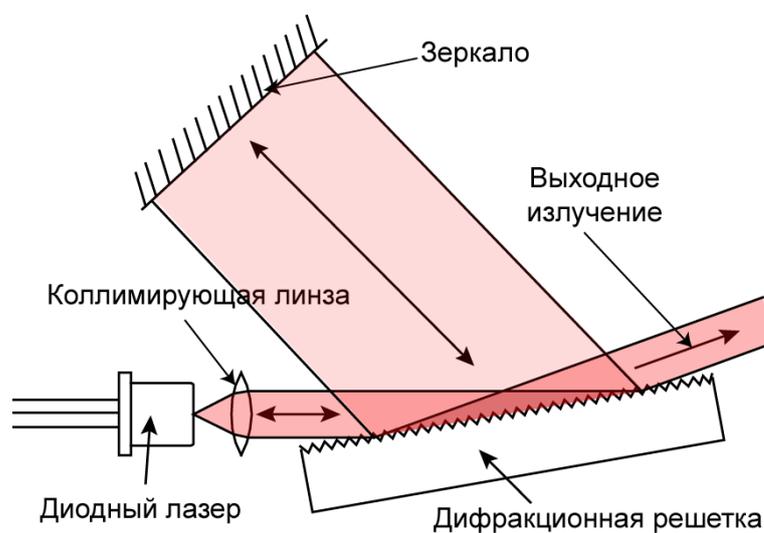
Рис. 20. ДЛВР по схеме Литтрова

С целью получения максимальной выходной мощности используют дифракционную решетку с низкой эффективностью дифракции, находя компромисс между выходной мощностью и силой оптической обратной связи. Основным недостатком такой схемы является то, что при перестройке изменяется угол выходного излучения. Хотя можно построить такую конфигурацию, в которой этот эффект будет минимизирован [82].

Также необходимо заметить, что лазерное излучение должно быть достаточно хорошо коллимировано. На практике для достижения этого необходимо поместить линзу вдоль оптической оси с точностью до нескольких микрон [77].

### Схема Литтмана-Меткалфа

Дифракционная решетка в схеме Литтмана-Меткалфа расположена под углом скольжения по отношению к излучению лазера (см. рис. 21) [81]. Зеркало расположено перпендикулярно излучению, отраженному в первый порядок дифракции. В такой схеме частоту излучения можно регулировать поворотом зеркала.



Основное преимущество такой системы в том, что направление выходного излучения не зависит от выбранной длины волны. Угол же

дифракционной решетки можно выбрать с целью изменения силы оптической обратной связи и угловой дисперсии внешнего резонатора, не меняя самой решетки. Кроме того, угловая дисперсия системы решетка-зеркало-решетка может быть значительно больше, чем дисперсия резонатора по схеме Литтрова. Недостатком является то, что выходная мощность такой схемы меньше, чем у более простой схемы Литтрова при одинаковой силе обратной связи.

#### 2.1.4. Диодный лазер с внешним резонатором по схеме Литтмана-Меткалфа

В рамках данной работы была разработана и сконструирована компактная конструкция внешнего резонатора для диодного лазера по схеме Литтмана-Меткалфа (см. Рис. 22) [83]. Система рассчитана на установку диодных лазеров, работающих на длинах волн от 650 до 900 нм (без замены решетки) [84].

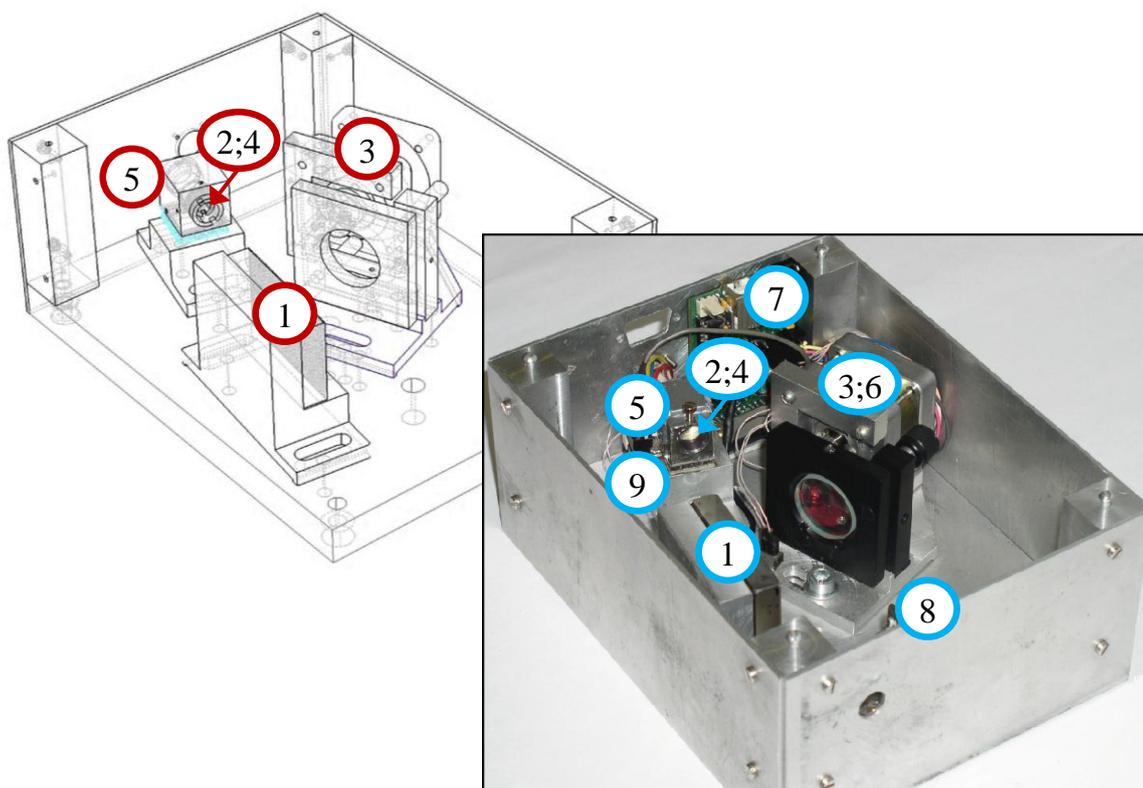


Рис. 22. Чертежи и фотография конструкции ДЛВР по схеме Литтмана-Меткалфа.

Внешний резонатор выполнен по схеме Литтмана-Меткалфа (Рис. 21). Плоскость поляризации излучения лазерного диода параллельна штрихам дифракционной решетки. При этом излучающая область лазерного диода вытянута по направлению, параллельному штрихам решетки. Такая конфигурация обеспечивает максимальную спектральную селективность внешнего резонатора. Перечислим основные элементы конструкции (см. Рис. 22):

- Дифракционная решетка 1800 штр/мм;
- Асферическая линза GELTECH 350240 с фокусным расстоянием 8 мм и числовой апертурой 0.5;
- Подвижный держатель для зеркала с шаговым приводом;
- Держатель для линзы с тонкой резьбой (с шагом 0.5 мм);
- Диодный лазер средней мощности с центральной длиной волны в диапазоне от 650 до 900 нм.

Вследствие того, что излучение лазерного диода обладает довольно существенным астигматизмом (около 5 мкм), линза настраивается так, что пучок коллимирован в плоскости максимальной расходимости.

### **Электронная система управления**

Для настройки параметров, снятия перестроечных кривых, контроля работы диодного лазера разработан оригинальный блок электронного управления и программное обеспечение.

Система автоматизации включает в себя (см. Рис. 22):

- Шаговый привод для изменения угла поворота зеркала с механическим шестереночным редуктором;
- Плату управления на основе микроконтроллера с АЦП и интерфейсом USB, микрошаговым контроллером ШД;
- Фотодиод с операционным усилителем для измерения мощности выходного излучения;

- Систему охлаждения и контроля температуры на основе элемента Пельтье и терморезистора.

Перестройка по длине волны осуществляется поворотом зеркала с помощью шагового привода, работающего в микрошаговом режиме. Перестройка осуществляется посредством поворота зеркала строго вокруг оси, параллельной штрихам дифракционной решетки. Шаг перестройки составляет около 0.001 нм при точности воспроизведения положения около 0.002 нм.

Температура и ток через диодный лазер задаются и контролируются блоком питания диодного лазера. Возможно местное и дистанционное управление ДЛВР с помощью оригинального программного обеспечения в среде Windows.

Разработанное программное обеспечение позволяет также получать графики зависимости мощности излучения лазера от положения зеркала (весь диапазон измерения ~10000 точек снимается за 40 с). Таким образом, откалиброванный лазер можно использовать без внешних элементов контроля его спектра и мощности.

### **Действие оптической обратной связи**

Тестовые эксперименты для схемы Литтмана-Меткалфа проводились с использованием одномодового коммерческого лазерного диода на материалах AlGaAs/AlGaAs/GaAs. Его технические характеристики следующие:

- Центральная длина волны – 825 нм;
- Рабочий ток – 102 мА;
- Рабочая мощность – 50 мВт;
- Рабочая температура – 25 °С;
- Расходимость –  $30^\circ \times 10^\circ$  (полный угол по половине интенсивности);
- Излучающая область – 1 мкм × 50 мкм.

В схеме Литтмана-Меткалфа имеется возможность регулировки отношения мощности выходного излучения к мощности возвращенного. Его можно регулировать, изменяя угол падения пучка на решетку или вращая лазер, тем самым, изменяя плоскость поляризации излучения. Кроме того, от угла падения зависит и дисперсия системы. Уменьшая угол падения на решетку можно добиться большой мощности, но в этом случае появляются сложности с юстировкой, а также уменьшается диапазон перестройки.

Спектр диодного лазера с внешним резонатором исследовался при помощи спектрометра MSDD1000 фирмы Solar TII (см. рис. 23). На выходе спектрометра установлена ПЗС линейка (длина ячейки около 8 мкм). Входная щель составляла 5 мкм.

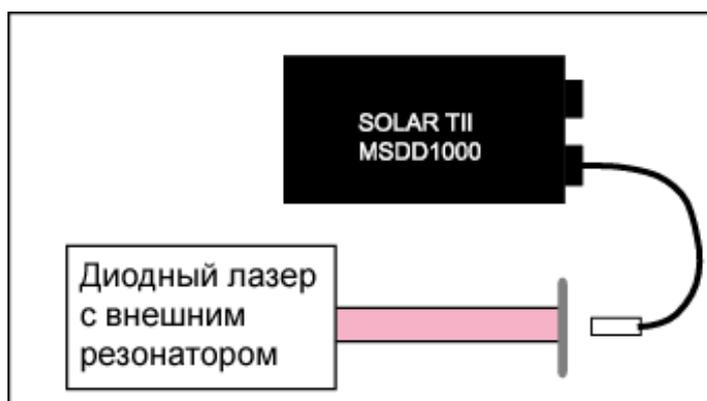


Рис. 23. Схема экспериментальной установки для измерения спектра ДЛВР

На рис. 24а приведены спектры излучения ДЛВР в зависимости от силы обратной связи. На рис. 24б изображена основная линия для сравнительной интенсивности. Сила обратной связи варьируется поворотом зеркала по оси перпендикулярной штрихам решетки. Спектры измерялись в области около центра кривой усиления лазерного диода. Как видно из рис. 24 б, ширина спектра излучения ДЛВР меньше 0.05 нм.

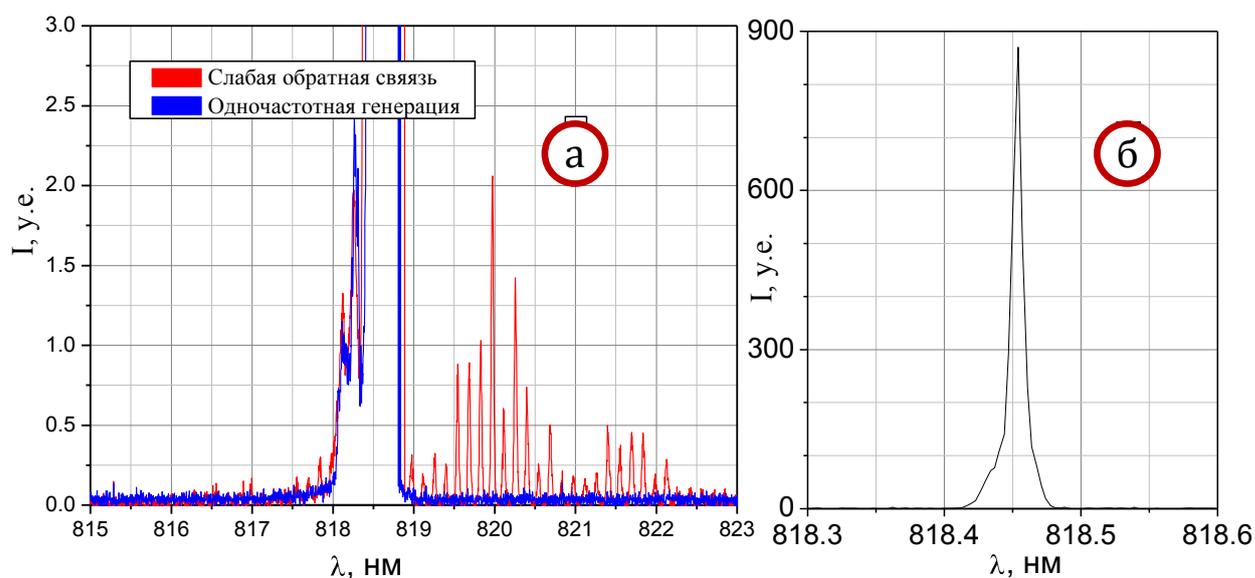


Рис. 24. Спектр выходного излучения ДЛВР по схеме Литтмана-Меткалфа для двух положений зеркала (а); форма линии излучения ДЛВР (б).

Диодный лазер в режиме свободной генерации всегда имеет пьедестал из большого числа продольных мод вблизи центра спектра его излучения. При введении оптической обратной связи удается заметным образом подавить этот пьедестал (см. рис. 24 а).

В режиме работы лазера, при котором он работает на длине волны, заданной внешним резонатором, понижается порог генерации за счет того, что потери световой энергии за проход на выбранной длине волны в сложном резонаторе ниже, чем потери в основном резонаторе в нормальном режиме работы. На Рис. 25 показана зависимость мощности выходного излучения от силы тока накачки для различных режимов работы. Таким образом, существует возможность контролировать режим работы лазера вместе с мощностью выходного излучения.

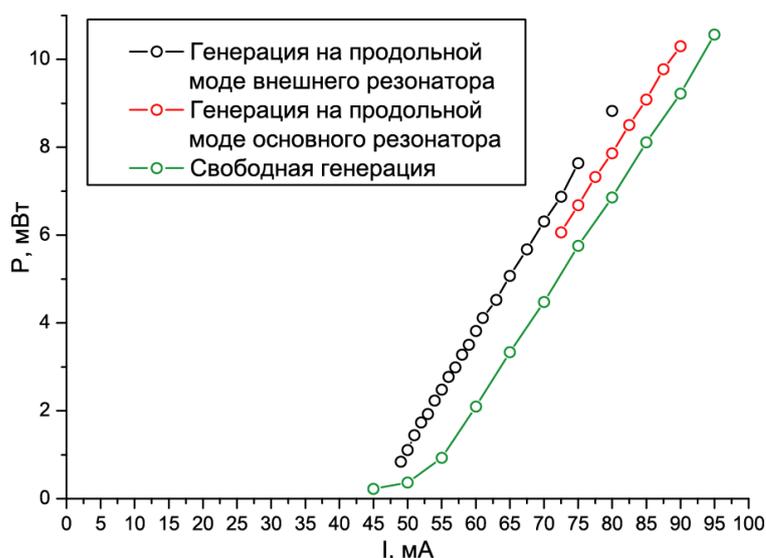


Рис. 25. Зависимость мощности излучения диодного лазера с внешним резонатором от силы тока лазерного диода. На графике приведены зависимости для трех различных режимов работы лазера (см. рис. 26)

Было замечено, что в зависимости от условий работы лазера, таких как фокусировка, влияющая на эффективность обратной связи, юстировка зеркала, поворот зеркала, сила тока лазерного диода, лазер может работать в разных режимах. На рис. 26 показана зависимость мощности излучения от поворота зеркала. В режиме “3” лазер работает в режиме, близком к свободной генерации, за счет того, что длина волны излучения, возвращаемого в лазер, не совпадает с продольной модой основного резонатора, и потери за проход в сложном резонаторе для таких длин волн превышают потери при свободной генерации. В режимах “2” и “1” лазер работает на длине волны близкой к длине волны внешнего резонатора, тем не менее, они сильно отличаются выходной мощностью, а так же стабильностью выходной мощности. Предполагается, что в режиме “2” излучение лазера содержит несколько продольных мод внешнего резонатора, близких по интенсивности, а в режиме “1” лазер стремится работать на одной продольной моде внешнего резонатора.

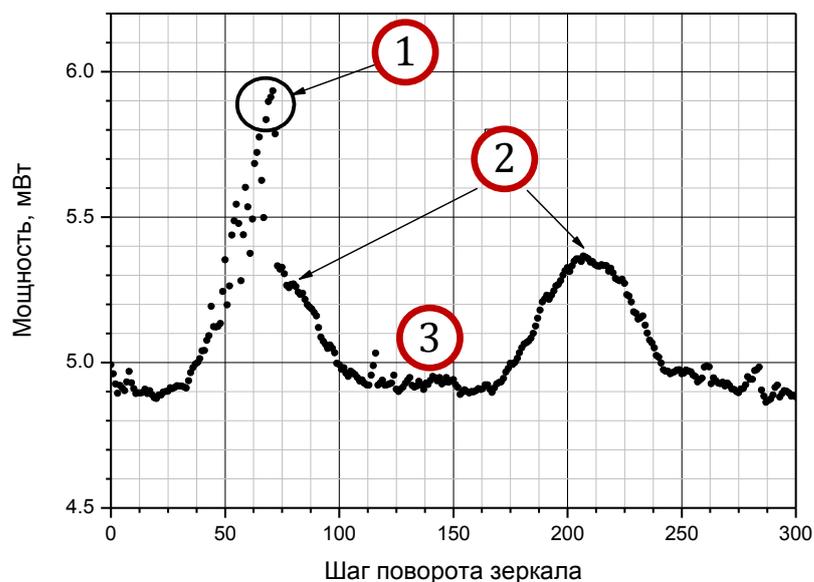


Рис. 26. Зависимость мощности излучения от поворота зеркала. Шаг поворота зеркала в расчете на дисперсию внешнего резонатора составляет около 0.001 нм

### Диапазон перестройки

На рис. 27 приведена зависимость мощности выходного излучения от положения зеркала. По оси x отложена длина волны излучения лазера в режиме одночастотной генерации для соответствующего положения зеркала. Четко видно изменение режима генерации и перестройка по модам основного резонатора. При определенных условиях становятся заметны продольные моды внешнего спектрально-селективного резонатора (расстояние между ними по порядку близко к минимальному шагу поворота зеркала при перестройке).

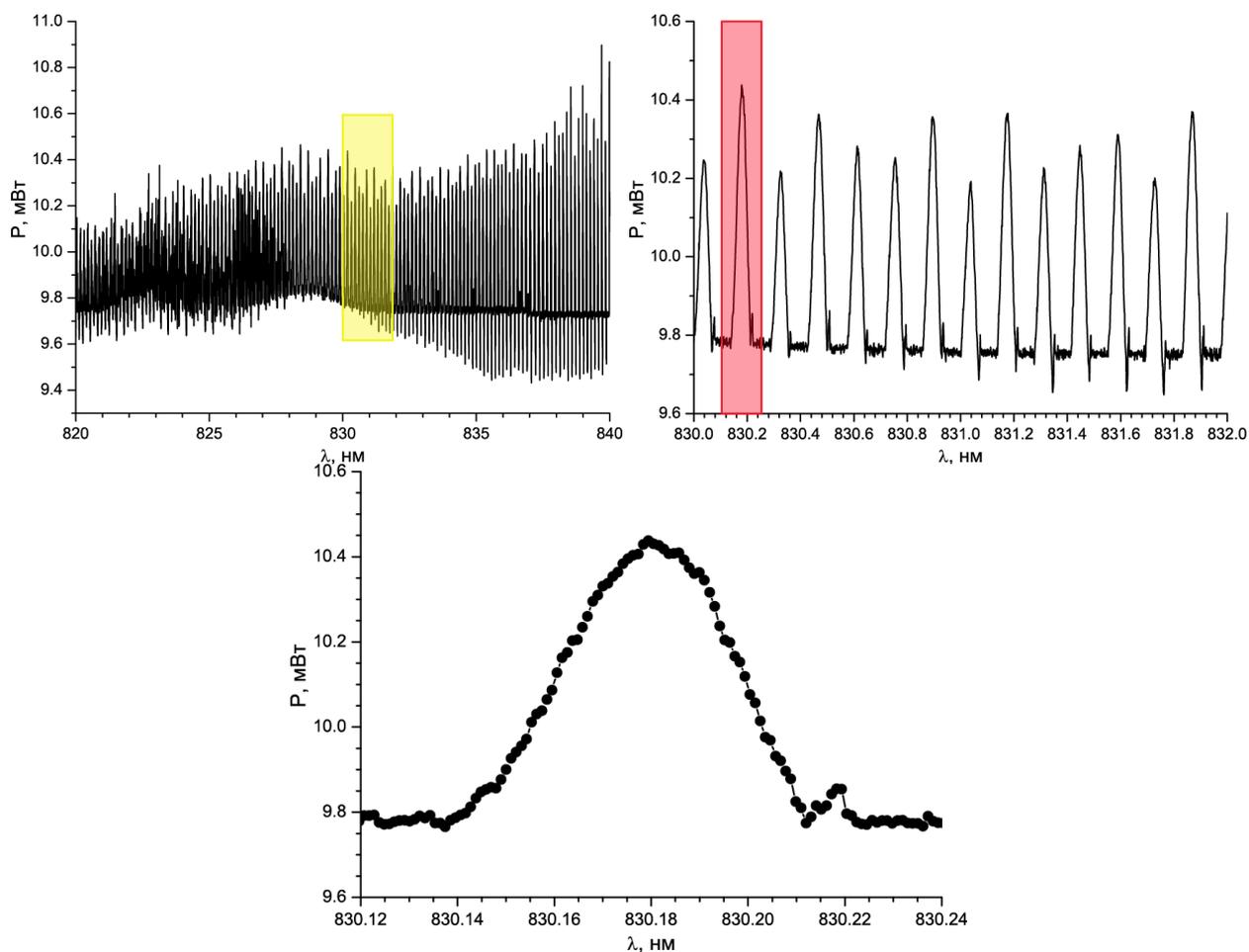


Рис. 27. Зависимость оптической мощности лазера от положения зеркала. По оси  $x$  отложена длина волны излучения лазера в режиме одночастотной генерации для соответствующего положения зеркала.

На рис. 28 приведена зависимость выходной мощности лазера при перестройке по длине волны. График приведен для трех значений силы тока накачки. Максимальный ток соответствует максимальной рабочей мощности лазерного диода. Лазер эффективно работает на одной продольной моде основного резонатора в диапазоне 40 нм около центра линии усиления. При этом мощность выходного излучения не сильно зависит от длины волны при перестройке.

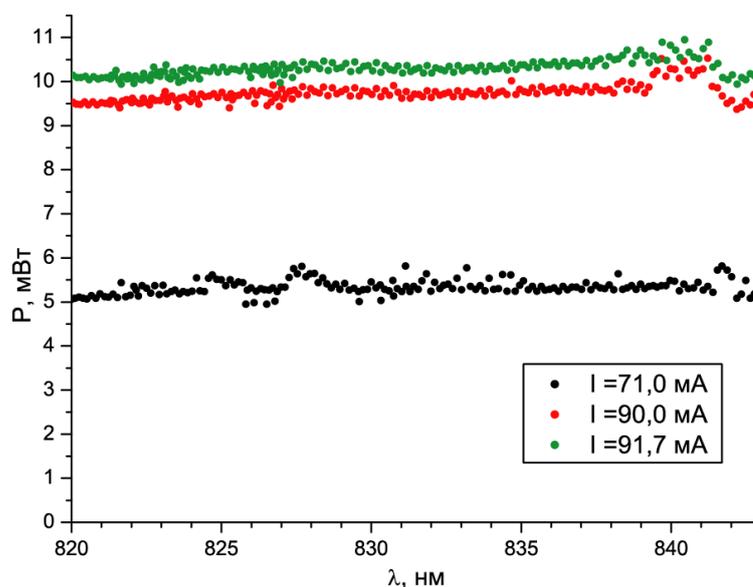


Рис. 28. Зависимость мощности от длины волны выходного излучения

В рамках работы разработан перестраиваемый диодный лазер с внешним резонатором на основе одномодового лазерного диода на материалах AlGaAs/AlGaAs/GaAs по схеме Литмана-Меткалфа. Характеристики лазера: центральная длина волны 825 нм, диапазон перестройки: 820–840 нм, выходная мощность не менее 10 мВт, ширина линии излучения менее 0.05 нм. Для настройки параметров и контроля работы диодного лазера разработан оригинальный блок электронного управления [83].

Внешний резонатор, построенный по схеме Литмана-Меткалфа, позволяет сузить спектр излучения одномодового лазерного диода, а также управлять центральной длиной волны его излучения. ДЛВР, построенный по такой схеме, может применяться в ряде физических задач, в том числе, в качестве источника возбуждения КР. Основные преимущества схемы в том, что направление выходного излучения не зависит от его длины волны при перестройке, а спектральную селективность внешнего резонатора можно настраивать поворотом дифракционной решетки. Однако мощности одномодового лазерного диода может оказаться недостаточно. Эффективность воздействия внешнего резонатора на поведение диодного лазера сильно зависит от коэффициента отражения выходной грани полупроводникового кристалла. Ситуация ухудшается для многомодового

лазера из-за сложной структуры излучения, что ограничивает возможность применения такого резонатора с многомодовым лазерным диодом.

### **2.1.5. Флуктуации параметров излучения диодного лазера с внешним резонатором**

Одной из проблем, возникающих вследствие внешней оптической обратной связи, является увеличение уровня шумов [85, 86]. Во-первых, под действием обратной связи меняется спектр шумов, присущих самому лазеру (квантовых шумов) [87]. Во-вторых, нарастают шумы во всей низкочастотной области (меньше нескольких сот мегагерц). Вторая составляющая связана с переключениями продольных мод полупроводникового лазера [79, 86]. Увеличение шума в этом случае происходит из-за развития неустойчивости, обусловленной внешней обратной связью. В переключениях мод следует различать переключения мод собственного резонатора и переключения мод внешнего резонатора. На практике переключения между модами собственного резонатора сравнительно легко подавляются.

Флуктуации мощности излучения лазерного источника могут привести к уменьшению точности экспериментальных данных. Например, в экспериментах, построенных по схеме “возбуждение-зондирование”, полезный сигнал, обычно, выделяется с помощью техники синхронного детектирования. Чувствительность методики определяется шумами в канале зондирования. Технические шумы “ $1/f$ ” обычно лежат в диапазоне до 1 кГц. Техника синхронного детектирования при использовании механических модуляторов позволяет работать в чрезвычайно узком (менее 0.01 Гц) диапазоне частот в окрестности выбранной частоты модуляции, которая может находиться в диапазоне  $10^1 - 10^4$  Гц.

Таким образом, применение диодного лазера с внешним резонатором в канале зондирования в экспериментах по модуляционной спектроскопии может быть более чем оправдано, если шумы лазера при введении внешнего

резонатора останутся на приемлемом уровне. В этом случае диодный лазер с внешним резонатором может стать перспективным источником излучения в экспериментах по модуляционной спектроскопии КР [75].

Исследование стабильности и низкочастотных шумов ДЛВР проводились для одномодового лазера с внешним резонатором построенным по схеме Литтмана-Меткалфа описанного в п. 2.1.4.

### Стабильность выходного излучения

Эксперименты, ориентированные на изучение стабильности диодного лазера с внешним резонатором, проводились с помощью встроенного в конструкцию и откалиброванного с применением измерителя мощности лазерного излучения ИМО-24 кремниевого фотодетектора.

На рис. 29 представлена зависимость мощности выходного излучения от времени в режиме одночастотной генерации. Видно, что амплитуда флуктуаций мощности много меньше, чем изменение мощности излучения при переходе между различными режимами работы (см. Рис. 25). Стандартное отклонение составило 0.3%, а максимальные флуктуации за время проведения эксперимента – 2%. Отсюда следует, что флуктуации длины волны излучения лазера много меньше расстояния между двумя продольными модами основного резонатора.

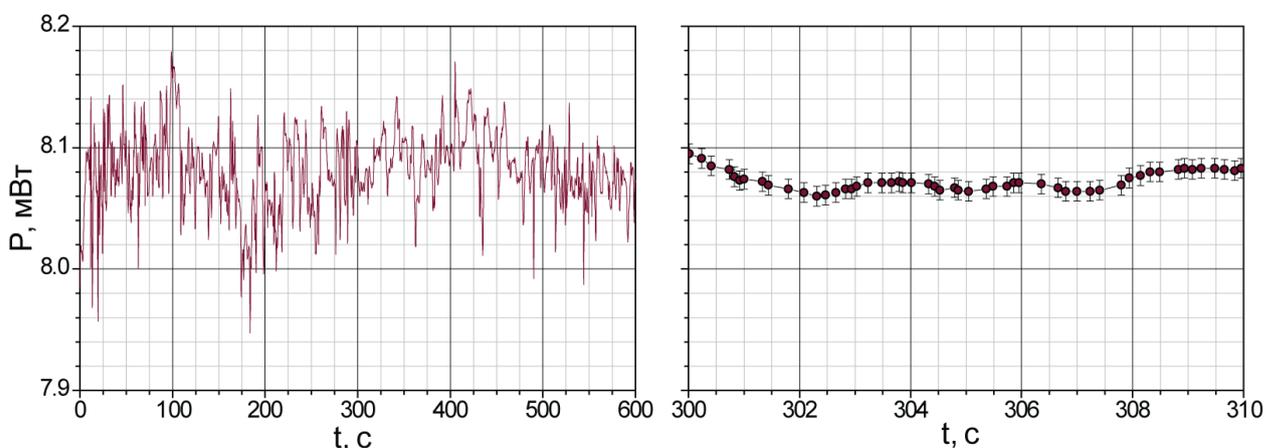


Рис. 29. Зависимость выходной мощности лазера в режиме одночастотной генерации от времени

Таким образом, видно, что при помощи описанной системы управления лазером можно контролировать стабильность мощности и длины волны выходного излучения.

### Низкочастотные шумы лазера

При измерении низкочастотных шумов лазера использовался синхронный детектор SR830 (Stanford Research Systems) и вычитающий кремниевый фотодетектор S4204 (Hamamatsu). На рис. 30 представлена экспериментальная установка, использованная при исследовании низкочастотных шумов диодного лазера с внешним резонатором [88]. Светофильтр использован для уменьшения оптического сигнала до уровня, при котором фотодетектор с усилителем работают в линейном режиме. Излучение затем фокусируется на фотодетектор. Для нормировки на мощность излучения использован суммарный канал фотодетектора и АЦП. Измерение спектральной плотности шума проводилось при помощи встроенного в синхронный детектор генератора звуковых частот. Были измерены шумы лазера в суммарном и разностном каналах фотодетектора.

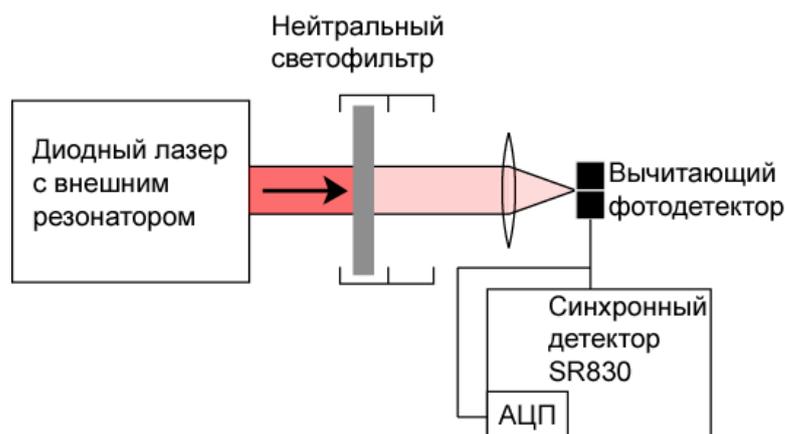


Рис. 30. Экспериментальная установка для измерения шумов

На рис. 31 представлено отношение шума интенсивности выходного излучения к общей интенсивности излучения. График приведен для двух различных режимов работы лазера. Видно, что в пределах точности эксперимента шумы не увеличиваются при использовании обратной связи.

На частотах до кГц кривая ведет себя как  $1/f$  и на  $1 \text{ кГц}$  не превосходит  $10^{-6} 1/\sqrt{\Gamma\text{ц}}$ . На графике отложено теоретическое значение уровня дробовых шумов, рассчитанное по формуле Шоттки:

$$\delta J = \sqrt{2e \cdot J}, J \sim I, \quad (10)$$

где  $J$  – сила тока фотодетектора. В условиях эксперимента мощность излучения, попадающего на фотодетектор  $I \approx 0.3 \text{ мВт}$ , ток фотодетектора  $J = 65.2 \text{ мкА}$  (при мощности излучения лазера  $12.2 \text{ мВт}$ ).

При условии, что фотодетектор находится в перетяжке выходного излучения, все излучение попадает в его апертуру и среднее значение разностного сигнала равно 0, значение  $\delta I/I$  разностного канала пропорционально отношению величины дрейфа пучка к его диаметру или расходимости луча лазерного диода.

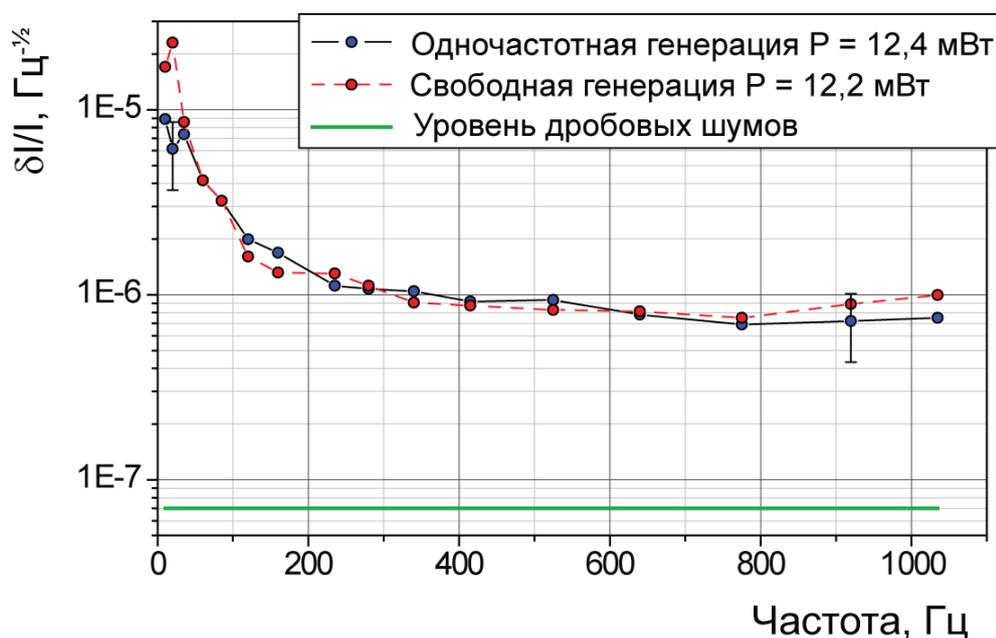


Рис. 31. Спектральная плотность мощности шума, нормированная на полную мощность излучения. P – мощность оптического излучения диодного лазера с внешним резонатором.

На рис. 32 представлен график отношения плотности шумов диаграммы направленности к мощности излучения лазера. Шум диаграммы направленности ведет себя аналогично шуму интенсивности.

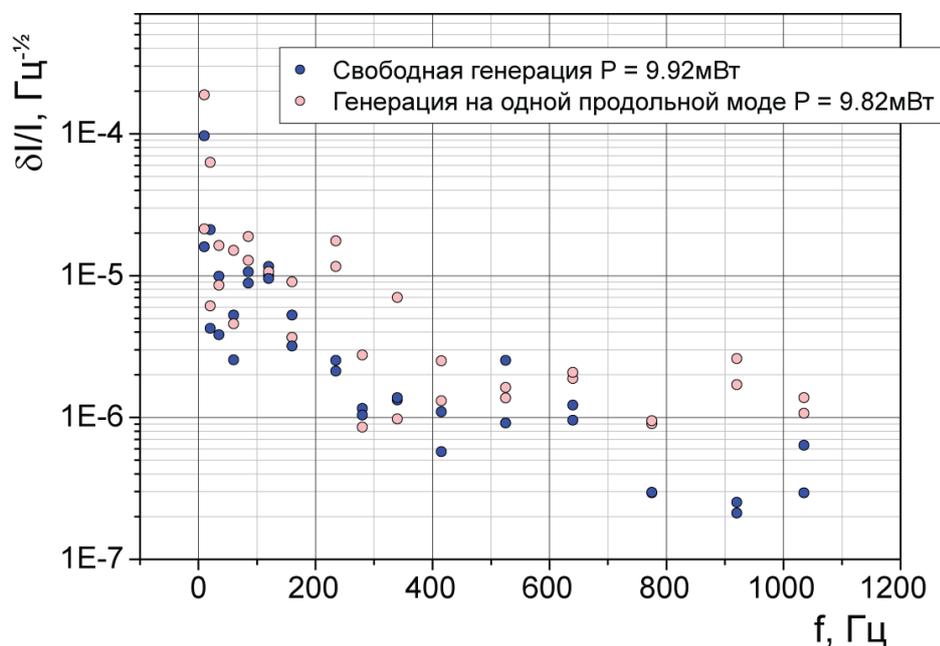


Рис. 32. Спектральная плотность шума диаграммы направленности излучения лазера, нормированная на полную мощность излучения P.

Для ДЛВР построенного по схеме Литтмана-Меткалфа измерен спектр низкочастотных шумов мощности и диаграммы направленности выходного излучения в диапазоне от 10 до 1000 Гц. Величина относительного шума составила  $10^{-6} 1/\sqrt{\text{Гц}}$ . Показано, при включении оптической обратной связи заметного увеличения шумов в исследованном диапазоне не происходит [83].

### 2.1.6. Диодный лазер с внешним резонатором по схеме Литтрова

Для разработки эффективной экспериментальной техники спектроскопии КР необходимо использовать лазерный источник излучения мощностью десятки милливатт. Однако при использовании одномодового лазерного диода с внешним резонатором выходная мощность ограничена. Для создания лазерного источника большей мощности в рамках данной работы был разработан ДЛВР на основе многомодового лазера.

В условиях описанной в п. 2.1.4 конструкции по схеме Литтмана-Меткалфа не удалось получить заметного сужения спектра генерации многомодового диодного лазера. Потери мощности излучения в схеме Литтрова меньше, чем в схеме Литтмана-Меткалфа за счет того что, во-первых, дифракционная решетка расположена под меньшим углом по отношению к выходному излучению лазерного диода, во-вторых, дифракция излучения происходит один раз за проход в резонаторе. В связи с этим был выбран внешний резонатор по схеме Литтрова.

### Расчет дисперсии внешнего резонатора

Рассмотрим схему, изображенную на рис. 20. Выберем лазер с длиной волны – 820 нм, и дифракционную решетку с 1800 штр/мм.

Запишем формулу дифракционной решетки:

$$m\lambda = d \sin \theta + \sin I, \quad (11)$$

где  $m$  – порядок дифракции,  $I$  – угол падения,  $\theta$  – угол дифракции,  $d$  – период решетки.

Для длины волны возвращенного в лазер излучения (считая излучение коллимированным) можно получить из формулы (11) выражение:

$$m\lambda = 2d \sin \theta, \quad (12)$$

где  $\theta$  – угол между направлением лазерного пучка и нормалью к решетке. Угол  $\theta$  для выбранного лазера будет равен  $47^\circ$ .

Считая, что угол  $I$  задан, найдем для угловой дисперсии  $\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}$  решетки:

$$m\Delta\lambda = m(\lambda_2 - \lambda_1) = d(\sin \theta_2 - \sin \theta_1 + \sin I - \sin I) \cong d \cos \theta_1 \cdot \Delta\theta;$$

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda} \cong \frac{m}{d \cos \theta}. \quad (13)$$

Отсюда для зависимости спектральной ширины от углового размера приемника получим:

$$\Delta\lambda \cong 1/2 \cdot \lambda \cdot \Delta\theta \cdot \operatorname{ctg} \theta. \quad (14)$$

Можно оценить спектральную ширину возвращенного в лазер излучения. Считая приемник для излучения протяженным с линейным размером  $d \approx 5$  мкм, легко получить  $\Delta\theta \cong d/f \approx 0.0006$ , где  $f \approx 8$  мм – фокусное расстояние линзы. Тогда из формулы (14)  $\Delta\lambda \approx 0.2$  нм. Аналогично из формулы (13) можно получить, что при повороте решетки на  $\Delta\theta$  изменение длины волны составит  $\Delta\lambda \cong \lambda \cdot \text{ctg}(\theta) \cdot \Delta\theta$ .

## Тестовые эксперименты

В рамках работы были произведены эксперименты с использованием коммерческого диодного лазера на материалах GaInP/AlGaInP/GaAs, работающего на длине волны 670 нм.

Технические характеристики использованного лазера IDL250M-670:

- Центральная длина волны: 670 нм
- Рабочий ток: 580 мА
- Рабочая мощность: 190 мВт
- Площадь излучения:  $100 \times 1$  мкм
- Рабочая температура: +10.. +30°C
- Расходимость:  $35^\circ \times 10^\circ$  (полный угол по половине интенсивности)

## Основные параметры лазера

Излучающая область лазерного диода образована сколом полупроводникового кристалла и представляет собой полосу шириной около 1 мкм и длиной от нескольких микрон (у одномодовых лазеров) до сотен микрон (у многомодовых). При использовании ДЛВР в качестве источника возбуждения КР излучение лазера обычно достаточно жестко фокусируется на образце, особенно в микроскопии КР. В таких условиях немаловажным является распределение интенсивности и спектра излучения лазера вдоль его протяженной излучающей области.

Для исследования спектральных и пространственных свойств излучения ДЛВР был проведен следующий эксперимент: на выход ДЛВР устанавливалась дифракционная решетка, после которой излучение попадало на ПЗС матрицу. При помощи ПЗС матрицы измерялось пространственное распределение интенсивности излучения вдоль протяженной излучающей области лазерного диода, а спектральное разложение дифракционной решетки позволяло измерять спектральный состав каждой точки области излучения. На рис. 33 приведена схема экспериментальной установки. Основные элементы экспериментальной установки:

1. Диодный лазер IDL250M-670;
2. Коллимирующая линза GELTECH 350240 с фокусным расстоянием 8мм, числовой апертурой 0.5;
3. Дифракционная решетка 1800 штр/мм. Элементы 1-3 расположены по схеме Литтрова (см. рис. 20);
4. Дифракционная решетка 1200 штр/мм, использована для разложения выходного излучения лазера в спектр;
5. Линза с фокусным расстоянием 20 см;
6. ПЗС – матрица и система нейтральных светофильтров для уменьшения мощности оптического излучения. Использовалась ПЗС – матрица BV-7105HP фирмы APPRO

Дифракционная решетка 3, образующая внешний резонатор, расположена так, что штрихи направлены почти перпендикулярно плоскости поляризации излучения лазерного диода, а значит, и перпендикулярно плоскости р-п перехода. В таком положении эффективность дифракции решетки максимальна, а это необходимо для получения достаточной эффективности оптической обратной связи. Дифракционная решетка 4 расположена так, что штрихи параллельны плоскости р-п перехода. Это необходимо для получения максимального спектрального разрешения, так

как область излучения, вытянутая в плоскости р-п перехода диодного лазера, имеет размер  $100 \times 1$  мкм.

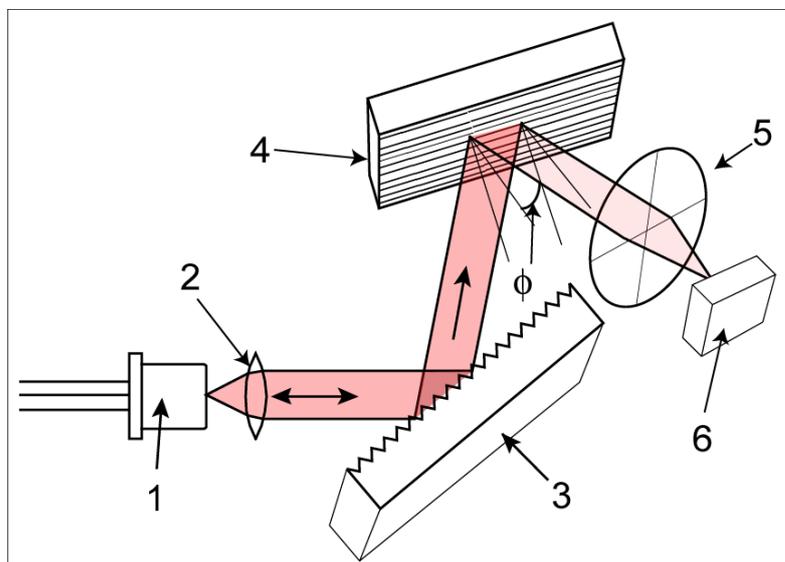


Рис. 33. Схема экспериментальной установки для измерения спектра многомодового ДЛВР по схеме Литрова. 1 – лазерный диод, 2 и 5 – линзы, 3 и 4 – дифракционные решетки, 6 – ПЗС матрица.

Нетрудно рассчитать дисперсию системы. Центральная длина волны диодного лазера с внешним резонатором составляет 671 нм. Запишем формулу дифракционной решетки для случая нормального падения:

$$m\lambda = d \sin(\varphi) \quad (15)$$

Угол  $\varphi$  для первого порядка дифракции составит  $\varphi = 53,6^\circ$ . Из формулы (15) получим выражение для угловой дисперсии, и дисперсии на ПЗС матрице (учитывая фокусное расстояние линзы):

$$\delta\lambda \approx d \cdot \cos \varphi \cdot \delta\varphi \approx 495 \text{ нм} \cdot \delta\varphi \approx 0,00247 \text{ нм} \cdot \delta x [\text{мкм}]. \quad (16)$$

На рис. 34 а и б представлены разложения в спектр по указанной схеме излучения диодного лазера с внешним резонатором в двух различных режимах работы при максимальной рабочей мощности выходного излучения. Калибровка ПЗС матрицы по длине волны проведена с использованием формулы (16), а по вертикальной оси отложена координата на излучающей

области лазерного диода. Из рис. 34 а видно, что каждая спектральная компонента соответствующая продольной моде резонатора имеет свое распределение интенсивности вдоль излучающей области. Спектр лазера в режиме свободной генерации содержит большое число продольных мод с шириной спектра около 1.5 нм. При добавлении оптической связи спектр сужается так, что остается одна – две продольные моды основного резонатора (см. рис. 34 б).

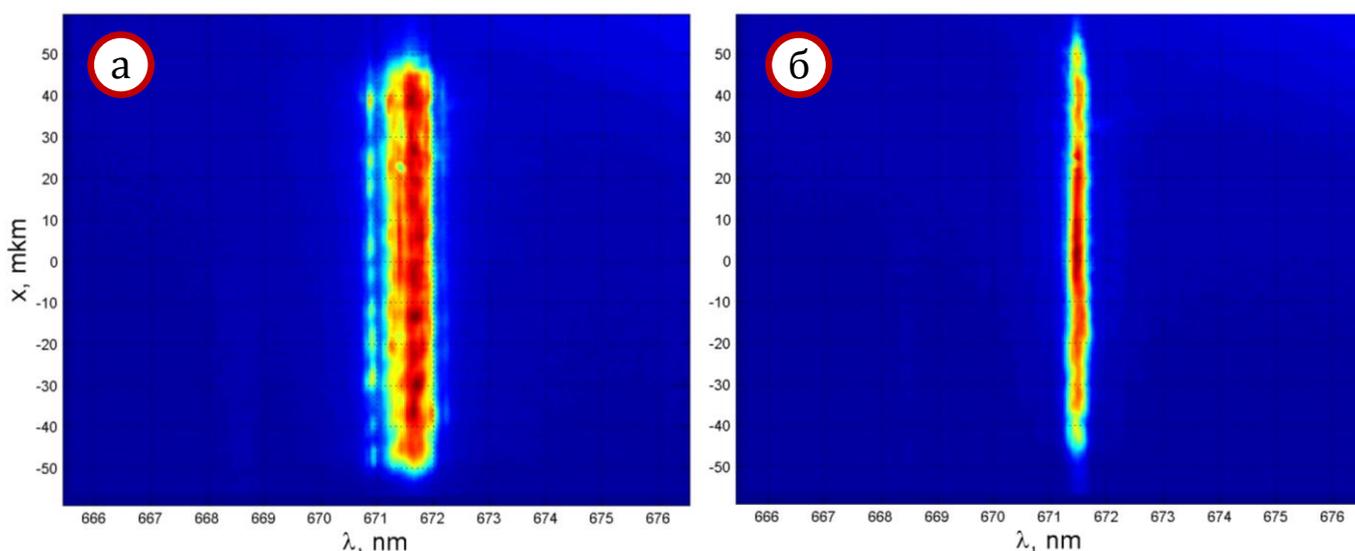


Рис. 34. Изображение излучающей грани лазерного диода в спектральном разложении по горизонтали а) лазерного диода; б) ДЛВР.

Таким образом, длина волны излучения ДЛВР слабо зависит от координаты вдоль излучающей области лазерного диода.

На рис. 35 представлены спектры диодного лазера с внешним резонатором, полученные из данных рис. 34 интегрированием вдоль оси x. Видно, что удается сузить спектр выходного излучения диодного лазера до ширины около 0.3 нм по половине интенсивности. ДЛВР эффективно работает в диапазоне 668-672 нм, при этом его мощность составляет более 60 мВт.

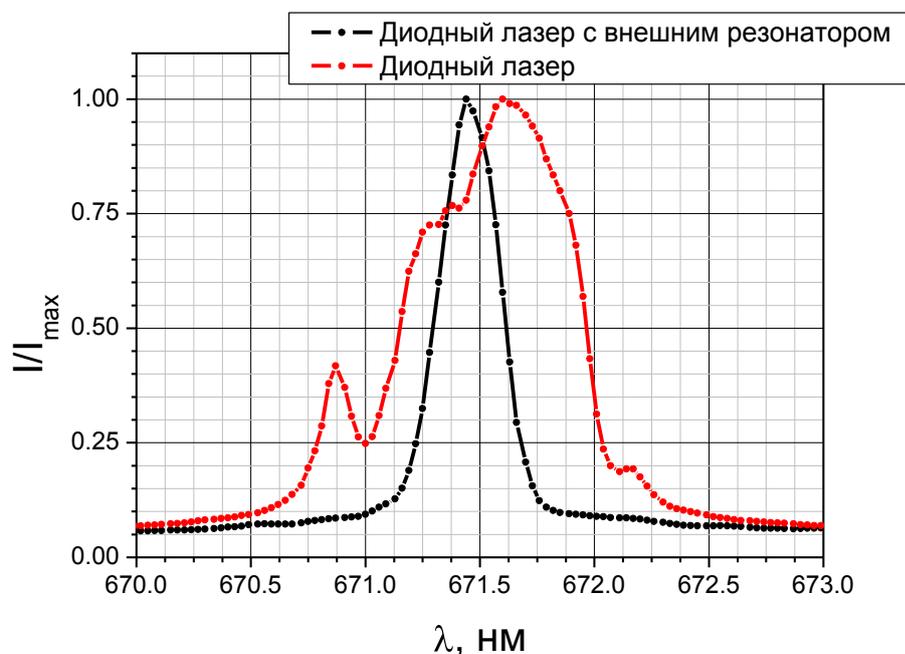


Рис. 35. Спектр диодного лазера с внешним резонатором

В описанном эксперименте точность измерения ширины спектра ограничена аппаратной функцией системы. Ниже в пункте п. 2.2.3 спектр излучения измерен более точно при помощи спектрометра ДФС52. Ширина спектра составляет около  $3 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом разработана конструкция перестраиваемого ДЛВР на основе многомодового лазерного диода на материалах GaInP/AlGaInP/GaAs по схеме Литтрова. Исследованы его спектральные характеристики. Характеристики лазера: длина волны: 668-672 нм, выходная мощность более 60 мВт, ширина линии излучения не более  $3 \text{ см}^{-1}$  (см. п. 2.2.3). Показано, что ДЛВР построенный по схеме Литтрова отвечает всем требованиям для применения в спектроскопии КР.

## 2.2. Спектрометр КР

### 2.2.1. Система регистрации

Эксперименты по измерению КР в сопряженных полимерах проводились с использованием спектрометра ДФС-52М на основе *двойного* монохроматора ДФС-52 (ЛОМО) (см. Рис. 36). Спектрометр предназначен

для изучения спектров КР растворов и пленок в различных схемах освещения в диапазоне 400 – 1350 нм.

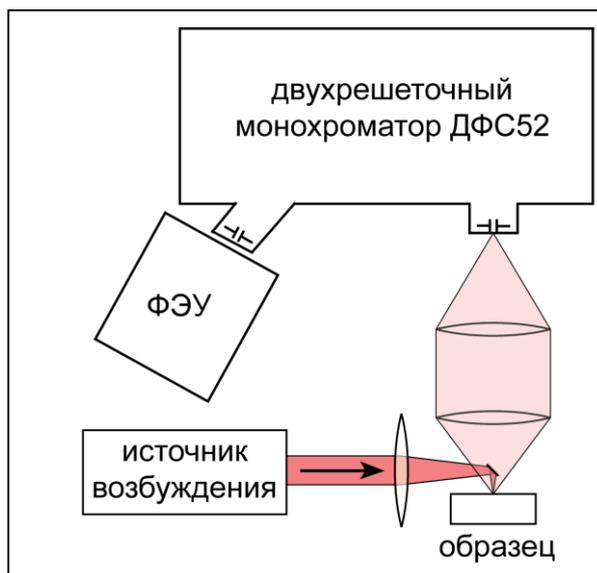


Рис. 36. Экспериментальная установка для измерения КР.

В качестве детектора оптического излучения на выходную щель установлен фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) R2949 (Hamamatsu) с красной границей около 900 нм. ФЭУ охлаждается при помощи двух элементов Пельтье до температуры  $-10^{\circ}\text{C}$ . ФЭУ работает в режиме счета фотонов. Уровень дискриминации счетчика фотонов устанавливался так, что соотношение сигнал/шум – максимально, при условии, что полезный сигнал соответствует 200-500 отсчетов (зарегистрированных фотонов) в секунду. При этом темновой сигнал соответствует 5-10 отсчетам в секунду. Типичное время усреднения в одной точке спектра – 5-20 с. Во всех представленных в диссертационной работе спектрах КР доминирующим вкладом в ошибку измерения мощности рассеянного излучения был вклад шума статистики отсчетов (пуассоновский шум).

На рис. 37 приведена взятая из паспорта прибора зависимость спектрального разрешения монохроматора ДФС-52 от ширины щелей и длины волны. Все представленные в работе спектры КР были измерены с

использованием решеток с 1200 штрих/мм, при ширине щелей 500 мкм. Напомним, что типичная ширина полосы в спектре КР СП более  $10 \text{ см}^{-1}$ .

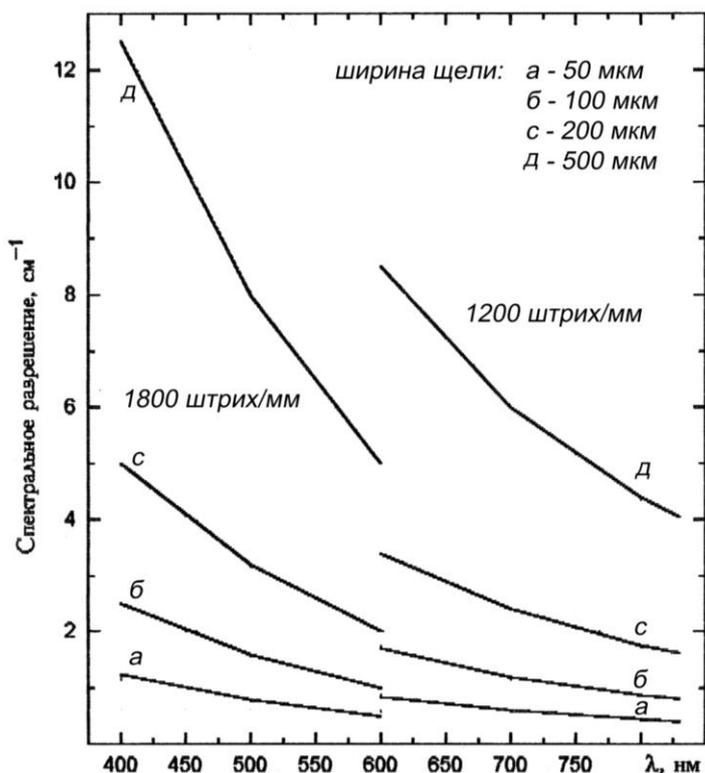


Рис. 37. Спектральное разрешение монохроматора ДФС-52.

Управление работой спектрометра и накопление экспериментальных данных осуществляется с использованием ПК. Более подробное описание спектрометра приводится в диссертационной работе Елизарова [49].

В спектрометр заводится излучение, рассеянное назад по отношению к направлению пучка возбуждающего лазера (см. Рис. 36). При этом плоскость поляризации лазерного излучения параллельна щели монохроматора.

Шаговый привод, обеспечивающий перестройку спектрометра, был заменен на современный, управление которым осуществляется с использованием оригинального блока. Для калибровки спектрометра (шагового привода) был измерен спектр излучения He-Ne лазера во всем рабочем диапазоне монохроматора (600 – 900 нм) (см. рис. 38). Спектр лазера, в области линии 632.8 нм измерялся с использованием рассеивателя, расположенного на значительном расстоянии от входной щели

монохроматора и обеспечивающего многократное ослабление лазерного излучения. Остальная часть спектра представлена линиями излучения He и Ne. Калибровочная зависимость представлена на Рис. 38. Такая процедура позволила откалибровать спектрометр с точностью до  $5 \text{ см}^{-1}$  (нелинейность) во всем рабочем диапазоне спектра.

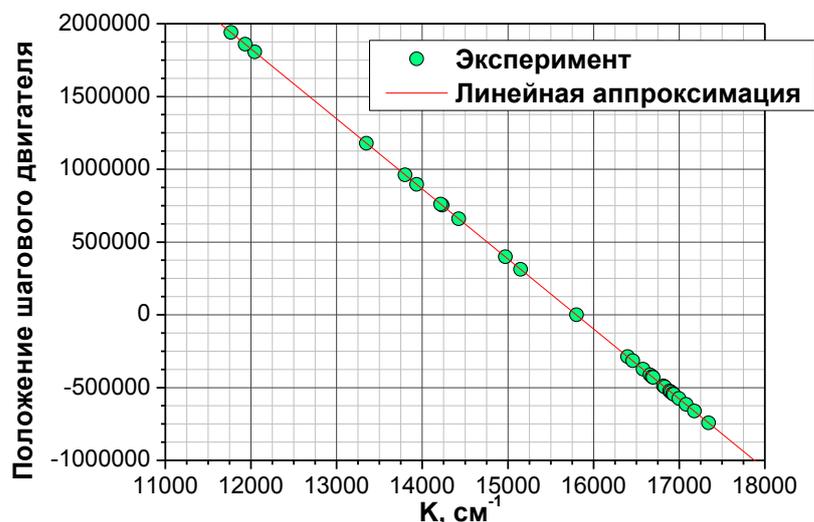


Рис. 38. Калибровка спектрометра ДФС-52. Точки соответствуют наблюдаемым и разрешенным линиям излучения гелия и неона.

### 2.2.2. Учет влияния поглощения на интенсивности в спектре КР

Корректировки данных КР на спектральную чувствительность спектрометра не проводилось. Для определения изменений интенсивностей полос КР МЕН-PPV при добавлении TNF, приведенные ниже спектры КР поглощающих образцов (смесей МЕН-PPV:TNF) скорректированы с учетом их спектра поглощения и геометрии сбора КР, поскольку их поглощение меняется в исследуемом спектральном диапазоне регистрации рассеянного света. В геометрии сбора «на  $180^\circ$ » измеряемый  $S_m(\lambda)$  и истинный  $S_r(\lambda)$  спектры КР связаны следующим образом в рамках одномерного приближения:

$$S_m(\lambda) \propto \int_0^D S_r(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-x \cdot OT(\lambda_0)}{D}\right) \exp\left(\frac{-x \cdot OT(\lambda)}{D}\right) \cdot dx,$$

$$S_m(\lambda) \propto S_r(\lambda) \frac{1 - \exp(-OT \lambda_0 - OT \lambda)}{OT \lambda_0 + OT \lambda}, \quad (17)$$

где  $D$  – толщина пленки,  $OT$  – оптическая толщина,  $\lambda$  – длина волны рассеянного излучения (705 – 760 нм),  $\lambda_0$  – длина волны возбуждения (670 нм). Если образец – оптически толстый, т.е.  $OT(\lambda_0) \gg 1$ , из формулы (17) получаем:

$$S_r(\lambda) \propto S_m(\lambda) [OT_n \lambda_0 + OT_n \lambda], \quad (18)$$

где  $OT_n(\lambda)$  – нормированная  $OT(\lambda)$ .

Измерение спектров КР растворов проводилось в оптически толстых образцах, поэтому для корректировки спектров использовалась формула (18). Оптическая толщина поливных пленок на 670 нм не превышала двух и заметно менялась по апертуре образца, поэтому формула (18) использовалась для оценки экспериментальной ошибки при определении интенсивностей в спектре КР.

Для МЕН-PPV характерна сильная фотолюминесценция. Несмотря на то, что длина волны лазерного излучения 670 нм находится ниже основной полосы поглощения чистого полимера (см. Рис. 10), вклад фотолюминесценции в измеряемый спектр КР был заметен в виде широкополосного фона. В пленках и растворах смесей МЕН-PPV:TNF уровень фона был значительно ниже, несмотря на то, что длина волны возбуждения 670 нм попадает в полосу поглощения КПЗ, т.к. TNF служит эффективным тушителем фотолюминесценции [16].

### 2.2.3. Источник возбуждения

В роли источника возбуждения КР использовался ДЛВР по схеме Литтрова (см. п.2.1.6). Во внешний резонатор установлен лазерный диод IDL250M-670 фирмы Полус. Выходная мощность лазера 72 мВт. Эта мощность соответствует нормальному паспортному режиму работы лазера.

При этом мощность излучения внутри резонатора ДЛВР соответствует выходной мощности лазерного диода в нормальном режиме (250 мВт).

В связи с тем, что в систему регистрации спектров КР попадает упруго рассеянное излучение от образцов и подложки, спектр излучения источника возбуждения должен быть ограничен. Спектр излучения диодного лазера включает в себя широкую линию люминесценции, на которую внешний резонатор повлиять не может. Это не позволяет использовать ДЛВР в спектроскопии КР без дополнительных оптических фильтров.

На рис. 39 изображена схема использованного спектрального фильтра для выходного излучения ДЛВР. Использована дифракционная решетка с 2400 штр/мм. На образец попадает излучение первого порядка дифракции. Для получения максимальной эффективности дифракции решетка установлена так, что поляризация падающего на нее излучения перпендикулярна направлению штрихов.

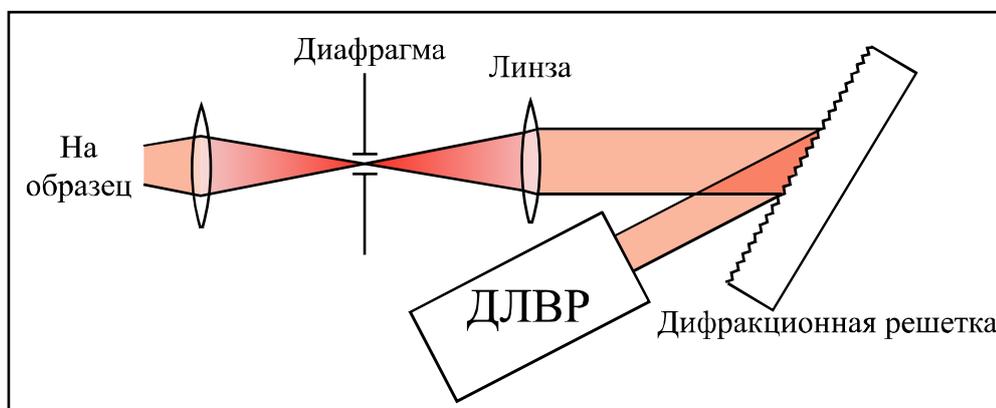


Рис. 39. Схема использованного спектрального фильтра для выходного излучения ДЛВР. Размер диафрагмы 5 мм. Фокусное расстояние линзы 20 см.

В связи с тем, что центральная длина волны излучения чувствительна к температуре резонатора и, главным образом, самого лазерного диода, в каждом эксперименте по КР проводилось измерение спектра излучения ДЛВР в начале и в конце эксперимента (см. рис. 40). При этом мощность излучения лазера существенным образом ослаблялась при помощи

рассеивающего элемента на входе спектрометра. Из этих данных оценивалась стабильность положения линии лазера.

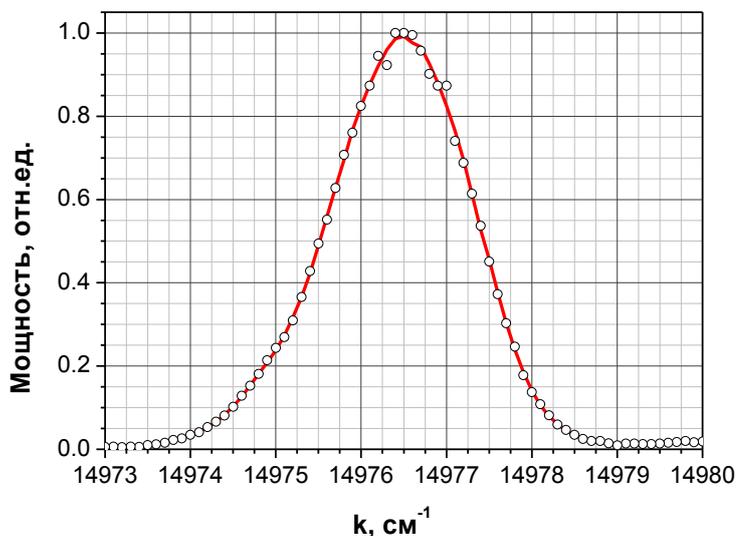


Рис. 40. Спектр диодного лазера с внешним резонатором при практически закрытых щелях. Центральная длина волны –  $668 \text{ см}^{-1}$ . Полная ширина по половине интенсивности –  $1.9 \text{ см}^{-1}$ .

Эксперименты по измерению спектров КР проводились при ширине щелей спектрометра 0.5 мм. Полная ширина по полувысоте аппаратной функции спектрометра КР составляла около  $6 \text{ см}^{-1}$  (на длине волны 670 нм). Мощность оптического излучения после системы фильтрации и линзы, фокусирующей излучение на образце, составляет 24 мВт. При этом в области образца пучок фокусируется в узкую полосу параллельную щели монохроматора длиной около 3 мм. Такая фокусировка идеальна для сбора рассеянного излучения в спектрометр. При исследовании тонких пленок система светосбора спектрометра позволяет собрать в щель монохроматора (0.5 мм) большую часть рассеянного излучения, попадающего в апертуру собирающей линзы.

#### 2.2.4. Азотный криостат

Для проведения экспериментов по измерению спектров оптического поглощения и КР пленок в зависимости от температуры использовался

оптический азотный криостат – TSTAT 335d (RTI Cryogenics) . Криостат позволяет задавать температуру образца в диапазоне 120 – 320 К.

### 2.3. Установка для измерения спектров поглощения

На Рис. 41 изображена экспериментальная установка, использованная для исследования спектров оптического поглощения пленок и растворов. Использовались монохроматоры МСД-1 и МДР-4 (ЛОМО). В качестве источника излучения применяли галогенную лампу мощностью 60 Вт с задним отражателем. Спектры поглощения измеряли в диапазоне 400–900 нм. Растворы помещали в тонкую кварцевую кювету с толщиной полости 0.1 мм. Образцы устанавливались непосредственно за выходной щелью монохроматора. Для регистрации прошедшего света использовался широко-апертурный кремниевый фотодиод ФД-24К. Он устанавливался на расстоянии около 1 см за образцом, что позволяло также собирать свет, рассеянный в телесный угол около  $\pi/5$  ср. При этом вклад от фотолюминесценции в спектр оптической толщины МЕН-PPV в такой конфигурации не превышал 1% (у остальных образцов фотолюминесценция практически отсутствует). Сигнал с фотодиода измерялся с использованием техники синхронного детектирования.

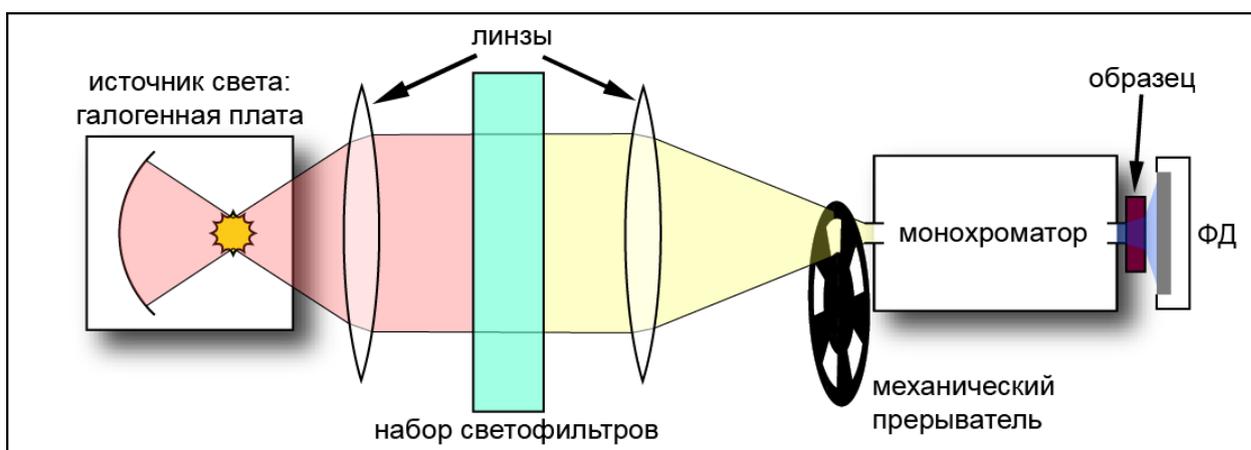


Рис. 41. Экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения.

Спектральное разрешение установки для измерения спектров поглощения составляло около 5 нм, что существенно меньше характерной ширины особенностей в спектре поглощения СП. Для подавления вторых порядков дифракции и нежелательной засветки в монохроматоре использовались два набора светофильтров для диапазонов 400-600 (СЗС-21 5 мм и СЗС-26 4 мм) и 600-900 нм (ОС-14 5 мм). Используемая техника эксперимента позволяет измерять спектры поглощения образцов с максимальной оптической толщиной образцов до 6.

## 2.4. Исследуемые образцы

В рамках работы методами спектроскопии поглощения и КР исследовались растворы и пленки СП МЕН-PPV и смесей МЕН-PPV с молекулярными акцепторами TNF и DNAQ (см. Рис. 1). Исследовались растворы и пленки смесей с молярными соотношениями МЕН-PPV/акцептор от 1:0.1 до 1:1 в расчете на мономерное звено полимера.

Исследуемые образцы готовили следующим образом:

- **Растворы.** МЕН-PPV (Sigma-Aldrich, МВ=125.000 г/моль) и TNF растворяли по отдельности в хлорбензоле при концентрации 2.5–5 г/л в течение 30–180 мин при 60°C. Затем растворы смешивались в необходимом молярном соотношении. Исследуемые растворы помещались в оптическую (кварцевую) кювету.

- **Пленки.** Исследовались пленки двух типов по методу приготовления: методом полива и методом центрифугирования.

- **Поливные пленки** изготавливались путем выпаривания растворителя из раствора, нанесенного на стеклянную подложку. Толщина таких пленок составляла 0.5-1 мкм. Эти пленки использовались для измерения спектров КР. Поливные пленки, как правило, имеют слишком высокую оптическую толщину для корректного измерения спектра поглощения. Максимальная оптическая плотность таких пленок на длине волны возбуждения КР (670нм)

не превышала единицы. Кроме того поверхность таких пленок не обладает хорошим оптическим качеством (в особенности пленки смесей МЕН-РРV:TNF с относительной концентрацией TNF больше 0.3). В случае, если пленка имела неудовлетворительное качество поверхности, измерение спектра КР проводилось со стороны стеклянной подложки.

– **Центрифугированные пленки (spin-coating)** изготавливались путем раскручивания стеклянной подложки, на которой нанесен раствор исследуемого материала. Скорость вращения составляла 1500 об/мин. Такая скорость была выбрана для достижения хорошего качества пленки при достаточной её толщине. Толщины пленок изготовленных таким методом составляли 20-100 нм, при максимальной оптической толщине меньше единицы. Такие пленки использовались при измерении спектров оптического поглощения.

## 2.5. Основные результаты

Разработан перестраиваемый диодный лазер с внешним резонатором на основе одномодового лазерного диода на материалах AlGaAs/AlGaAs/GaAs по схеме Литтмана-Меткалфа. Характеристики лазера: центральная длина волны 825 нм, диапазон перестройки: 820–840 нм, выходная мощность не менее 10 мВт, ширина линии излучения менее 0.05 нм. Для настройки параметров и контроля работы диодного лазера разработан оригинальный блок электронного управления [83]. Показано, что низкочастотные отклонения мощности лазерного излучения не превосходят 2%, что вполне достаточно для количественного анализа интенсивностей в спектре КР. Измерен спектр низкочастотных шумов мощности и диаграммы направленности выходного излучения в диапазоне от 10 до 1000 Гц. Величина относительного шума составила  $10^{-6}$  Гц<sup>-1/2</sup>. Показано, что шумы не возрастают при введении обратной связи.

Показано, что ДЛВР, построенный по схеме Литтрова, отвечает всем требованиям для применения в спектроскопии КР. Исследовано влияние

оптической обратной связи на пространственные и спектральные свойства излучения лазера. Продемонстрировано сужение спектра излучения достаточное для исследования спектров КР СП и других молекул.

Разработана техника эксперимента по измерению спектров КР материалов на основе СП с использованием ДЛВР оригинальной конструкции и спектрометра ДФС52 (ЛОМО), оснащенного шаговым приводом и системой регистрации на основе охлаждаемого ФЭУ R2949 (Hamamatsu). Экспериментальная установка позволяет проводить измерения спектров КР пленок и растворов со спектральным разрешением до  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне от  $200$  до  $3000 \text{ см}^{-1}$  при длине волны возбуждающего излучения –  $670 \text{ нм}$  и мощности около  $25 \text{ мВт}$ . Для измерения температурных зависимостей спектров КР, спектрометр оснащен азотным криостатом, позволяющим устанавливать температуру образца в диапазоне  $100\text{-}350\text{К}$ .

Разработана техника эксперимента по измерению спектров поглощения пленок и растворов материалов на основе СП со спектральным разрешением  $5 \text{ нм}$  в диапазоне  $400\text{-}900 \text{ нм}$ .

## **Глава 3. Спектроскопия КР в пленках и растворах**

В данной главе описаны экспериментальные результаты исследования спектров поглощения и КР пленок и растворов СП МЕН-PPV и КПЗ в смесях с TNF и DNAQ в различных молярных соотношениях. На примере смеси МЕН-PPV:TNF в рамках данной работы впервые показана возможность формирования КПЗ в растворе сопряженного полимера [89]. Исследована концентрационная зависимость свойств КПЗ в смеси МЕН-PPV:TNF в пленке [89, 90]. Проводится сравнительный анализ экспериментальных результатов исследований спектров КР и оптического поглощения в пленке и растворе [89-92].

### **3.1. Экспериментальные результаты**

#### **3.1.1. Спектры оптического поглощения пленок и растворов**

На Рис. 42а представлены спектры поглощения пленок чистого МЕН-PPV и эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF в области основной полосы поглощения МЕН-PPV. Край оптического поглощения TNF находится около 3.1 эВ. Характерными изменениями в спектре поглощения МЕН-PPV при добавлении TNF являются появление широкой полосы поглощения, простирающейся в ближний ИК диапазон, и красное смещение всей полосы поглощения МЕН-PPV с центром на 2.5 эВ, составляющее 0.2 эВ (см. Рис. 42а). Эта новая полоса поглощения была отнесена к донорно-акцепторному КПЗ, образуемому между МЕН-PPV и TNF [14, 15].

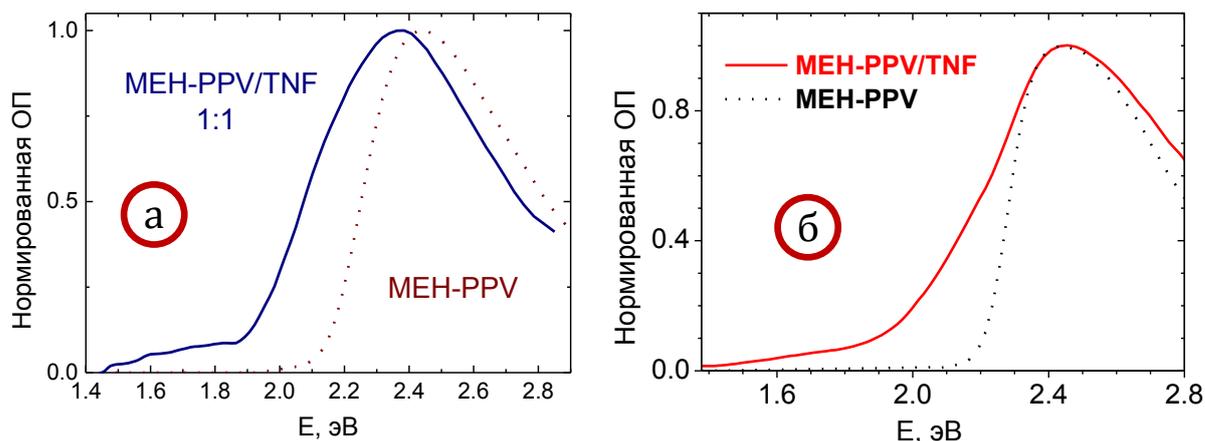


Рис. 42. (а) Спектры поглощения пленок: чистого MEH-PPV (пунктир) и MEH-PPV:TNF (сплошная). (б) Спектры поглощения растворов: чистого MEH-PPV (точки), и MEH-PPV:TNF (сплошная). Соотношение MEH-PPV:TNF составляло 1:1.

На рис. 42б приведены спектры поглощения растворов смеси MEH-PPV:TNF и чистого MEH-PPV. Видно, что, аналогично пленкам, спектр поглощения раствора смеси имеет широкий длинноволновый хвост по сравнению с чистым MEH-PPV. Однако красного сдвига полосы поглощения полимера в растворе смеси MEH-PPV:TNF в отличие от пленки не наблюдается. Смещение полосы поглощения MEH-PPV в пленке при смешивании с TNF может быть связано с изменением эффективной длины сопряжения хромофоров MEH-PPV и/или различием в локальном диэлектрическом окружении полимера в смеси по сравнению с чистым полимером (см. п. 3.2.6).

### 3.1.2. Комбинационное рассеяние пленок

Для всех описанных в данной главе образцов были измерены спектры в двух спектральных диапазонах и с разным шагом: в диапазоне отстроек  $900 - 1800 \text{ см}^{-1}$  с шагом  $1 \text{ см}^{-1}$  и в диапазоне отстроек  $1500 - 1660 \text{ см}^{-1}$  с шагом  $0.2 \text{ см}^{-1}$ . Второй диапазон включает в себя большую линию на отстройке  $1582 \text{ см}^{-1}$  (волновое число  $1582 \text{ см}^{-1}$  соответствует положению полосы пленки чистого MEH-PPV), которую относят симметричному

колебанию растяжения – сжатия фенильной группы, а также две относительно слабые линии: сателлиты на отстройках 1624 и 1555  $\text{см}^{-1}$ .

На рис. 43а представлен спектр КР пленки чистого МЕН-PPV. На спектре можно различить шесть основных линий: 1624, 1582, 1310, 1283, 1112, 967  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 43б изображена линия соответствующая симметричному колебанию растяжения – сжатия фенильной группы. В измеряемых спектрах КР присутствовала фоновая компонента, слабо зависящая от длины волны (см. рис. 43а), связанная с фотолюминесценцией образца. Для каждого спектра проводилось вычитание фона, который аппроксимировался линейной зависимостью в спектральном диапазоне шириной 150  $\text{см}^{-1}$ , включающем одну полосу КР (см. рис. 43б).

В пленке чистого МЕН-PPV наблюдалось уменьшение интенсивности как линий КР, так и фона, связанного с люминесценцией, в течение нескольких часов при воздействии на образец оптического излучения. При этом положение линий остается неизменным в пределах экспериментальной точности, которая могла достигать 0.1  $\text{см}^{-1}$ .

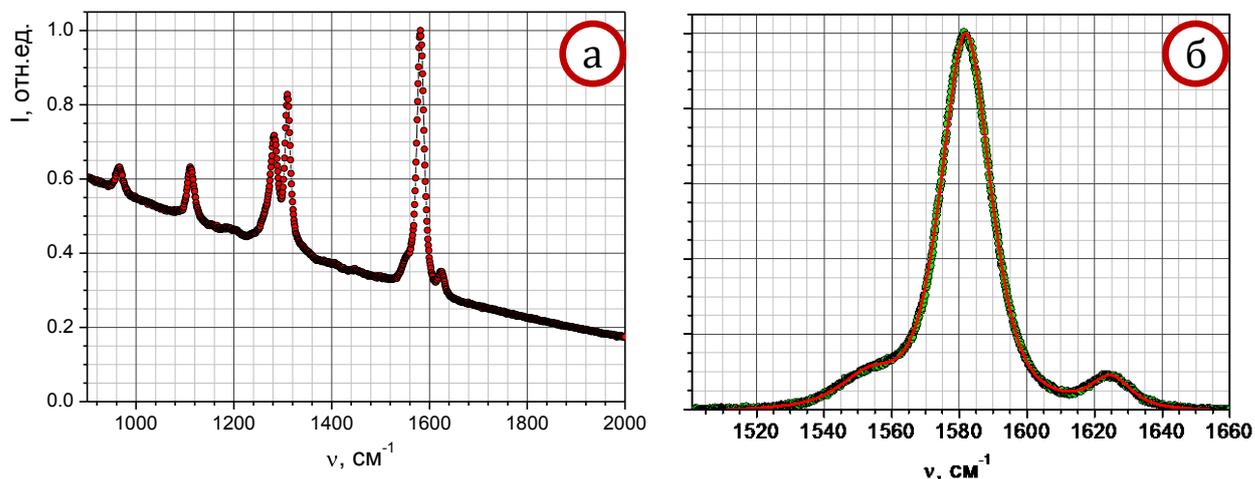


Рис. 43. Спектры КР пленки МЕН-PPV. а – измеренный спектр в диапазоне 900 – 2000  $\text{см}^{-1}$ , б – спектр в области 1500 – 1660  $\text{см}^{-1}$  после вычитания люминесцентного фона. Сплошная линия проведена на глаз.

Спектральная ширина аппаратной функции спектрометра по полувысоте составляла  $6 \text{ см}^{-1}$  (см. п. 2.2), что существенно меньше типичной ширины полос КР СП ( $>10 \text{ см}^{-1}$ ).

### Процедура обработки спектров КР пленок

Для точного определения положений и ширин полос в спектре КР использовалась следующая процедура:

1) **Вычитание фона.** Т.к. ширина полос КР исследуемых веществ значительно больше, чем измеряемые сдвиги, проводилось вычитание люминесцентного фона, слабо зависящего от длины волны. В противном случае аддитивный фон мог бы повлиять на положения пиков полос КР. Фоновая компонента аппроксимировалась линейной зависимостью в пределах одной полосы КР (см. Рис. 44-а).

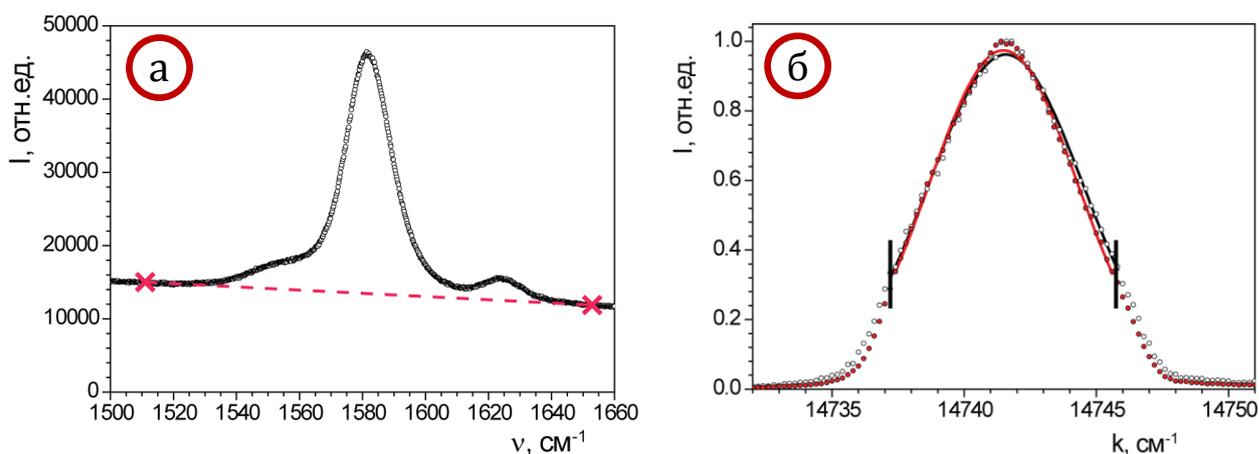


Рис. 44. Этапы обработки экспериментальных результатов: а – вычитание люминесцентного фона, б – определение положения линии лазера.

2) **Определение положения линии лазера.** Т.к. длина волны излучения ДЛВР определяется как положением элементов конструкции резонатора, так и его температурой, для точного определения комбинационных частот в каждом эксперименте проводилось многократное измерение спектра его излучения. При каждом получении спектра КР измерения спектра излучения ДЛВР проводились в начале и конце эксперимента. При этом ширина щелей спектрометра не изменялась, а положение линии лазерного излучения

определялось аппроксимацией полученных спектров гауссовым профилем по центральной части линии ( $-5..5 \text{ см}^{-1}$ ; см. Рис. 44-б). Из разброса экспериментальных положений линии лазера оценивалась связанная с ним погрешность определения положения полосы КР ( $0.1-0.2 \text{ см}^{-1}$ ).

3) **Аппроксимация.** Положения пиков, ширины и интенсивности полос определяли из измеренных спектров при помощи метода наименьших квадратов. Аппроксимация проводилась по центральной части полосы шириной  $15 \text{ см}^{-1}$  ( $I>50\%$ ) гауссовой функцией (см. Рис. 45). Такая техника использовалась для того, чтобы минимизировать влияние сателлитных полос и фона на рассчитанное положение пика в спектре КР. При этом погрешности аппроксимации были существенно ниже разброса экспериментальных значений при повторном проведении эксперимента. Ширины спектральных полос приводятся без учета аппаратной функции спектрометра.

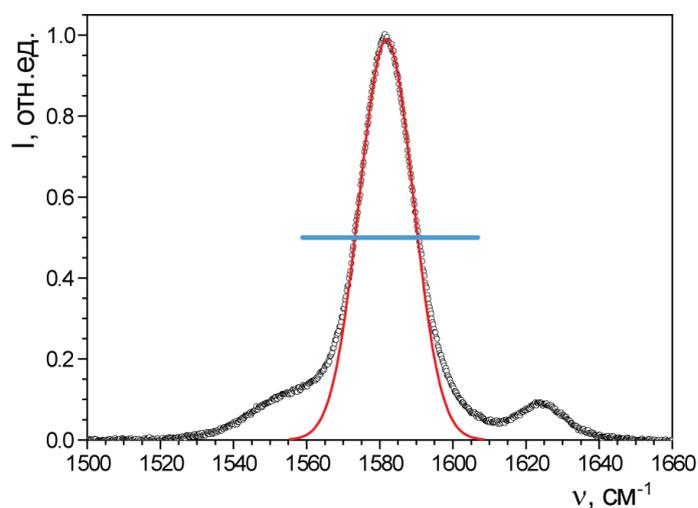


Рис. 45. Определение положения пика и ширины полосы КР из экспериментальных данных. Аппроксимация спектра производилась гауссовой функцией по верхней части полосы ( $I>50\%$ ).

Экспериментальная точность полученных в данной работе положений полос КР в отдельных случаях достигала  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , что существенно меньше характерной ширины полосы КР исследуемых материалов (около  $15 \text{ см}^{-1}$ ) и

аппаратной функции спектрометра ( $6 \text{ см}^{-1}$ ). Следует отметить, что в этих условиях нет возможности непосредственно определить, обусловлен ли сдвиг полосы КР с изменением колебательной частоты или же с изменением формы полосы КР, которое может быть связано, например, с изменением условий возбуждения резонансного КР.

### 3.1.3. КР в пленках МЕН-PPV:TNF

На рис. 46 показаны спектры КР пленок чистого МЕН-PPV и эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF. Несмотря на то, что молярные концентрации компонент совпадают, спектр смеси слабо отличается от спектра чистого полимера. В спектре хорошо различимы 7 полос КР, частоты которых указаны на рис. 46. Полосы КР TNF практически неразличимы в спектре КР смеси (рис. 46), т.к. МЕН-PPV имеет значительно большее сечение КР, чем TNF.

Наиболее заметные изменения спектра КР МЕН-PPV при добавлении TNF наблюдались для двух полос  $1582$  и  $966 \text{ см}^{-1}$  (они будут обсуждаться более подробно ниже): эти полосы сдвигаются, а также происходит заметное изменение отношения их интенсивностей. Изменения относительных интенсивностей (по отношению к полосе  $1582 \text{ см}^{-1}$ ) остальных полос КР менее существенны. Самую интенсивную полосу КР  $1582 \text{ см}^{-1}$  относят к симметричному валентному колебанию фенильной группы PPV [57]. Полосу  $966 \text{ см}^{-1}$  приписывают синфазному внеплоскостному деформационному колебанию связей СН винильной группы полимера [66, 93]. Для планарной конфигурации полимерной цепи это колебание запрещено в спектре КР [27], но наблюдается в виде сильной полосы в спектрах ИК поглощения [93]. Однако полоса  $966 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектрах КР как PPV [26, 27], так и в его растворимых производных [31, 94], указывая на то, что конформация полимерной цепи несколько отличается от планарной (см п. 1.1.4).

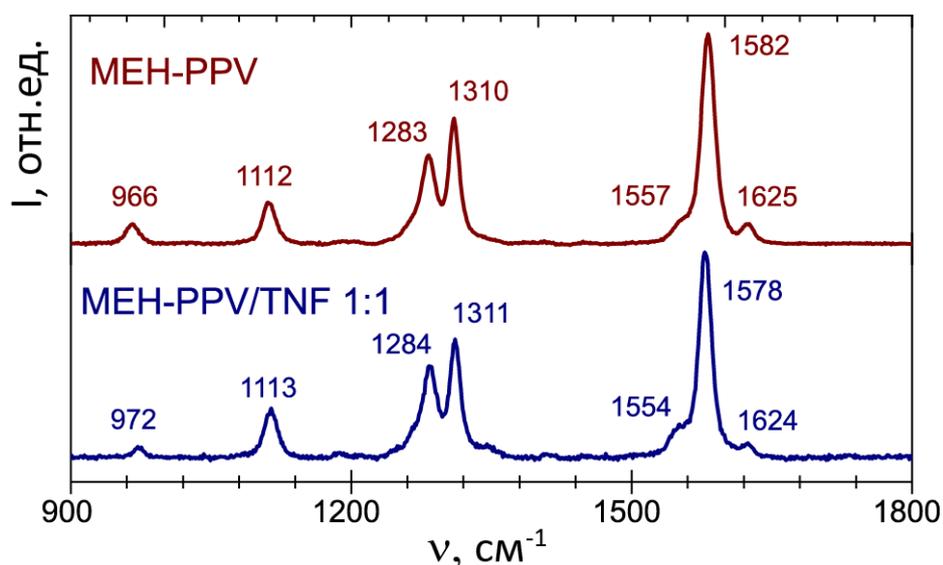


Рис. 46. Спектр КР пленок чистого MEH-PPV (верхний) и эквимольной смеси MEH-PPV:TNF (нижний).

На рис. 47а показаны спектры КР пленок MEH-PPV:TNF с различными относительными молярными концентрациями TNF в области полосы 1582  $\text{cm}^{-1}$ . При увеличении доли акцептора эта полоса монотонно сдвигается в сторону меньших частот, максимальный сдвиг составляет 3.5  $\text{cm}^{-1}$  (0.22%). При этом наблюдается сужение полосы 1582  $\text{cm}^{-1}$ . Зависимость её частоты и ширины от молярной концентрации TNF изображена на рис. 48. Низкочастотный сдвиг полосы 1582  $\text{cm}^{-1}$  MEH-PPV при добавлении TNF в пленке наблюдался ранее при длине волны возбуждения КР 1064 нм и был приписан образованию слабого межмолекулярного КПЗ между MEH-PPV и TNF в основном электронном состоянии [15].

Из характерных изменений можно также отметить следующие. Полоса 1557  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаемая в виде плеча более сильной полосы 1582  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 47а), также сдвигается при добавлении TNF. Близкие сдвиги полос 1557 и 1582  $\text{cm}^{-1}$  вполне ожидаемы, т.к. обе эти полосы приписывают колебанию растяжения-сжатия фенильной группы PPV [66]. Соотношение интенсивностей  $I_{1557}/I_{1625}$  систематически возрастает с увеличением концентрации TNF (рис. 47а): интенсивность полосы 1557  $\text{cm}^{-1}$  растет, а полосы 1625  $\text{cm}^{-1}$  падает.

Отметим, что основные изменения в спектрах КР пленок МЕН-PPV при добавлении TNF для возбуждения на 670 нм оказались аналогичными наблюдавшимся при возбуждении на 1064 нм [15], где поглощение смеси, по крайней мере, на порядок меньше и эффектами резонансного КР можно пренебречь.

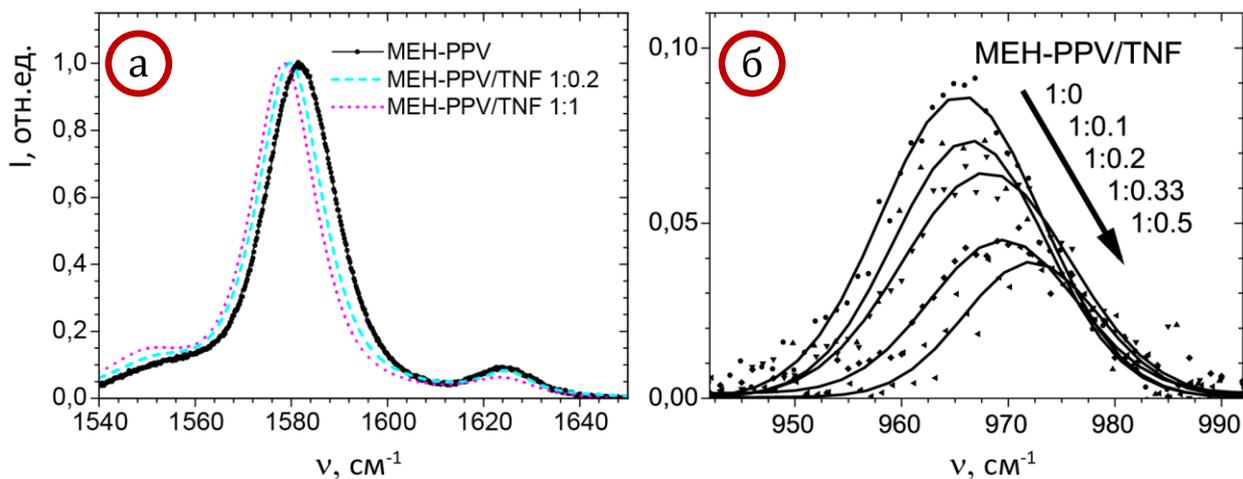


Рис. 47. Спектры КР смесей МЕН-PPV:TNF с различными молярными соотношениями компонент, нормированные на пиковую интенсивность полосы  $1582\text{ см}^{-1}$ . (а) –  $1582\text{ см}^{-1}$ ; (б) –  $966\text{ см}^{-1}$ .

Полоса КР МЕН-PPV  $966\text{ см}^{-1}$  в КПЗ изменяет как свою частоту, так и интенсивность (см. рис. 47б). Частота этой полосы монотонно увеличивается с ростом концентрации TNF; при больших концентрациях сдвиг достигает  $\approx 7\text{ см}^{-1}$  (0.7%). На рис. 47б приведена полоса  $966\text{ см}^{-1}$ , нормированная на пиковую интенсивность полосы  $1582\text{ см}^{-1}$ . Видно, что относительная интенсивность полосы  $966\text{ см}^{-1}$  падает в смеси МЕН-PPV:TNF 1:0.5 примерно в 2 раза по сравнению с чистым полимером (см. также рис. 48). Отметим, что эффект увеличения частоты полосы  $966\text{ см}^{-1}$  при добавлении TNF наблюдался и в ИК спектрах пленок МЕН-PPV:TNF [95]. При этом её интенсивность увеличивалась примерно в 1.5 раза в смеси с соотношением компонент 1:0.4.

Различное оптическое поглощение компонент КР спектра с частотами  $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , появляющееся в смеси МЕН-PPV:TNF (рис. 42), дает

незначительный вклад в уменьшение относительной интенсивности полосы  $966\text{ см}^{-1}$ . Из проведенных по формуле (18) оценок следует, что величина ошибки, связанной с поглощением рассеянного излучения, не может превышать 10% от пиковой интенсивности полосы.

На рис. 48 приведены зависимости параметров спектра КР МЕН-PPV, которые претерпевают наибольшие изменения в смесях МЕН-PPV:TNF, от молярной доли TNF. Приведены частоты полос  $966$  и  $1582\text{ см}^{-1}$ , ширина полосы  $1582\text{ см}^{-1}$ , а также относительная интенсивность  $I_{966}/I_{1582}$ . Видно, что все эти параметры изменяются монотонно с увеличением доли TNF и насыщаются при соотношении МЕН-PPV:TNF  $\approx 1:0.5$ .

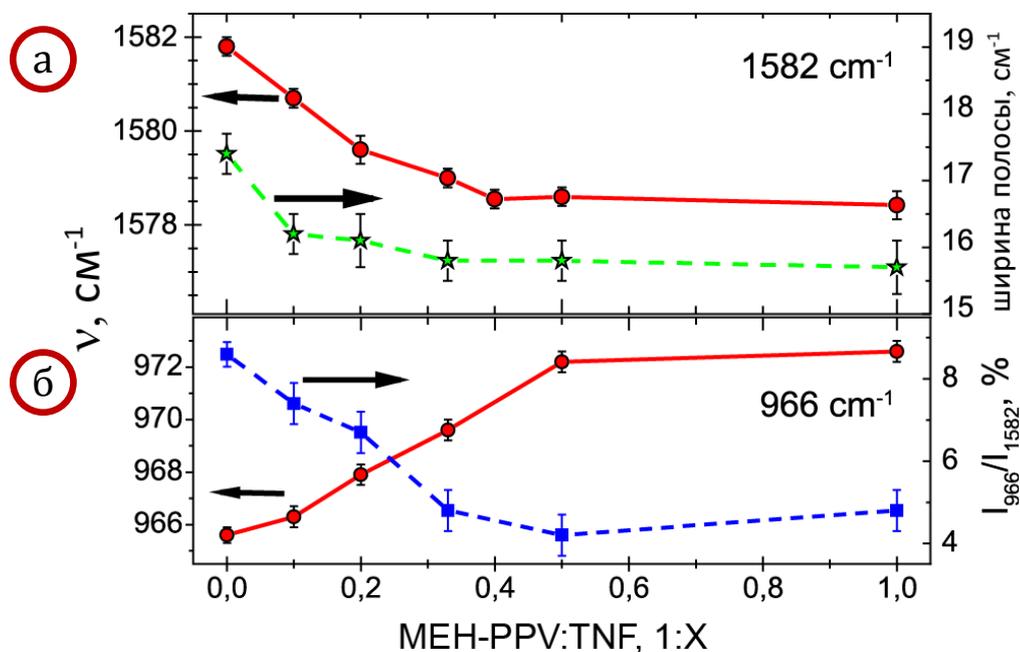


Рис. 48. Зависимость основных параметров полос КР  $966\text{ см}^{-1}$  (б) и  $1582\text{ см}^{-1}$  (а) в пленках смеси МЭН-PPV:TNF от молярной доли TNF.

Для каждой точки на рис. 48 было проведено несколько экспериментов. При этом выбирались различные положения пучка возбуждающего излучения на пленке. Из разброса экспериментальных результатов проводилась оценка погрешности. Основными факторами экспериментальных ошибок положений пиков и ширин полос КР являлись нестабильность спектрального положения линии лазера за время проведения

эксперимента (от одного до четырех часов) и неоднородность относительных концентраций компонент смеси в пленке. Экспериментальные ошибки оценивались независимо в каждой точке. Ошибки определения относительных интенсивностей в основном были связаны с шумом интенсивности КР и систематической погрешностью, связанной с поглощением, которая оценивалась по формуле (18).

### 3.1.4. КР в пленках МЕН-PPV/DNAQ

Для исследования свойств КПЗ в пленке МЕН-PPV/DNAQ был проведен эксперимент по измерению спектров КР, аналогичный описанному в предыдущем пункте. На Рис. 49 приведена зависимость частоты полосы КР  $1582 \text{ см}^{-1}$  в пленках смеси МЕН-PPV/DNAQ от молярной доли DNAQ. Из рисунка видно, что частота полосы МЕН-PPV  $1582 \text{ см}^{-1}$  в этой смеси также падает при образовании КПЗ с DNAQ. Однако сдвиг полосы достигает лишь  $1.5 \text{ см}^{-1}$ . Полученный результат согласуется с тем, что и поглощение данного комплекса значительно ниже [16]. Остальные изменения в спектре КР, описанные в предыдущем пункте, оказались недостаточно сильными в этой смеси, чтобы можно было их достоверно обсуждать.

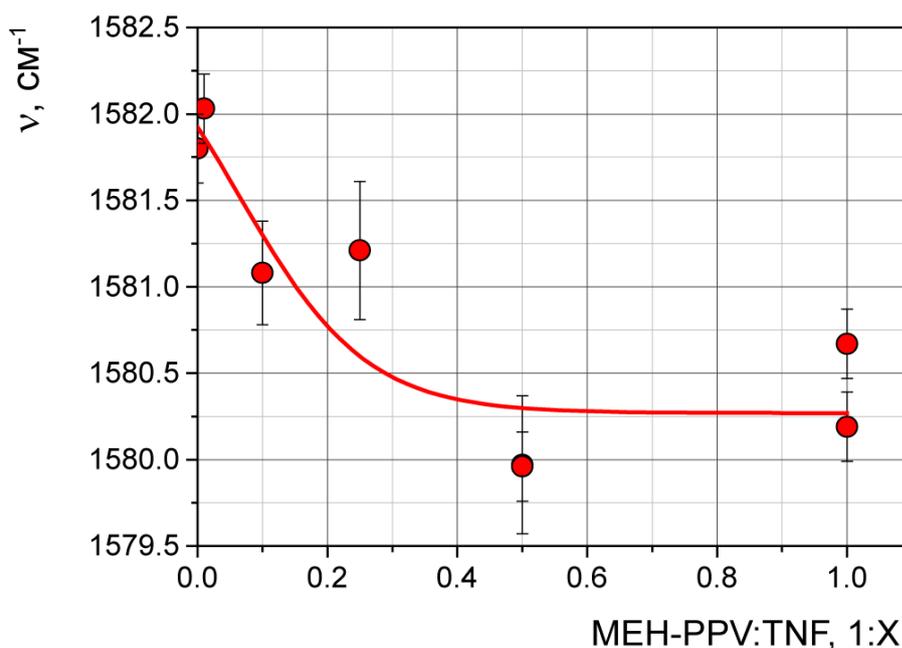


Рис. 49. Зависимость частоты полосы КР  $1582 \text{ см}^{-1}$  в пленках смеси МЕН-PPV/DNAQ от молярной доли DNAQ.

### 3.1.5. Комбинационное рассеяние растворов

Для идентификации изменений интенсивностей полос МЕН-PPV при смешивании с TNF в растворе использовали наиболее интенсивную полосу хлорбензола  $1003 \text{ см}^{-1}$  в качестве опорной [42]. Действительно, малая концентрация растворенного МЕН-PPV (до 0.5 % по массе) не должна влиять на спектр КР самого хлорбензола, а полоса  $1003 \text{ см}^{-1}$  хлорбензола не перекрывается с полосами МЕН-PPV и TNF.

#### Процедура обработки спектров КР растворов

Последовательная процедура обработки спектров КР растворов была следующей.

- 1) **Вычитание фона.** Вычитание фона проводилось аналогично описанному в п.3.1.2 (см. Рис. 44-а).
- 2) **Определение положения линии лазера.** Аналогично измерениям в пленках, при обработке спектров КР растворов проводилось многократное измерение спектра излучения лазера и определение длины волны его излучения из полученных данных (см. Рис. 44-б). Флуктуации спектра лазерного излучения дают вклад в точность определения положения пиков КР. Для получения максимальной точности положения пиков КР определялись относительно полосы КР хлорбензола  $1003 \text{ см}^{-1}$ .
- 3) **Корректировка интенсивностей.** Для точного определения относительных интенсивностей КР проводилась корректировка измеренного спектра с учетом спектра поглощения. На Рис. 50а представлен спектр КР раствора эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF в хлорбензоле и спектр поглощения в диапазоне длин волн, соответствующем стоксовым отстройкам спектра КР. Т.к. спектр поглощения смеси заметным образом изменяется в данном диапазоне, корректировка измеренного спектра по формуле (18) позволяет получить заметные поправки к интенсивностям в спектре КР растворов (см. Рис. 50б).

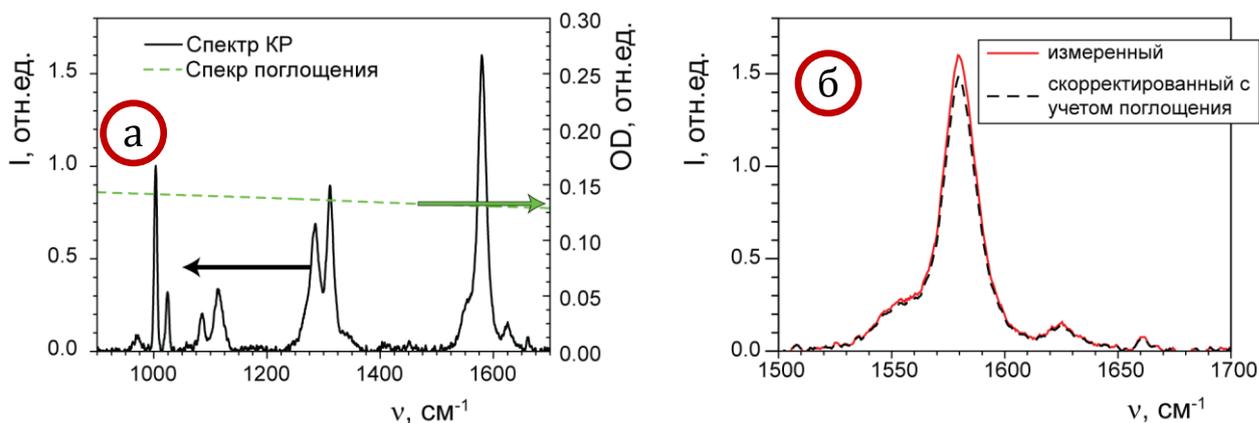


Рис. 50 а – спектр КР раствора эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF в хлорбензоле при концентрации 2.5 г/л и спектр поглощения этой смеси; б – нормированные на полосу хлорбензола на  $1003\text{ см}^{-1}$  спектры КР до и после корректировки на спектр поглощения

4) **Вычитание спектра растворителя.** После корректировки спектра КР на поглощение проводилось вычитание спектра растворителя. Необходимость этой процедуры обусловлена тем, что в спектре КР использованного растворителя – хлорбензола присутствуют колебательные полосы, накладывающиеся на исследуемые полосы СП МЕН-PPV (см. Рис. 51). Перед вычитанием спектра растворителя проводилась нормировка спектра на интенсивность полосы хлорбензола на отстройке  $1003\text{ см}^{-1}$ . Для точной нормировки проводилась аппроксимация этой полосы функцией Гаусса. Процедура аналогична проводимой при определении положения пика (2).

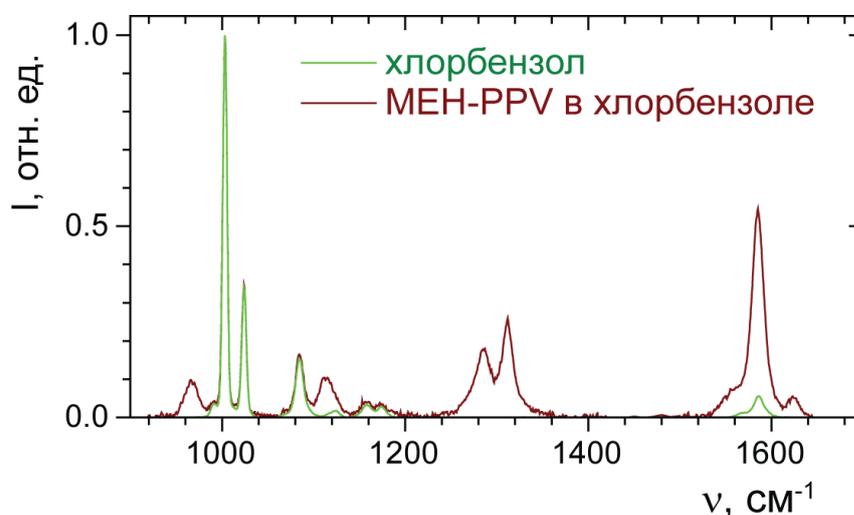


Рис. 51. Спектры КР МЕН-PPV в хлорбензоле и чистого хлорбензола.

### 3.1.6. КР в растворах МЕН-PPV:TNF

На рис. 52 изображены спектры КР растворов МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF после обработки. В спектре раствора смеси, так же как и в спектрах пленок, видны только полосы МЕН-PPV, которые и в этом случае оказались намного сильнее полос TNF. Видно, что все полосы МЕН-PPV кроме полосы  $966\text{ см}^{-1}$ , в несколько раз интенсивнее в растворе смеси, чем в растворе МЕН-PPV. Это увеличение интенсивности следует отнести на счет эффекта резонансного КР, т.к. длина волны возбуждения КР  $670\text{ нм}$  соответствует заметному поглощению смеси МЕН-PPV:TNF и пренебрежимо малому поглощению чистого МЕН-PPV (Рис. 42а). Интенсивности и положения полос КР, рассчитанные из приведенных спектров приводятся в табл. 3.

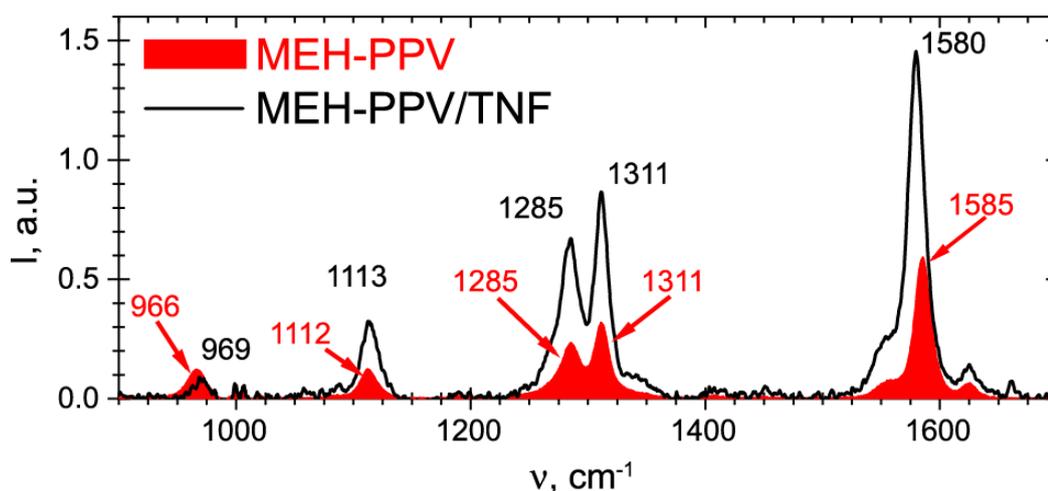


Рис. 52. Спектры КР МЕН-PPV (2.5 г/л) и эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF (2.5г/л МЕН-PPV) в растворах хлорбензола. Спектры нормированы на полосу хлорбензола  $1003\text{ см}^{-1}$ , после чего полосы растворителя вычтены. Спектр раствора МЕН-PPV/TNF скорректирован на его спектр поглощения (Рис. 42б) согласно формуле (17).

На Рис. 53 представлены спектры КР растворов МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF в области полос  $1582$  и  $966\text{ см}^{-1}$ . Аналогично пленкам, в растворе МЕН-PPV:TNF наблюдается уменьшение частот полос  $1557$  и  $1582\text{ см}^{-1}$ . Отметим, что величина сдвига в растворе оказалась даже выше чем в пленке и составила  $5\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu/\nu - 0.3\%$ ). Кроме того, в отличие от пленок, в спектре

раствора наблюдается уширение полосы  $1582\text{ см}^{-1}$  (см. Рис. 53а и табл. 3). Аналогично пленкам, при добавлении TNF частота полосы  $966\text{ см}^{-1}$  возрастает и ее интенсивность уменьшается. При этом сдвиг полосы  $966\text{ см}^{-1}$  составляет  $\sim 3.5\text{ см}^{-1}$  (0.4%), что почти в два раза меньше, чем в пленках, а ее относительная интенсивность  $I_{966}/I_{1582}$  падает в  $\sim 3$  раза, что существенно выше, чем в пленках. Уменьшение интенсивности и увеличение частоты полосы  $966\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые как в растворах, так и в пленках, по-видимому, выступают характерной особенностью образования КПЗ между МЕН-PPV и TNF.

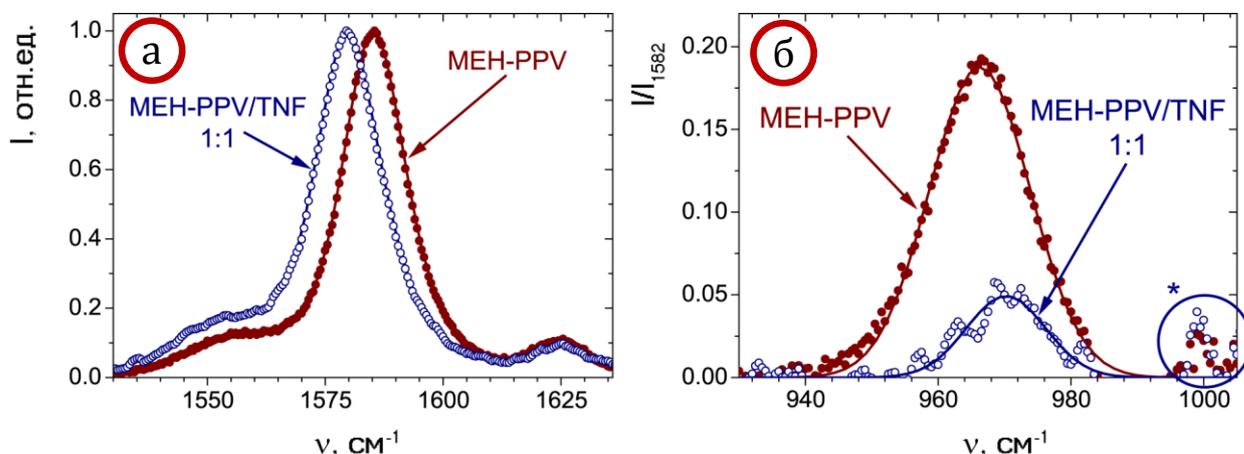


Рис. 53. Спектры КР растворов МЕН-PPV (2.5 г/л) и эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF (по 2.5 г/л МЕН-PPV и TNF). (а) – полоса  $1582\text{ см}^{-1}$ , (б) – полоса  $966\text{ см}^{-1}$ . Спектры нормированы на пиковую интенсивность полосы  $1582\text{ см}^{-1}$ ; \* - область полосы хлорбензола.

В табл. 3 приведены характерные параметры спектров КР МЕН-PPV в растворах МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF. Значения, приведенные в таблице, получены из представленных выше спектров КР. Оценка погрешностей приведенных значений положений пиков полос КР проводилась аналогично пленкам. Эти погрешности, в основном, связаны с нестабильностью положения линии лазера. Значения относительных интенсивностей рассчитаны по пиковым интенсивностям с учетом коррекции на спектр поглощения образца согласно формуле (17). Погрешности определения

относительных интенсивностей связана как с шумом измерений, так и с неточностями вносимыми при обработке спектров (нормировка, вычитание спектра растворителя).

Табл. 3. Параметры полос КР 966 и 1582  $\text{см}^{-1}$  растворов МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF. <sup>a</sup> – по полувысоте, <sup>b</sup> – значения рассчитаны по пиковым интенсивностям с учетом коррекции на спектр поглощения образца согласно формуле (17).

Образец	Положение пика, $\text{см}^{-1}$		Ширина <sup>a</sup>	
	«966 $\text{см}^{-1}$ »	«1582 $\text{см}^{-1}$ »	«1582 $\text{см}^{-1}$ », $\text{см}^{-1}$	$I_{966}/I_{1582}$ <sup>b</sup> , %
МЕН-PPV	$966.6 \pm 0.3$	$1584.9 \pm 0.3$	$15.8 \pm 0.3$	$18.0 \pm 1.0$
МЕН-PPV:TNF 1:1	$970.0 \pm 0.4$	$1579.8 \pm 0.3$	$18.7 \pm 0.4$	$5.6 \pm 1.0$

Характер основных изменений спектров КР и поглощения смесей МЕН-PPV:TNF при увеличении концентрации TNF оказался общим для пленок и растворов: появление полосы поглощения ниже края основного поглощения МЕН-PPV; уменьшение частоты полосы КР 1582  $\text{см}^{-1}$ ; уменьшение относительной интенсивности полосы КР 966  $\text{см}^{-1}$  и увеличение ее частоты. Вместе с тем, выявлено и существенное отличие пленок и растворов: в пленках МЕН-PPV:TNF наблюдался красный сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV, тогда как в растворах он отсутствовал.

## 3.2. Анализ результатов

### 3.2.1. КПЗ в растворах и пленках

При смешивании МЕН-PPV и TNF в полосе прозрачности смеси появляется широкая полоса поглощения, приписанная полосе поглощения КПЗ [96]. В колебательных спектрах пленок смесей МЕН-PPV:TNF сдвиги характерных полос МЕН-PPV и TNF [97] были приписаны образованию слабого межмолекулярного КПЗ между МЕН-PPV и TNF в основном электронном состоянии. Согласно Малликену [12], в простейшей модели

слабого КПЗ происходит перенос части электронной плотности с НОМО донора (МЕН-PPV) на LUMO акцептора (TNF) в основном электронном состоянии. При этом можно ожидать, что уменьшение электронной плотности на связывающей НОМО МЕН-PPV приведет к уменьшению колебательных частот валентных СС связей. Это объясняет наблюдаемый низкочастотный сдвиг полосы КР МЕН-PPV  $1582 \text{ см}^{-1}$ .

С другой стороны, это уменьшение частоты могло бы быть следствием увеличения эффективной длины сопряжения полимера и/или межмолекулярных взаимодействий, поскольку в пленках смесей наблюдается также красный сдвиг края оптического поглощения полимера (Рис. 42а). Известно, что характерным признаком увеличения длины сопряженной цепи служит красное смещение ее основной полосы оптического поглощения. Однако в растворах смесей красного сдвига полосы поглощения не наблюдалось (Рис. 42б). Поскольку сдвиг полосы КР МЕН-PPV  $1582 \text{ см}^{-1}$  имел место и в пленках и в растворах смеси, можно предположить, что изменение длины сопряжения не является основной причиной этого сдвига.

Из многочисленных исследований легированных PPV, для которых величина перенесенного заряда кратна заряду электрона, известно, что моды фенильного кольца весьма чувствительны к изменению плотности  $\pi$ -электронов сопряженной цепи. Так, при *p*-легировании PPV частоты мод фенильного кольца изменяются примерно на  $15 \text{ см}^{-1}$  (1%) [65, 98]. Опираясь на эти данные, можно предположить, что сдвиг в  $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$  моды  $1582 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшийся в пленках МЕН-PPV:TNF, соответствует уменьшению электронной плотности на сопряженной цепи на  $0.2e^-$ .

Аналогично пленкам, в растворах МЕН-PPV:TNF обнаружена новая широкая полоса поглощения в оптической щели МЕН-PPV и уменьшение частоты КР  $1582 \text{ см}^{-1}$  на  $5 \text{ см}^{-1}$  (см. Рис. 53а и табл. 3). Отметим, что интенсивность новой полосы поглощения, нормированная на интенсивность основной полосы МЕН-PPV на  $\sim 2.5 \text{ эВ}$ , примерно одинакова в растворах и в

пленках. Разумно отнести эти изменения оптических спектров МЕН-PPV в растворах, главным образом, на счет переноса заряда с цепи полимера на молекулу акцептора в основном электронном состоянии и образованию слабого межмолекулярного КПЗ.

### 3.2.2. Резонансное КР в КПЗ

Длина волны возбуждения КР 670 нм попадает в полосу поглощения КПЗ (Рис. 42). Резонансные условия возбуждения КР для КПЗ означают, что эффективность КР может существенно возрасти по сравнению с чистым полимером. Действительно, в спектрах растворов смесей МЕН-PPV:TNF интенсивности полос МЕН-PPV выше интенсивностей соответствующих полос чистого МЕН-PPV примерно в три раза (см. рис. 52), что следует отнести на счет эффекта РКР.

Можно полагать, что эффект возрастания интенсивности КР в пленках МЕН-PPV:TNF за счет РКР окажется такого же порядка. Хотя измерения абсолютных интенсивностей КР в спектрах пленок не проводилось, сильный эффект РКР мог бы проявляться в изменениях относительных интенсивностей и форм полос спектра КР. Например, если лишь некоторая часть сопряженных цепей МЕН-PPV участвует в образовании КПЗ, то только эти цепи должны проявляться в спектре КР. Тем не менее, спектры КР пленок оказались очень близки по положениям полос и относительным интенсивностям к спектрам, полученным в [15] при возбуждении на длине волны 1064 нм, для которой оптическое поглощение КПЗ, по крайней мере, на порядок величины меньше, чем на 670 нм. Почти одинаковые сдвиги полос КР  $1582 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые при добавлении TNF для этих двух длин волн возбуждения, указывают, что эффект РКР для длины волны 670 нм существенно не сказывается на положении и форме полосы  $1582 \text{ см}^{-1}$ . Более того, то, что полученная зависимость сдвига полосы КР от концентрации КПЗ связана с переносом электронной плотности с цепи полимера, подтверждается и данными дифференциальной сканирующей калориметрии

[60], которые однозначно указывают на то, что сопряженная цепь насыщается молекулами акцептора при его молярной доле между 0.2 до 1, что и наблюдается в КР (см. рис. 48).

Можно предположить, что эффект РКР не очень значителен в силу того, что вектор дипольного момента перехода, отвечающего поглощению КПЗ, почти перпендикулярен направлению цепи полимера, которому соответствует наибольшая компонента тензора КР. Это предположение основано на том, что для КПЗ сопряженных молекул характерна конфигурация плоскостей донора и акцептора «лицом к лицу» [99], в которой дипольный момент перехода КПЗ почти перпендикулярен плоскостям донора и акцептора [13, 100-102].

### **3.2.3. Особенности частичного переноса заряда с сопряженной цепи в пленках**

Из рис. 47 видно, что полосы КР полимера при добавлении TNF сдвигаются как целое, причем полоса  $1582\text{ см}^{-1}$  при этом сужается (рис. 48). Существенно, что сдвиг и сужение наблюдается и при малых концентрациях TNF (рис. 48). Отметим, что монотонные сдвиги полос КР МЕН-PPV с добавлением TNF качественно отличаются от изменений спектров КР при легировании PPV, где изменение уровня легирования приводит не к сдвигам, а к изменениям интенсивностей полос, отвечающим легированным и нелегированным сопряженным цепям [103]. Аналогичный эффект наблюдался и в КПЗ небольших молекул: при образовании комплекса в колебательном спектре появляется новая полоса, отвечающая колебаниям участвующих в нем молекул (см. например [104]).

Поскольку эффект РКР в первом приближении существенно не сказывается на формах и положениях полос КР, сдвиг полос МЕН-PPV, наблюдаемый уже при малых концентрациях TNF, предполагает, что большинство полимерных цепей, активных в КР, вовлечено во взаимодействие с акцептором. В противном случае наблюдалось бы

асимметричное уширение полосы  $1582\text{ см}^{-1}$  при добавлении акцептора, отвечающее суперпозиции полос КР от вошедших в КПЗ и свободных цепей МЕН-PPV.

При добавлении одной молекулы TNF на десять мономерных звеньев МЕН-PPV происходит заметный сдвиг и сужение полосы КР  $1582\text{ см}^{-1}$ . Это означает, что в среднем каждая молекула акцептора взаимодействует, по крайней мере, с 10 мономерными звеньями полимера. При этом происходит частичный перенос плотности  $\pi$ -электронов с протяженного сопряженного фрагмента МЕН-PPV на молекулу TNF, как изображено на Рис. 54. Суммарный перенос электронной плотности с мономера СП на молекулы акцептора приводит к сдвигу полосы  $1582\text{ см}^{-1}$ .

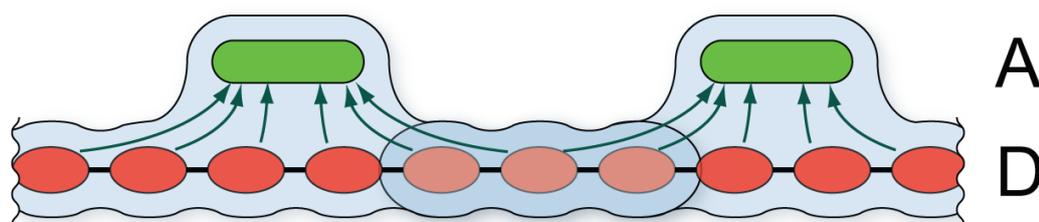


Рис. 54. Делокализация КПЗ вдоль цепи СП. А – акцептор, D – донор (СП). Стрелки указывают перемещение плотности сопряженных  $\pi$ -электронов на молекулу TNF.

Полагают, что сопряженные полимеры можно представить набором сопряженных фрагментов, длина которых для МЕН-PPV может составлять 5–10 мономерных звеньев [51]. Естественно предположить, что эффективная длина сопряжения задает число мономерных звеньев полимера, которые могут взаимодействовать с одной молекулой TNF. Действительно, эффективная длина сопряжения определяет характерную длину делокализации  $\pi$ -электронов, что позволяет всему сопряженному фрагменту взаимодействовать с молекулой TNF. При этом длина молекулы TNF такова, что ее молекулярные орбитали могут перекрываться с сопряженным фрагментом МЕН-PPV длиной не более одного мономерного звена. Таким

образом, область контакта молекулы TNF с МЕН-PPV задает «точку стока» электронной плотности  $\pi$ -электронов с полимер на акцептор (Рис. 55). Так как среднее число мономерных звеньев в сопряженном фрагменте около пяти [51], то взаимодействие с 10 звеньями полимера может быть обеспечено, если одна молекула акцептора будет взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами. Допустим, что при образовании КПЗ плоскость сопряженного фрагмента МЕН-PPV ориентирована по отношению к плоскости TNF «лицом к лицу». Тогда молекула TNF, взаимодействующая с двумя сопряженными фрагментами МЕН-PPV, могла бы находиться между ними (Рис. 55), образуя две «точки стока». Отметим, что межмолекулярные донорно-акцепторные КПЗ такой конфигурации формируются для небольших сопряженных молекул (см., например, [105]).

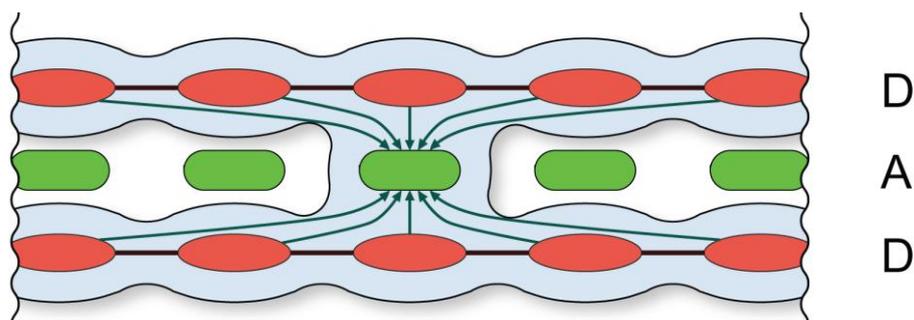


Рис. 55. Схема возможной геометрии КПЗ между сопряженным фрагментом МЕН-PPV (D) и молекулами TNF (A) при МЕН-PPV:TNF=1:0.5. Стрелки указывают перемещение плотности сопряженных  $\pi$ -электронов на одну молекулу TNF, образуя «точку стока» электронной плотности.

При увеличении молярной концентрации TNF свыше 0.1 также происходит плавный сдвиг всей полосы КР  $1582\text{ см}^{-1}$  (рис. 47а). Это означает, что с одним сопряженным фрагментом полимера может взаимодействовать несколько молекул TNF.

### 3.2.4. Моделирование спектра КР КПЗ СП

Для того, чтобы обосновать предположение о влиянии длины делокализации КПЗ на зависимость ширины и положения полосы КР от

концентрации акцептора была предложены следующая модель. Будем полагать, что делокализация  $\pi$ -электронной плотности вдоль сопряженного фрагмента цепи полимера приводит к тому, что одна молекула акцептора «собирает» электронную плотность со всего такого фрагмента. При этом сопряженный фрагмент может взаимодействовать сразу с несколькими молекулами акцептора (см. Рис. 54). Рассмотрим ансамбль таких сопряженных фрагментов одинаковой длины  $CL$ , измеряемой количеством мономеров. Предположим, что, (I) перекрытие орбиталей СП и одной молекулы акцептора происходит в пределах одного мономерного звена; (II) электронная плотность каждого мономерного звена уменьшается на  $q/CL$ , где  $q$  есть заряд перенесенный на одну молекулу акцептора; (III) молекулы акцептора образуют КПЗ независимо друг от друга; (IV) максимальное количество акцепторов, взаимодействующих с сопряженным фрагментом, соответствует длине фрагмента –  $CL$ .

С учетом данных предположений нетрудно получить, что уменьшение электронной плотности на мономерном сегменте цепи  $\delta_n = nq/CL$  подчиняется биномиальному распределению:

$$P_{\delta_n} = C_{CL}^n \cdot X^n (1-X)^{CL-n}, \quad (19)$$

где  $C_{CL}^n$  – биномиальный коэффициент, а  $X$  – молярное соотношение акцептора к донору, соответствующее вероятности того, что мономерное звено образует контакт с молекулой акцептора.

В соответствии с экспериментальными данными, перенос электронной плотности с МЕН-PPV на TNF приводит к уменьшению как частоты, так и ширины полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно спектр КР является суперпозицией  $CL$  полос, каждой из которых соответствует перенос электронной плотности  $\delta_n$ :

$$S(\nu) = \sum_{n=1}^{CL} P_{\delta_n} \cdot F(\nu, \delta_n), \quad (20)$$

где функция  $F(\delta_n)$  описывает полосу КР мономерного сегмента, взаимодействующего с  $n$  молекулами акцептора. Если пренебречь эффектом резонансного КР, предположив, что  $\int F(\delta_n) d\nu = const$ , а частота и ширина полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$  зависят линейно от  $\delta_n$ , можно смоделировать спектр КР. На Рис. 56-а изображены рассчитанные спектры полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$  при  $X$  в соответствии с формулой (20), где функции  $F(\delta_n)$  имеют форму гауссиана. Гистограмма соответствует распределению  $P(\delta_n)$  рассчитанному по формуле (19) при  $X=0; 0.5; 1$ . Из модели следует, что при  $X=0$  и  $1$ , распределение мономеров по сдвигу полосы КР отсутствует, т.к. количество молекул акцептора, взаимодействующих с мономером СП – либо равно нулю ( $\delta_0 = 0$ ), либо равно одна ( $\delta_{CL} = q$ ).

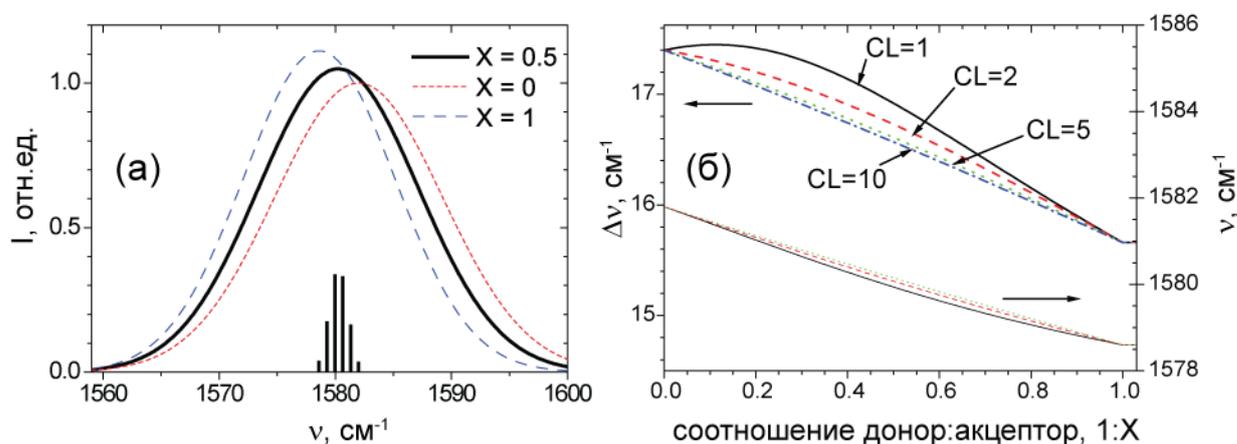


Рис. 56. (а) расчетный спектр КР полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$  при  $CL=5$  и различных  $X$  в соответствии с формулой (20), функции  $F(\delta_n)$  имеют форму гауссиана. Гистограмма соответствует распределению  $P(\delta_n)$  рассчитанному по формуле (19) при  $X=0.5$ . (б) зависимости ширины и положения пика полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$  от  $X$  при различных  $CL$ . Крайние значения при  $X=0$  и  $1$  взяты из экспериментальных данных.

На Рис. 56-б изображены рассчитанные по формуле (19) зависимости ширины и положения пика полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$  от  $X$  при различных  $CL$ . Как видно из рисунка, в случае  $CL=1$  (нет делокализации) при низких

концентрациях акцептора ( $X \leq 0.2$ ) ширина полосы должна возрастать. Этот результат ожидаем, т.к. в этом случае полоса КР есть суперпозиция двух компонент: КПЗ и свободных сегментов с различными весовыми коэффициентами, определяемыми  $X$ . Однако при больших масштабах делокализации ширина зависит монотонно от концентрации. При  $CL > 5$  зависимость становится линейной несмотря на то, что при  $0 < X < 1$  полоса является суперпозицией нескольких полос с разными частотами.

Таким образом, модель объясняет экспериментально наблюдаемое сужение полосы КР СП при низких концентрациях акцептора (Рис. 48), как результат делокализации КПЗ вдоль цепи полимера. Однако следует отметить, что расчетная зависимость очень слабо чувствительна к изменению  $CL$  уже при  $CL > 2$ .

Использованная модель предсказывает насыщение сдвигов спектра КР при увеличении концентрации акцептора после  $X=1$ , тогда как экспериментально наблюдается насыщение уже при  $X \leq 0.5$  (см. Рис. 48). Это несоответствие появляется из сделанного приближения (I) и может быть преодолено, если предположить, что одна молекула TNF присоединяется сразу к двум мономерным звеньям МЕН-PPV. Так может получиться, если, например, молекула TNF ориентирована вдоль цепи полимера, т.к. молекула TNF длиннее мономерного звена МЕН-PPV.

Следует также отметить, что в растворе КПЗ полоса  $1580 \text{ см}^{-1}$  уширяется по сравнению с чистым полимером. Из имеющихся спектроскопических данных трудно понять связано ли это уширение с суперпозицией полос КР КПЗ и чистого полимера, или же с особенностями образования КПЗ в растворе.

Таким образом, предложенная модель описывает монотонный сдвиг и уширение полосы КР  $1580 \text{ см}^{-1}$  МЕН-PPV наблюдаемый в смеси с TNF. Модель предполагает, что молекула акцептора «собирает» электронную плотность с протяженного сопряженного фрагмента цепи, который

одновременно взаимодействует сразу с несколькими молекулами акцептора. Из экспериментальных данных следует, что стехиометрия КПЗ в расчете на мономерный сегмент полимера может быть 1: X (МЕН-PPV:TNF) при  $X \leq 0.5$ . Минимальное значение X соответствует самому длинному сопряженному фрагменту, взаимодействующему с одной молекулой TNF.

### 3.2.5. Планаризация сопряженных фрагментов полимера

При добавлении TNF к МЕН-PPV в спектрах КР как растворов, так и пленок заметно меняется полоса  $966 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая внеплоскостному деформационному колебанию связей СН винильной группы: ее интенсивность падает, а частота возрастает (рис. 48). Из литературных данных (см., например, [27]) известно, что колебательная мода  $970 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая как сильная полоса в спектре ИК поглощения PPV и его олигомеров, в результате нарушения плоскостности винильной группы может проявляться в спектре КР. В этой же работе указывается на уменьшение частоты данной моды при переходе от олигомеров к полимеру, при котором, как считают авторы, происходит нарушение плоскостности молекул. Полоса  $966 \text{ см}^{-1}$  отчетливо видна в спектрах КР растворов и пленок чистого МЕН-PPV (рис. 47-б и Рис. 53-б), указывая на некоторую непланарность конформации сопряженной цепи полимера, нарушающую ее  $C_{2h}$  симметрию. Поэтому уменьшение относительной интенсивности полосы  $966 \text{ см}^{-1}$  ( $I_{966}/I_{1582}$ ) и увеличение ее частоты, наблюдаемые как в пленках, так и в растворе смесей МЕН-PPV:TNF, указывают на то, что сопряженные фрагменты полимера становятся более планарными при образовании КПЗ.

Так как сопряженная цепь становится более планарной, то можно было бы ожидать увеличения эффективной длины сопряжения полимера при образовании КПЗ. Увеличению эффективной длины сопряжения должно соответствовать красное смещение полосы оптического поглощения полимера. В смесях МЕН-PPV:TNF красное смещение полосы поглощения МЕН-PPV наблюдалось только в пленках, тогда как в растворах она не

смещалась (рис. 42). Следовательно, увеличение планарности в данном случае не приводит к заметному увеличению эффективной длины сопряжения. Количественный анализ изменения ДС в КПЗ СП проводится в главе 4, в которой исследованы зависимости спектров КР и оптического поглощения от температуры.

Нарушение  $C_{2h}$  симметрии полимерной цепи, проявляющееся в появлении полосы КР  $966 \text{ см}^{-1}$ , может быть связано с двумя типами отклонения от планарности: торсионными деформациями или изгибами ее плоскости. Торсионные деформации полимерной цепи уменьшают перекрытие оболочек  $\pi$ -электронов и, следовательно, существенно влияют на эффективную длину сопряжения. Поэтому увеличение планарности, связанное с уменьшением торсионных деформаций, должно сопровождаться возрастанием длины сопряжения цепей МЕН-PPV, взаимодействующих с TNF. Признаков такого возрастания в спектре поглощения раствора не наблюдается. Вместе с тем, можно предположить, что изгибные деформации плоскости сопряженной цепи могут влиять на перекрытие оболочек  $\pi$ -электронов существенно слабее [106], поэтому такая деформация могла бы объяснить улучшение планарности сопряженной цепи без изменения ее эффективной длины сопряжения.

### **3.2.6. Красный сдвиг полосы поглощения полимера в пленках**

Красный сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV в пленках смесей может быть связан как с изменением длины сопряжения, так и с изменением локального диэлектрического окружения полимерных цепей, образующих КПЗ.

#### **Изменение длины сопряжения**

Предположим, что сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV при добавлении TNF в пленках вызван увеличением длины сопряжения полимера. На это может указывать увеличение соотношения интенсивностей полос КР  $I_{1550}/I_{1625}$

[57, 66], наблюдаемое в пленках МЕН-PPV:TNF (рис. 47а). Кроме того, увеличение эффективной длины сопряжения обычно сопровождается низкочастотным сдвигом валентных СС колебаний сопряженной цепи [48, 107]. Принято считать, что уменьшение колебательных частот и красные сдвиги спектров оптического поглощения, наблюдаемые при охлаждении, связаны, в основном, с увеличением длины сопряжения [31, 67, 108]. Проведенные измерения сдвигов спектров КР и оптического поглощения пленок МЕН-PPV при охлаждении указывают, что красному сдвигу края поглощения МЕН-PPV на 0.07 эВ отвечает сдвиг полосы КР  $1582 \text{ см}^{-1}$  на  $0.5 \text{ см}^{-1}$  (см. п.4.2.2). Похожие сдвиги при охлаждении наблюдались для пленок симметрично замещенного аналога МЕН-PPV [31].

Следовательно, если красный сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV на  $\sim 0.2$  эВ в пленках МЕН-PPV:TNF обусловлен, в основном, увеличением длины сопряжения полимера, то ему должен отвечать низкочастотный сдвиг полосы КР  $1582 \text{ см}^{-1}$  на величину превышающую  $1 \text{ см}^{-1}$ . Разумно ожидать, что этот сдвиг будет аддитивен сдвигу, обусловленному частичным переносом заряда с полимера на акцептор. Тогда сдвиг полосы  $1582 \text{ см}^{-1}$  должен быть выше в пленке, чем в растворе, где признаков изменения эффективной длины сопряжения при образовании КПЗ не наблюдается. Однако наблюдаемый сдвиг в пленке не превышает  $4 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в растворе он более  $5 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, если степень переноса заряда между МЕН-PPV и TNF в растворе и в пленках примерно одинаковы, на что указывают сдвиги полос КР, то изменение длины сопряжения вряд ли может быть основной причиной красного сдвига полосы поглощения полимера в пленках смесей. Отметим, что увеличение эффективной длины сопряжения могло бы объяснить такой красный сдвиг, если предположить, что оно сопровождается уменьшением степени переноса заряда между МЕН-PPV и TNF. Исследование этой возможности находится вне рамок настоящей работы.

### **Изменение локального окружения**

Предложенная структура КПЗ (Рис. 55), в которой с одной молекулой акцептора может взаимодействовать две сопряженных цепи, означает, что образование КПЗ может заметно влиять на взаимодействие сопряженной цепи с ее локальным окружением. В пленках это межцепные взаимодействия и взаимодействия с молекулами акцептора. В растворах к этим взаимодействиям цепи с локальным окружением добавляются взаимодействия с молекулами растворителя. Разумно ожидать, что эффект изменения диэлектрического локального окружения при образовании КПЗ более всего выражен в пленках. Действительно, в растворе, по-видимому, преобладает взаимодействие полимера с молекулами растворителя, а взаимодействие между цепями и с молекулами акцептора менее существенно. Тогда красный сдвиг полосы поглощения полимера при добавлении акцептора, наблюдаемый только в пленках, можно отнести на счет более выраженного эффекта локального окружения сопряженной цепи, образующей КПЗ.

### **3.3. Основные результаты**

В данной главе исследовано основное электронное состояние полимерных  $\pi$ -сопряженных цепей, образующих КПЗ с низкомолекулярным органическим акцептором на примере смесей МЕН-PPV:TNF и МЕН-PPV/DNAQ, методами спектроскопии КР и оптического поглощения. Показано, что взаимодействие в основном электронном состоянии между сопряженными цепями полимера и молекулами акцептора приводит к характерным изменениям оптических и спектров КР в смеси. Изменения в спектрах КР МЕН-PPV аналогичны в пленках и растворах и состоят в сдвигах характеристичных полос, изменениях их ширин и интенсивностей: полоса  $1582\text{ см}^{-1}$  сдвигается на  $3.5\text{ см}^{-1}$  в пленках и на  $5\text{ см}^{-1}$  в растворах в сторону меньших частот, полоса  $966\text{ см}^{-1}$  сдвигается на  $7\text{ см}^{-1}$  в пленках и на  $3.5\text{ см}^{-1}$  в растворах в сторону больших частот, а её относительная

интенсивность  $I_{966}/I_{1582}$  падает в 2 раза в пленках и в 3 раза в растворах [89]. Изменения оптических спектров поглощения смеси включают в себя появление полосы КПЗ как в растворах, так и в пленках, а также красный сдвиг основной полосы поглощения полимера, наблюдаемый только в пленках.

Полученные в данной главе экспериментальные данные указывают на то, что перенос электронной плотности с сопряженной цепи полимера на молекулу акцептора составляет примерно  $0.2e^-$ . При этом свойства сопряженных фрагментов полимера, образующих КПЗ, заметно меняются. Обнаружено, что они могут стать более планарными в КПЗ. Показано, что если степень переноса заряда в растворах и пленках примерно одинакова, то эффективная длина сопряжения полимерных цепей заметно не изменяется при образовании КПЗ, несмотря на то, что наблюдаемое поведение характеристической колебательной моды полимера на  $966\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об увеличении их планарности. Существенно, что даже при малых концентрациях акцептора (10% мол.) бóльшая часть сопряженных полимерных цепей, наблюдаемых в КР, вовлечена в КПЗ. Предложено, что сопряженные фрагменты полимера могут образовывать КПЗ переменного состава МЕН-PPV:TNF=1:X, где  $0.1 \leq X \leq 0.5$  в расчете на мономерное звено полимера, причем одна молекула TNF может взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами МЕН-PPV [90]. Показано, что полимерные сопряженные цепи, вовлеченные в КПЗ, могут заметно изменять свое взаимодействие с локальным окружением [90].

## **Глава 4. Спектроскопия поглощения и КР: температурные зависимости**

Четвертая глава посвящена анализу конформации сопряженных цепей полимера МЕН-PPV, вовлеченного в комплекс с переносом заряда в пленках МЕН-PPV:TNF. Анализ основан на результатах температурных измерений спектров поглощения и КР [109]. Спектроскопия КР используется для исследования зависимости степени переноса заряда от температуры, а результаты температурных зависимостей спектров поглощения используются для исследования конформационных свойств МЕН-PPV в КПЗ. Для интерпретации экспериментальных результатов предложена модель *тепловых торсионных колебаний* (ТТК), которая связывает жесткость (и планарность) цепей полимера с эффективной длиной сопряжения [109]. Эта модель, рассматривающая тепловые колебания цепи, применена для аппроксимации экспериментальных зависимостей ширины оптической щели от температуры.

### **4.1. Модель тепловых торсионных колебаний**

Модель ТТК построена на основе известной модели нарушения конформации, предложенной Росси [72]. Модель Росси связывает ДС полимера с корреляционной функцией торсионных углов при заданном потенциале торсионного движения (см. 1.3.4). В отличие от этой модели в модели ТТК энергетический спектр торсионно разупорядоченной цепи СП будет напрямую вычисляться с применением метода Хюккеля (одноэлектронной модели сопряженных молекул). Амплитуды торсионных колебаний получены из решения квантово-механической задачи гармонического осциллятора, что впервые позволит учесть нулевые колебания атомных остовов.

#### 4.1.1. Ширина оптической щели при наличии торсионных деформаций

Для построения простейшей модели, описывающей оптические свойства СП при наличии торсионных деформаций, рассмотрим полиацетилен, который является химически простейшим СП [110]. Определим, как изменяется ширина запрещенной зоны при наличии случайных торсионных деформаций.

Для того чтобы найти ширину оптической щели СП при наличии тепловых деформаций воспользуемся методом Хюккеля [111]. Запишем уравнение Шредингера для цепи СП:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (21)$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан цепи,  $E$  – энергия цепи,  $|\psi\rangle$  – волновая функция. В методе Хюккеля решение уравнения Шредингера для  $\pi$ -электронов ищется в одноэлектронном приближении: движение  $\pi$ -электрона в молекуле не зависит от состояний или числа других электронов, а движение других электронов и ядер не рассматривается. Предполагается, что каждая двойная связь вносит в систему два электрона, атомарные орбитали которых являются  $2p_z$ -орбиталями (см. Рис. 57).

Предполагается, что интересующие нас молекулярные орбитали являются линейными комбинациями атомарных орбиталей р-электронов:

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle, \quad (22)$$

где  $n$  – номер мономерного звена (элементарной ячейки),  $|\psi_n\rangle$  – атомарная орбиталь  $n$ -го р-электрона,  $C_n$  – коэффициент разложения. Для упрощения расчетов принимается, что интеграл перекрытия любых двух несовпадающих атомарных орбиталей равен нулю:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m}. \quad (23)$$

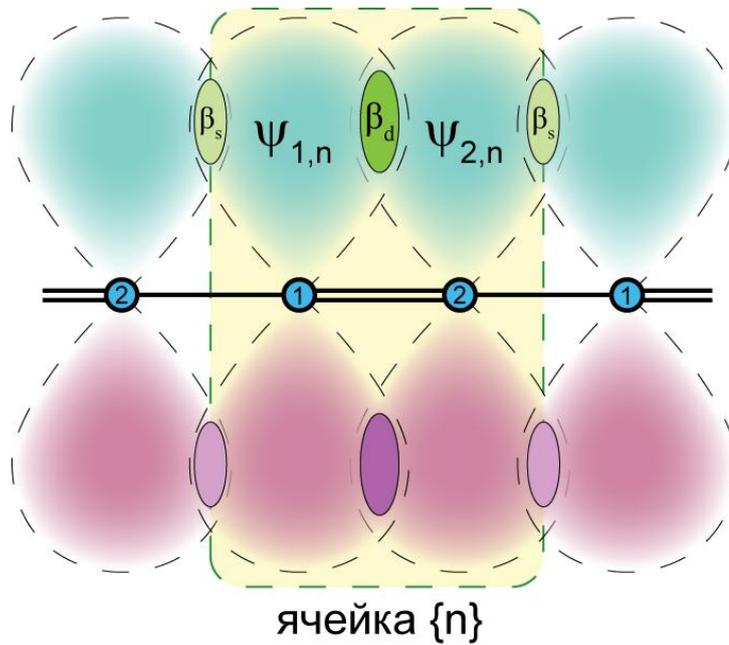


Рис. 57. Структура сопряженных орбиталей полиацетилена.  $\psi_{1,n}$  и  $\psi_{2,n}$  –  $\pi$ -электронные орбитали 1-го и 2-го атомов углерода в элементарном фрагмент цепи,  $\beta_s$  и  $\beta_d$  резонансные интегралы одинарной и двойной связей.

Так как длины связей, а значит и области перекрытия электронных орбиталей полиацетилена чередуются [44], будем рассматривать мономерное звено, содержащее два атома углерода (см. Рис. 57). Для этого перепишем волновую функцию молекулярной орбитали в следующем виде:

$$|\psi\rangle = \sum_n C_{1,n} |\psi_{1,n}\rangle + C_{2,n} |\psi_{2,n}\rangle, \quad (24)$$

где  $|\psi_{1,n}\rangle$  и  $|\psi_{2,n}\rangle$  – p-электронные орбитали 1-го и 2-го атомов в мономерном звене  $n$ ,  $C_{1,n}$  и  $C_{2,n}$  – соответствующие коэффициенты разложения (см. Рис. 57).

Умножим уравнение Шредингера (21) на  $\langle\psi_{1,m}|$  слева и подставим в него выражение для волновой функции (24):

$$\begin{aligned} \sum_n C_{1,n} \langle\psi_{1,m}|\hat{H}|\psi_{1,n}\rangle + C_{2,n} \langle\psi_{1,m}|\hat{H}|\psi_{2,n}\rangle &= C_{1,m} \cdot E, \text{ или} \\ \sum_n C_{1,n} \langle\psi_{1,m}|\hat{H}|\psi_{1,n}\rangle - E \cdot \delta_{n,m} + C_{2,n} \langle\psi_{1,m}|\hat{H}|\psi_{2,n}\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогично для  $\langle \psi_{2,m} |$ :

$$\sum_n C_{1,n} \langle \psi_{2,m} | \hat{H} | \psi_{1,n} \rangle + C_{2,n} \langle \psi_{2,m} | \hat{H} | \psi_{2,n} \rangle - E \cdot \delta_{n,m} = 0. \quad (26)$$

В методе Хюккеля вводятся матричные элементы гамильтониана. Будем считать, что взаимодействовать могут только атомарные орбитали соседних атомов углерода. В этом случае отличными от нуля остаются лишь следующие элементы:

$$\langle \psi_{1,n} | \hat{H} | \psi_{1,n} \rangle = \langle \psi_{2,n} | \hat{H} | \psi_{2,n} \rangle = E_0 - \text{кулоновский интеграл}; \quad (27)$$

$$\langle \psi_{1,n} | \hat{H} | \psi_{2,n} \rangle = \langle \psi_{2,n} | \hat{H} | \psi_{1,n} \rangle = \beta_d - \text{резонансный интеграл двойной связи}; \quad (28)$$

$$\langle \psi_{2,n} | \hat{H} | \psi_{1,n+1} \rangle = \langle \psi_{1,n+1} | \hat{H} | \psi_{2,n} \rangle = \beta_s - \text{резонансный интеграл одинарной связи}.$$

В случае, когда цепь идеально торсионно упорядочена, резонансные интегралы каждой одинарной и двойной связи равны соответственно  $\beta_s$  и  $\beta_d$  (см. Рис. 57). Будем рассматривать тепловое движение молекулы в адиабатическом приближении: все ядра в цепи полимера фиксированы, а ориентации всех  $2p_z$  орбиталей определяются плоскостями, в которых лежат ядра. В молекуле, в которой возможно торсионное движение вокруг одинарной связи, это торсионное движение будет модулировать соответствующий интеграл перекрытия. Для простоты будем считать, что торсионные деформации возможны только вокруг одинарных связей, которые слабее двойных. Приближенно можно записать  $\beta_s(\theta_n) = \beta_s \cos \theta_n$  [72], где  $\theta_n$  – угол между  $n$  и  $n+1$  мономерными звеньями:

$$\langle \psi_{2,n} | \hat{H} | \psi_{1,n+1} \rangle = \langle \psi_{1,n+1} | \hat{H} | \psi_{2,n} \rangle = \beta_s \cos \theta_n. \quad (29)$$

С учетом (27), (28) и (29) выражения (25) и (26) можно переписать:

$$\sum_n C_{1,n} E_0 - E \delta_{n,m} + C_{2,n} \beta_d \delta_{n,m} + \beta_s \cos \theta_n \delta_{n,m-1} = 0,$$

$$\sum_n C_{2,n} E_0 - E \delta_{n,m} + C_{1,n} \beta_d \delta_{n,m} + \beta_s \cos \theta_{n-1} \delta_{n,m+1} = 0.$$

Отсюда получим систему однородных уравнений, из которых могут быть получены значения коэффициентов разложения  $C_{i,n}$  :

$$\begin{cases} C_{1,m} E_0 - E + C_{2,m} \beta_d + C_{2,m-1} \beta_s \cos \theta_{m-1} = 0, \\ C_{2,m} E_0 - E + C_{1,m} \beta_d + C_{1,m+1} \beta_s \cos \theta_m = 0. \end{cases} \quad (30)$$

Полученная система уравнений имеет бесконечное число нетривиальных решений, соответствующих множеству возможных молекулярных  $\pi$ -орбиталей бесконечной цепи. Для определения ширины оптической щели необходимо рассчитать разницу энергий между высшей заполненной (НОМО) и низшей вакантной (LUMO) орбиталями. Очевидно, что точное решение данной системы получено быть не может, так как значения  $\cos \theta_n$  не известны.

Будем рассматривать малые торсионные деформации:

$$\theta_n \ll 1, \quad 1 - \cos \theta_n \ll 1. \quad (31)$$

Чтобы найти приближенное значение ширины оптической щели, соответствующее решению системы (30), в первом приближении найдем ширину оптической щели детерминированной системы, и определим для неё молекулярные орбитали НОМО и LUMO. Будем приближенно считать, что все торсионные углы равны:

$$\cos \theta_m \approx \langle \cos \theta_m \rangle = c, \quad (32)$$

где  $c$  – некоторая близкая к единице константа. Данное приближение описывает регулярно деформированную цепь – спираль. Для решения системы бесконечного числа уравнение сделаем следующую замену:

$$C_{1,n} = e^{ina} C_1; C_{2,n} = e^{-ina} C_2, \quad (33)$$

где  $a$ ,  $C_1$  и  $C_2$  – некоторые константы. Сразу заметим, что из физических соображений следует, что константа  $a$  должна быть действительной, иначе последовательность коэффициентов разложения будет либо бесконечно

возрастать, либо бесконечно убывать. С учетом замены (33) система уравнений (30) приобретет следующий вид:

$$\begin{cases} C_1 e^{ima} E_0 - E + C_2 e^{-ima} \beta_d + C_2 e^{-ima} e^{ia} \beta_s c = 0, \\ C_2 e^{-ima} E_0 - E + C_1 e^{ima} \beta_d + C_1 e^{ima} e^{ia} \beta_s c = 0. \end{cases} \quad (34)$$

Для того чтобы система (34) при любом  $n$  имела нетривиальное решение, ее детерминант должен равняться нулю:

$$\begin{vmatrix} e^{ima} E_0 - E & e^{-ima} \beta_d + e^{ia} \beta_s c \\ e^{ima} \beta_d + e^{ia} \beta_s c & e^{-ima} E_0 - E \end{vmatrix} = 0,$$

$$\text{или } E_0 - E^2 - \beta_d + e^{ia} \beta_s c^2 = 0.$$

Отсюда получим выражение для энергии молекулярных орбиталей:

$$E = E_0 \pm |\beta_d + e^{ia} \beta_s c|. \quad (35)$$

Энергии молекулярных орбиталей НОМО и LUMO СП можно получить из выражения (35) положив  $a = \pi$ :

$$\begin{aligned} E_{LUMO} &= E_0 + |\beta_d - \beta_s c|, \\ E_{НОМО} &= E_0 - |\beta_d - \beta_s c|. \end{aligned} \quad (36)$$

а коэффициенты разложения волновых функций НОМО и LUMO можно получить подставив выражения для энергии (36) в одно из уравнений системы (34):

$$\begin{aligned} C_1 (-1)^m |\beta_d - \beta_s| + C_2 (-1)^m \beta_d - C_2 (-1)^m \beta_s c &= 0, \text{ LUMO}, \\ -C_1 (-1)^m |\beta_d - \beta_s| + C_2 (-1)^m \beta_d - C_2 (-1)^m \beta_s c &= 0, \text{ НОМО}. \end{aligned} \quad (37)$$

Учитывая, что резонансный интеграл двойной связи больше одинарной, получим:

$$C_{1,n}^{LUMO} = (-1)^n C, \quad (38)$$

$$C_{2,n}^{LUMO} = -(-1)^n C,$$

$$C_{1,n}^{НОМО} = C_{2,n}^{НОМО} = (-1)^n C, \quad (39)$$

где  $C$  – константа, которая может быть получена из условия нормировки волновой функции.

Итак, получено решение для приближенной системы (34). Т.к. мы предположили (31), то будем искать решение системы (30) в форме решения (38), (39). Для этого сделаем следующую замену:

$$C_{1,n} = (-1)^n \tilde{C}_{1,n}, \tilde{C}_{1,n} = C + \delta_{1,n}, \quad (40)$$

$$C_{2,n} = (-1)^n \tilde{C}_{2,n}, \tilde{C}_{2,n} = C + \delta_{2,n}, \quad (41)$$

$$\delta_{1,n}, \delta_{2,n} \ll C.$$

Подставив выражения (40) в систему (30) и усреднив по элементарным фрагментам цепи получим:

$$\begin{cases} \langle \tilde{C}_{1,m} \rangle E_0 - E + \langle \tilde{C}_{2,m} \rangle \beta_d - \langle \tilde{C}_{2,m} \cos \theta_m \rangle \beta_s = 0, \\ \langle \tilde{C}_{2,m} \rangle E_0 - E + \langle \tilde{C}_{1,m} \rangle \beta_d - \langle \tilde{C}_{1,m+1} \cos \theta_m \rangle \beta_s = 0. \end{cases} \quad (42)$$

С учетом (31) и (41) можно записать:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{C}_{i,m} \cos \theta_m \rangle &= \langle \tilde{C}_{i,m} \rangle \langle \cos \theta_m \rangle + \langle \delta_{i,m} \rangle \langle \cos \theta - 1 \rangle - \langle \delta_{i,m} (\cos \theta_m - 1) \rangle, \\ \langle \tilde{C}_{i,m} \cos \theta_m \rangle &\approx \langle \tilde{C}_i \rangle \langle \cos \theta \rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

Подставим (43) в систему (42):

$$\begin{cases} \langle \tilde{C}_{1,m} \rangle E_0 - E + \langle \tilde{C}_{2,m} \rangle \beta_d - \langle \tilde{C}_{2,m} \rangle \langle \cos \theta \rangle \beta_s = 0, \\ \langle \tilde{C}_{2,m} \rangle E_0 - E + \langle \tilde{C}_{1,m} \rangle \beta_d - \langle \tilde{C}_{1,m} \rangle \langle \cos \theta \rangle \beta_s = 0. \end{cases} \quad (44)$$

Полученная система из двух уравнений должна иметь нетривиальное решение:  $\langle \tilde{C}_{1,m} \rangle, \langle \tilde{C}_{2,m} \rangle \neq 0$ , т.к. должно выполняться условие (41). Чтобы система (44) могла иметь нетривиальное решение, ее детерминант должен быть равен нулю:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & \beta_d - \langle \cos \theta \rangle \beta_s \\ \beta_d - \langle \cos \theta \rangle \beta_s & E_0 - E \end{vmatrix} = 0,$$

$$\text{или } E_0 - E \text{ }^2 - \beta_d - \langle \cos \theta \rangle \beta_s \text{ }^2 = 0.$$

Отсюда получим выражение для энергии:

$$E = E_0 \pm |\beta_d - \langle \cos \theta \rangle \beta_s|. \quad (45)$$

Аналогичное выражение может быть получено, если в качестве приближенного взять молекулярную орбиталь LUMO (38). Итак, выражение для ширины оптической щели полиацетилена при наличии торсионных деформаций можно записать следующим образом:

$$E_g = 2 \beta_d - \langle \cos \theta \rangle \beta_s . \quad (46)$$

Ширина запрещенной зоны в отсутствие торсионного движения (бесконечно длинной идеальной сопряженной цепи):

$$E_g^0 = 2 \beta_d - \beta_s , \text{ тогда:} \\ E_g - E_g^0 = 2 \beta_s (1 - \langle \cos \theta \rangle) . \quad (47)$$

В полученной формуле элемент  $\langle \cos \theta \rangle$  определяет зависимость ширины запрещенной зоны от тепловых дефектов сопряжения. Из многочисленных экспериментальных исследований известно, что ширина запрещенной зоны сопряженных молекул зависит от их длины  $CL$  в соответствии с законом Куна (см. п.1.1.1):

$$E_g - E_g^0 = \frac{\Delta E}{CL} , \quad (48)$$

где  $E_g^0$  и  $\Delta E$  – параметры, получаемые из аппроксимации, причем параметр  $E_g^0$  описывает ширину оптической щели бесконечно длинной молекулы.

Если принять, что эффективная длина сопряжения  $CL$  ограничена (и определена) тепловыми дефектами, то из сравнения формул (47) и (48) видно, что

$$\frac{1}{CL} \propto 1 - \langle \cos \theta \rangle . \quad (49)$$

Таким образом, показано, что ДС можно выразить через торсионные углы  $\theta_n$ . Следует отметить, что Росси [72] получил аналогичную (48) формулу для зависимости ширины запрещенной зоны от корреляционного параметра  $\lambda_c$  - конформационной длины:

$$E_g - E_g^0 \cong \frac{\beta_s}{\lambda_c}. \quad (50)$$

#### 4.1.2. Влияние температуры на оптическую щель полупроводникового полимера

Рассмотрим влияние температуры на эффективную длину сопряжения в рамках данной модели. Для этого необходимо вычислить величину  $\langle \cos \theta \rangle$ . В случае малых углов отклонения от равновесного состояния, что соответствует условию (31), можно приближенно переписать формулу (49):  $CL \approx \text{const} / \langle \theta^2 \rangle$ . Для вычисления среднего воспользуемся решением задачи о гармоническом осцилляторе (см. Рис. 58). Среднее значение торсионного угла будет записываться так:

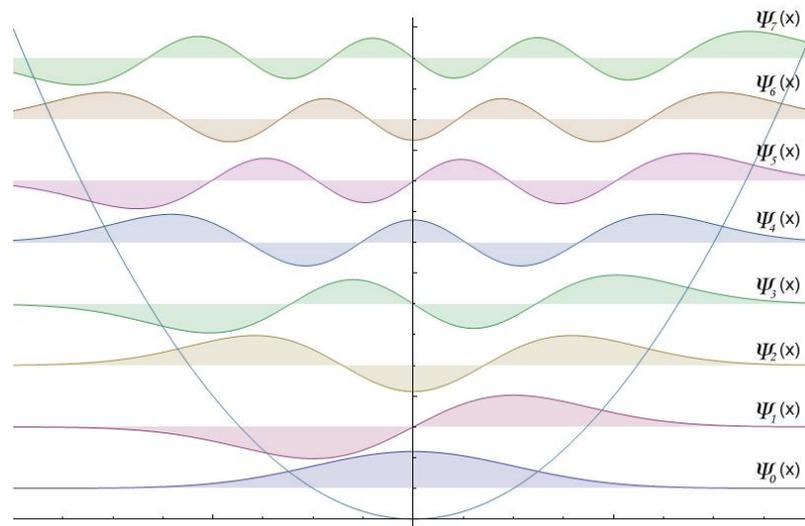


Рис. 58. Потенциал возвращающих сил и волновые функции гармонического осциллятора.

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{1}{\Gamma} \sum_n \langle \theta^2 \rangle_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (51)$$

где  $E_n = \hbar\omega \cdot 1/2 + n$  – энергия осциллятора,  $\Gamma$  – нормировочная константа,

$$\langle \theta^2 \rangle_n = C \cdot \hbar/m\omega \cdot 1/2 + n, \quad (52)$$

а  $\omega$  – угловая частота осциллятора,  $m$  – масса,  $kT$  – температура, умноженная на постоянную Больцмана,  $C$  – константа. Сумма берется по квантовым числам осциллятора. Проведя суммирование ряда (51), получим:

$$CL = CL_0 \cdot \frac{1 - \exp -\varepsilon/kT}{1 + \exp -\varepsilon/kT} = CL_0 \cdot \tanh\left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot kT}\right), \quad (53)$$

где  $\varepsilon = \hbar\omega$  – характерная энергия торсионных колебаний,  $CL_0$  – длина сопряжения при нулевой температуре.

Характерной особенностью полученной формулы является то, что даже при нулевой температуре длина сопряжения полимера ограничена за счет нулевых колебаний атомных остовов. Если  $kT > \varepsilon$  длина сопряжения СП ограничена в основном тепловыми флуктуациями.

Подставив формулу (53) в выражение для ширины оптической щели, (48) получим:

$$E_g = E_g^0 + \frac{\Delta E}{CL_0} \cdot \coth\left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot kT}\right) = E_g^0 + \Delta E \cdot \coth\left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot kT}\right), \quad (54)$$

где  $E_g^0 + \Delta E$  – ширина запрещенной зоны при нулевой температуре,  $\Delta E$  – характерное изменение ширины оптической щели при изменении температуры. Полученную формулу (54) можно использовать при аппроксимации температурных зависимостей ширины оптической щели.

Первый параметр  $E_g^0$  в формуле (54) является аддитивным слагаемым в сумме, не зависящим от температуры. Вторым варьируемым параметром модели  $\Delta E$  характеризует величину сдвига края поглощения от температуры. И, наконец, третий параметр  $\varepsilon$  соответствует минимальной эффективной энергии нарушения конформации. Из вывода формулы (54) следует, что этот параметр в наших приближениях зависит только от силовых констант торсионных деформаций и, следовательно, торсионной жесткости цепи.

Зная эффективную массу мономерного звена СП  $m_T$  и параметр  $\varepsilon$  можно определить торсионную жесткость цепи  $k_T$  :

$$k_T = m_T \omega_T^2 = m_T \varepsilon^2 / \hbar^2 . \quad (55)$$

Величина  $k_T$  характеризует торсионную жесткость цепи.

## 4.2. Экспериментальные результаты

### 4.2.1. Спектры КР

При измерении и обработке спектров КР использовалась техника, описанная в главе 3. Для оценки погрешностей полученных величин были проведены несколько серий экспериментов в одинаковых условиях. Случайная погрешность полученных результатов положения пиков полос находилась в диапазоне 0.1-0.3  $\text{см}^{-1}$ . Эта погрешность в основном связана с нестабильностью длины волны излучения лазера. Температура нагрева образца излучением лазера существенно меньше погрешности установки температуры криостатом (3°C), поэтому ей можно пренебречь.

Измерения спектров в диапазоне 900 – 1800  $\text{см}^{-1}$  проводилось с шагом 2  $\text{см}^{-1}$  (см. Рис. 59), полоса на 1582  $\text{см}^{-1}$  измерялась повторно с шагом 0.5  $\text{см}^{-1}$  (см. Рис. 60). Время измерения в каждой точке составляло 8 секунд. До начала и после конца измерения каждого спектра КР образца измерялось положение линии лазера, в соответствии с которым затем проводилась корректировка результата (подробное описание процедуры измерения см. в п.3.1.2). Положение всех линий определялось путем аппроксимации экспериментальных точек гауссовой функцией по уровню половинной интенсивности.

На Рис. 59 представлены полученные спектры КР пленок МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV:TNF, указаны положения основных линий КР и изменение положения наиболее интенсивной линии в спектре при охлаждении. Образование КПЗ между сопряженным полимером и низкомолекулярным

акцептором приводит к сдвигу наиболее интенсивной полосы в спектре КР МЕН-PPV на  $1582\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот.

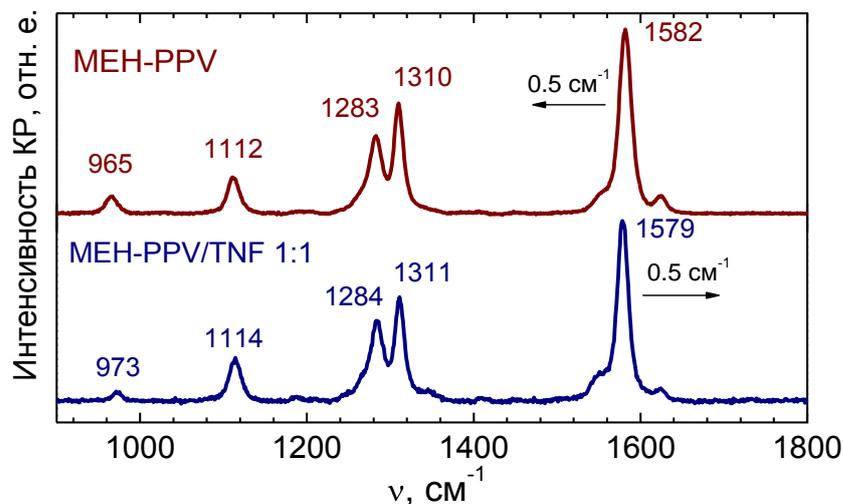


Рис. 59 Спектры КР пленок МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV:TNF. На рис. указаны положения основных полос КР, а стрелками показаны сдвиги полос при охлаждении от 300 до 120 К.

На Рис. 60 представлены более подробные спектры КР этих же образцов в области самой интенсивной полосы, соответствующей симметричному валентному колебанию фенильной группы полимера.

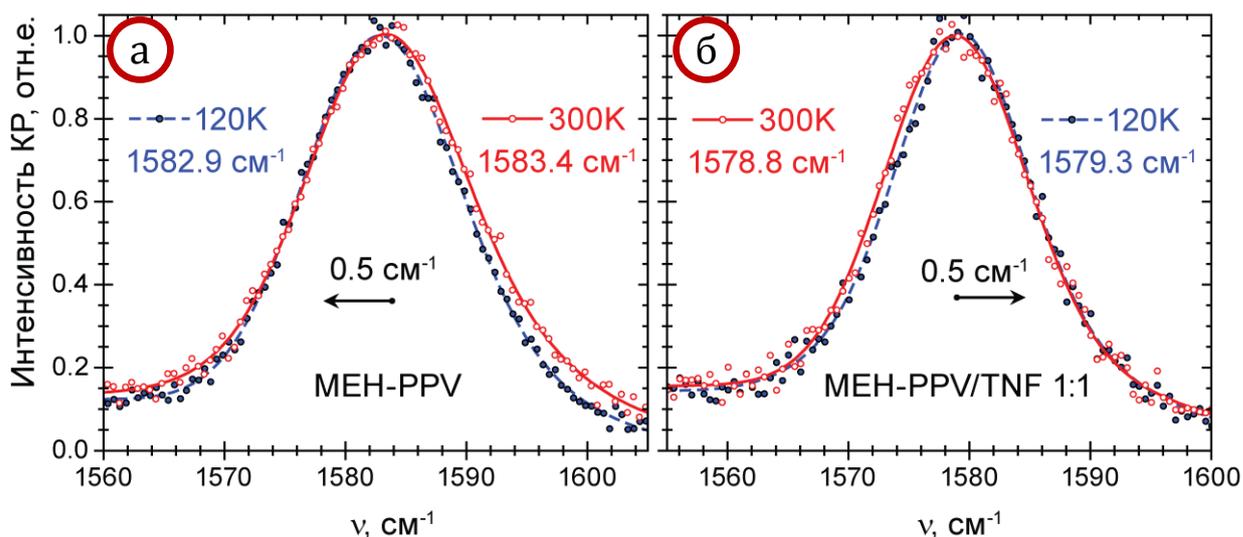


Рис. 60. Спектры КР пленок МЕН-PPV (а) и смеси МЕН-PPV:TNF (б) в области полосы, соответствующей симметричному валентному колебанию фенильной группы полимера.

При охлаждении от комнатной температуры до 120 К в спектре чистого полимера наблюдается сдвиг полосы  $1582\text{ см}^{-1}$  на  $0.5 \pm 0.1\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот. С другой стороны в смеси с акцептором эта полоса сдвигается в сторону больших частот на  $0.5 \pm 0.1\text{ см}^{-1}$ . Хотя наблюдаемые сдвиги полосы КР достоверны с точки зрения погрешности измерения в наших экспериментальных условиях, они всё же весьма незначительны на фоне ширины линии КР сопряженного полимера, которая составляет около  $15\text{ см}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Спектры поглощения

На Рис. 61 представлены измеренные спектры поглощения пленок МЕН-PPV (а) и МЕН-PPV:TNF (б) в зависимости от температуры. Поглощение TNF начинается с 3 эВ и не попадает в изображенный диапазон. Видно, что в обоих образцах при охлаждении наблюдается сдвиг края поглощения в сторону меньших энергий. Основной причиной этого сдвига является изменение ДС МЕН-PPV. Спектр сдвигается как целое, заметного уширения или сужения не происходит.

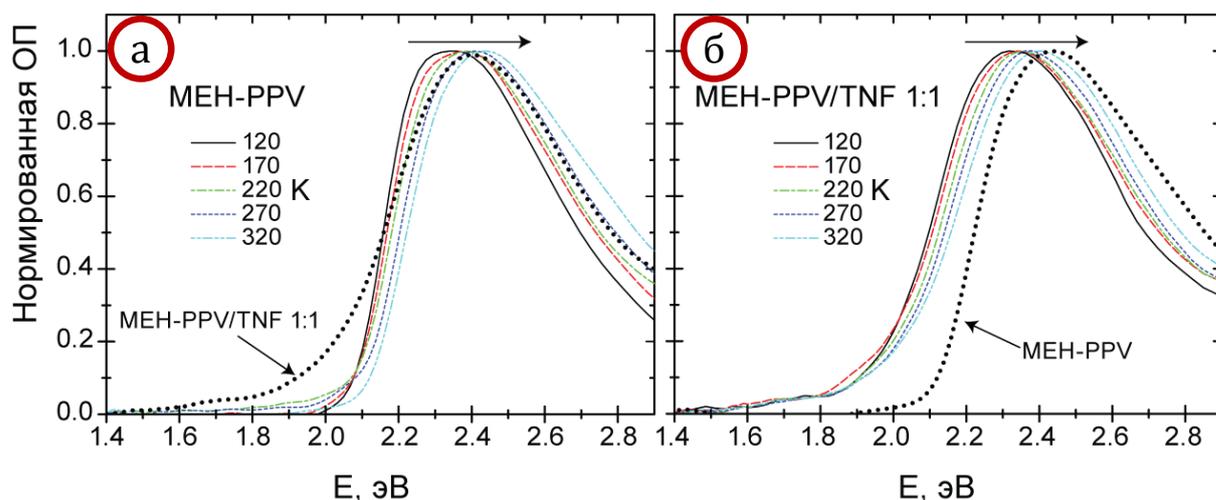


Рис. 61 Нормированные спектры оптической плотности пленок МЕН-PPV (а) и МЕН-PPV:TNF (б) в зависимости от температуры. Каждый спектр нормирован на максимальное поглощение в исследуемом диапазоне.

Положение края поглощения определялось из спектра поглощения по пересечению профиля поглощения с определенным уровнем, составляющим 60% от максимума. Уровень выбирался из соображения максимальной величины производной профиля для минимизации случайной погрешности, связанной с точностью регистрации величины оптической плотности. Изменение уровня дискриминации приведет лишь к изменению постоянного аддитивного слагаемого в зависимости края поглощения от температуры. Из Рис. 61 видно, что ширина полосы поглощения и её форма могут незначительно изменяться при охлаждении. Тем не менее, сдвиг полосы как целой даёт наибольший вклад в изменение края поглощения.

На Рис. 62 представлены температурные зависимости положения края поглощения полимера в пленках МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF с различными соотношениями. Линии на рисунке соответствуют аппроксимации, предложенной моделью ТТК (см. 4.1). Видно, что все образцы ведут себя аналогичным образом при изменении температуры: полоса поглощения сдвигается в красную сторону (соответствующую увеличению длины сопряжения) примерно на  $0.07$  эВ (3%) при уменьшении температуры. Из Рис. 62 видно, что зависимость энергии края поглощения от температуры в КПЗ сдвигается вертикально как целое.

Параметры аппроксимации экспериментальных данных представлены в Табл. 4. Интересно, что параметр  $\varepsilon$  в КПЗ вырос на  $28 \pm 14\%$ , что указывает на увеличение торсионной жесткости  $k_T$  цепей СП, которые участвуют в образовании КПЗ. Это увеличение жесткости приводит к увеличению ДС полимера, связанному с ослаблением торсионных деформаций. Однако из модели следует, что улучшение сопряжения не является основной причиной сдвига края поглощения. Его вклад составляет лишь 20% от общего сдвига, основной причиной которого является изменение  $E_g^0$ . Эти оценки сделаны путем подстановки данных из Табл. 4 в формуле (54) и сравнения вкладов от каждого параметра модели в общий сдвиг.

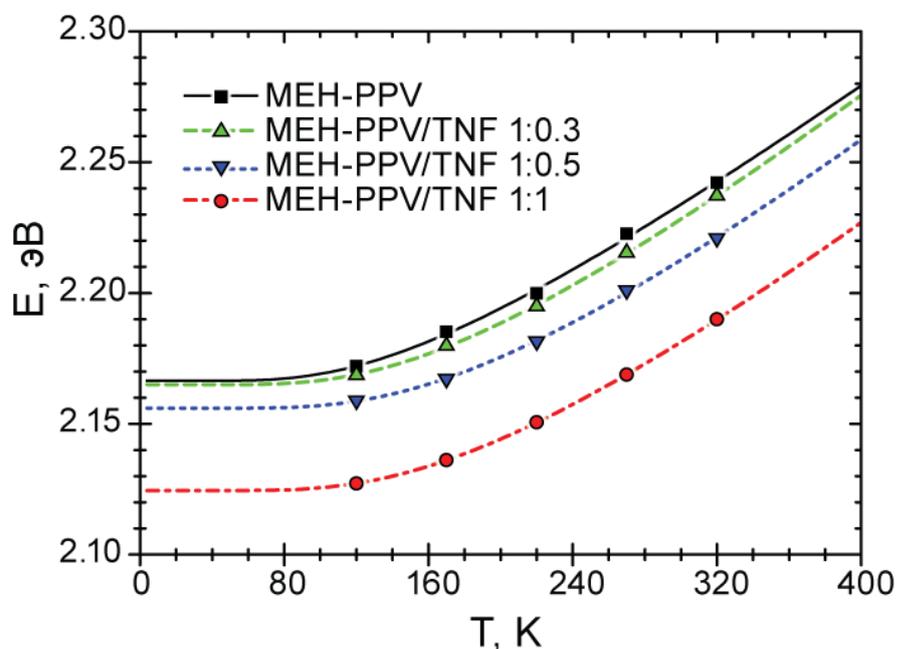


Рис. 62. Зависимость энергии края поглощения от температуры в пленках чистого MEH-PPV и MEH-PPV:TNF. Линиями проведены теоретические зависимости (аппроксимация).

параметр	Молярное соотношение MEH-PPV:TNF			
	1:0	1:0.33	1:0.5	1:1
$\varepsilon/k$ , К	$450 \pm 70$	$520 \pm 30$	$580 \pm 30$	$575 \pm 3$
$\Delta\tilde{E}$ , эВ	$0.12 \pm 0.03$	$0.150 \pm 0.014$	$0.17 \pm 0.02$	$0.164 \pm 0.002$
$E_g^0$ , эВ	$2.05 \pm 0.03$	$2.015 \pm 0.013$	$1.988 \pm 0.019$	$1.960 \pm 0.002$
$(E_g^0 + \Delta\tilde{E})^a$ , эВ	$2.166 \pm 0.003$	$2.1650 \pm 0.0010$	$2.1560 \pm 0.0010$	$2.12447 \pm 0.00010$
$k_T/m_T$ , $1/c^2$	$(3.5 \pm 1.1) \times 10^{27}$	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^{27}$	$(5.8 \pm 0.6) \times 10^{27}$	$(5.67 \pm 0.06) \times 10^{27}$

Табл. 4. Параметры аппроксимации моделью ТТК зависимостей ширины оптической щели пленок MEH-PPV и MEH-PPV:TNF от температуры. На Рис. 62 изображены соответствующие теоретические кривые. <sup>a</sup> – оптическая щель при  $T \rightarrow 0$ .

Из Табл. 4 видно, что торсионная жесткость цепей СП увеличивается более чем на 60% в КПЗ. Если предположить, что основной причиной нарушения плоской конформации цепи являются тепловые торсионные колебания, нарушающие сопряжение, то можно ожидать существенного выпрямления цепей. Этот результат хорошо согласуется с предположением

об улучшении плоскостности цепей сделанным на основе результатов спектроскопии КР (см. главу 3).

### 4.3. Анализ результатов

#### 4.3.1. Зависимость свойств комплекса с переносом заряда от температуры

Образование КПЗ между сопряженным полимером и низкомолекулярным акцептором приводит к сдвигу наиболее интенсивной полосы в спектре КР МЕН-PPV на  $1582\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот. Этот сдвиг был объяснен уменьшением электронной плотности на сопряженном остове полимера (см. главу 3). Кроме того был обнаружен низкочастотный сдвиг полосы  $1582\text{ см}^{-1}$  в спектре чистого полимера при охлаждении до 120 К на  $0.5 \pm 0.1\text{ см}^{-1}$ , который согласуется с литературными данными по аналогичному сопряженному полимеру ВЕН-PPV [31]. Из колебательной спектроскопии олигомеров PPV известно, что увеличение длины олигомера (т.е. ДС) приводит к уменьшению частоты наиболее интенсивной полосы КР молекул [27]. Уменьшение частоты связывают с улучшением сопряжения между фенильной и винильной группами.

Как однозначно следует из данных по поглощению (п. 4.2.2), ДС чистого полимера и полимера в КПЗ ведут себя схоже. Можно было бы ожидать, что в спектре КР КПЗ эффект увеличения ДС проявится так же, как и в пленке чистого МЕН-PPV, т.е. приведет к уменьшению частоты полосы  $1582\text{ см}^{-1}$ . Однако, напротив: наблюдается увеличение её частоты при охлаждении. Следовательно этот частотный сдвиг не может быть результатом увеличения ДС.

Такое поведение спектров КР при изменении температуры можно объяснить тем, что перенос заряда в основном состоянии комплекса существенным образом зависит от температуры. Предполагается, что перенос заряда в КПЗ МЕН-PPV/TNF на  $0.2e^-$  соответствует сдвигу полосы КР на  $4\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, чтобы скомпенсировать сдвиг полосы с

изменением ДС, перенос электронной плотности должен уменьшиться на 25%, что должно привести к увеличению частоты колебания на  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Подобное поведение можно объяснить тем, что интеграл перекрытия соответствующих орбиталей донора и акцептора, а значит и энергия взаимодействия КПЗ нелинейно зависит от ядерных координат. В соответствии с моделью Малликена, перенос электронной плотности в основном состоянии КПЗ определяется интегралом перекрытия между НОМО донора и LUMO акцептора. При увеличении амплитуды тепловых колебаний может произойти увеличение их среднего интеграла перекрытия. Этим можно объяснить тот факт, что при уменьшении температуры степень переноса электронной плотности с донора на акцептор в КПЗ – уменьшается.

Таким образом, из исследования зависимости колебательных частот от температуры можно сделать предположение, что охлаждение КПЗ на 200 К приводит к уменьшению степени переноса заряда на 25%.

#### **4.3.2. Увеличение торсионной жесткости сопряженного полимера**

При охлаждении наблюдаются красные сдвиги края поглощения как чистого СП, так и КПЗ. Предложенная модель ТТК прекрасно описывает экспериментальные данные, несмотря на то, что зависимость величины переноса заряда от температуры в ней не учитывается.

Из результатов спектроскопии КР (см. 3.2.5) известно, что образование КПЗ приводит к улучшению планарности сопряженных цепей. Можно ожидать, что улучшение планарности приведет к уменьшению торсионных деформаций, которые ограничивают ДС. Действительно, из результатов применения модели ТТК (Табл. 4) видно, что торсионная жесткость полимера в КПЗ выросла на  $28 \pm 14\%$ . В результате ДС увеличена на 20%.

При образовании КПЗ край оптического поглощения МЕН-PPV сдвигается в красную сторону. При этом ДС полимера возрастает. Логично было бы связать эти два эффекта. Однако, из результатов применения модели

ТТК следует, что увеличение торсионной жесткости цепей (а, следовательно, и ДС) дает лишь малый вклад (<20%) в общий сдвиг края поглощения. Этот результат подтверждает предположение, сделанное в главе 4, о том, что основная причина сдвига не связана с изменением ДС. Таким образом, увеличения жесткости СП недостаточно для того, чтобы объяснить сдвиг спектра поглощения МЕН-PPV.

Рассмотрим возможные механизмы изменения  $E_g^0$  (см. формулу (54)) при образовании КПЗ. При образовании КПЗ происходит уменьшение электронной плотности на полимере, а так же появление новой связи между донором и акцептором, которая может оказаться значительно сильнее ван-дер-ваальсовской (см. Рис. 63). Таким образом, можно ожидать заметного изменения условий, связанных с упаковкой цепей полимера: изменение диэлектрической проницаемости вещества, изменение локального окружения полимера, изменения конформации цепей, которое может, в частности, привести к изменению эффективной длины сопряжения. Все эти эффекты могут привести к изменению параметра  $E_0$ .

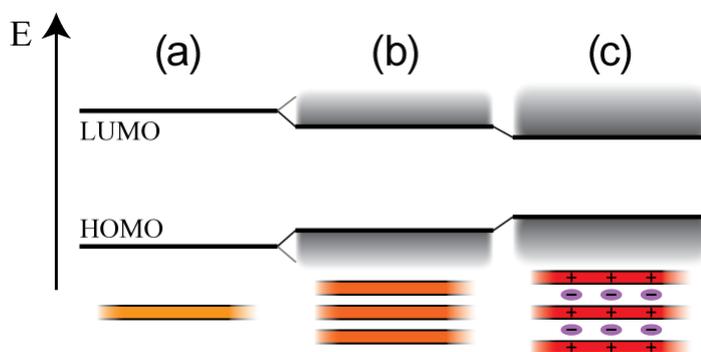


Рис. 63. Схема энергетических уровней изолированного СП (а), СП в пленке (b) и КПЗ СП (с) в одноэлектронном приближении.

Кроме того, постоянный дипольный момент КПЗ (см. Рис. 63-с) создает локальное электрическое поле, в котором находятся цепи СП. Из данных спектроскопии электропоглощения [112] известно, что это поле может привести к красным сдвигам основной полосы поглощения МЕН-PPV.

Величина электрического поля, соответствующая переносу заряда  $q = 0.2e^-$  и типичного для КПЗ размера диполя  $r = 0.35 \text{ нм}$   $F = q/4\pi\epsilon_0 r^2 \approx 2 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ , где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Из данных по электропоглощению  $\Delta E \approx F^2 \text{ В/см} \cdot 10^{-14} \text{ эВ}$ . С учетом того, что поле диполя направлено перпендикулярно цепям, тогда как их поляризуемость сильно анизотропна и направлена вдоль цепей, сдвиг в  $\sim 0.1 \text{ эВ}$  успешно может быть объяснен встроенным диполем, возникающим в результате образования КПЗ.

#### 4.4. Основные результаты

В данной главе исследовано влияние температуры на спектры поглощения и КР КПЗ МЕН-PPV:TNF [109]. Обнаружено, что самая интенсивная полоса КР СП МЕН-PPV при охлаждении сдвигается в разные стороны в пленках чистого полимера и КПЗ. Тогда как температурный сдвиг в спектре КР чистого полимера связан с изменением его ДС, сдвиг, наблюдаемый в КПЗ был отнесен на счет зависимости переноса заряда от температуры. Основная полоса поглощения МЕН-PPV в пленках чистого полимера и КПЗ при охлаждении сдвигается одинаково. Такие сдвиги свидетельствуют о том, что ДС в обоих случаях изменяется аналогичным образом.

В рамках работы была разработана оригинальная модель тепловых торсионных колебаний, которая связывает торсионные деформации сопряженных цепей полупроводникового полимера с его ДС и оптической щелью [109]. Модель хорошо описывает экспериментальные данные, указывая на то, что торсионная жесткость сопряженных цепей и их ДС увеличиваются при образовании КПЗ. Однако увеличение торсионной жесткости приводит лишь к незначительному ( $\sim 20\%$ ) вкладу в суммарный сдвиг края поглощения МЕН-PPV при образовании КПЗ. Основной вклад сдвиг края поглощения СП не связан с изменением ДС полимера и может быть объяснен эффектом электропоглощения, связанным с появлением

локального встроенного электрического поля при переносе заряда в основном состоянии КПЗ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие основные результаты:

1. Рассчитан и сконструирован оригинальный диодный лазер с внешним резонатором в качестве источника возбуждающего излучения для измерения спектров КР. Длина волны лазера – 670 нм, мощность излучения – 72 мВт при ширине линии по полувысоте менее  $3 \text{ см}^{-1}$ . Подробно исследованы спектральные, мощностные, и шумовые характеристики, а так же режимы работы диодных лазеров с двумя типами внешних резонаторов: Литтрова и Литтмана-Меткалфа. Показано, что низкочастотные флуктуации мощности лазерного излучения не превосходят 2%. Разработанный лазер может успешно применяться в качестве источника возбуждающего излучения в спектроскопии КР полупроводниковых полимеров.
2. Разработана техника эксперимента по измерению спектров КР материалов на основе полупроводниковых полимеров с использованием диодного лазера с внешним резонатором и спектрометра ДФС52 (ЛОМО), оснащенного шаговым приводом и системой регистрации на основе охлаждаемого ФЭУ R2949 (Hamamatsu). Для измерения температурных зависимостей спектров КР спектрометр оснащен азотным криостатом, позволяющим устанавливать температуру образца в диапазоне 100-350 К. Экспериментальная установка позволяет проводить измерения спектров КР пленок и растворов со спектральным разрешением до  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне от 200 до  $3000 \text{ см}^{-1}$  при длине волны возбуждающего излучения 670 нм.
3. Проведены измерения спектров КР и поглощения сопряженных полимеров и комплекса с переносом заряда в пленках и растворах смесей сопряженного полимера МЕН-PPV с акцепторами TNF и DNAQ. Показано, что взаимодействие в основном электронном состоянии между сопряженными цепями полимера и молекулами акцептора приводит к характерным изменениям оптических и спектров КР в смеси. Изменения в

спектрах КР МЕН-PPV аналогичны в пленках и растворах и состоят в сдвигах характеристичных полос, изменениях их ширин и интенсивностей: полоса  $1582\text{ см}^{-1}$  сдвигается на  $3.5\text{ см}^{-1}$  в пленках и на  $5\text{ см}^{-1}$  в растворах в сторону меньших частот, полоса  $966\text{ см}^{-1}$  сдвигается на  $7\text{ см}^{-1}$  в пленках и на  $3.5\text{ см}^{-1}$  в растворах в сторону больших частот, а её относительная интенсивность  $I_{966}/I_{1582}$  падает в 2 раза в пленках и в 3 раза в растворах. Изменения оптических спектров поглощения смеси включают в себя появление полосы комплекса с переносом заряда как в растворах, так и в пленках, а также красный сдвиг основной полосы поглощения полимера, наблюдаемый только в пленках.

4. Методом спектроскопии КР показано, что перенос электронной плотности с сопряженной цепи полимера на молекулу акцептора, образующих комплекс с переносом заряда в основном состоянии, составляет величину около  $0.2e^-$ . При этом свойства сопряженных фрагментов полимера, образующих комплекс, заметно меняются. Обнаружено, что они могут стать более планарными в смеси. Показано, что если степень переноса заряда в растворах и пленках примерно одинакова, то эффективная длина сопряжения полимерных цепей заметно не изменяется при образовании комплекса с переносом заряда, несмотря на то, что наблюдаемое поведение характеристической колебательной моды полимера на  $966\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об увеличении их планарности. Существенно, что даже при малых концентрациях акцептора (10% мол.) бóльшая часть сопряженных полимерных цепей, наблюдаемых в КР, вовлечена в КПЗ.

5. Результаты исследования смесей полупроводникового полимера МЕН-PPV и органического акцептора TNF методом спектроскопии КР показывают, что сопряженные фрагменты полимера могут образовывать комплекс с переносом заряда переменного состава МЕН-PPV:TNF=1:X, где  $0.1 \leq X \leq 0.5$  в расчете на мономерное звено полимера, причем одна молекула TNF может взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами МЕН-

PPV. Показано, что полимерные сопряженные цепи, вовлеченные в КПЗ, могут заметно изменять свое взаимодействие с локальным окружением.

6. Проведены измерения зависимостей спектров поглощения и КР полупроводникового полимера МЕН-PPV и комплекса с переносом заряда МЕН-PPV:TNF от температуры в диапазоне 120 – 300 К. Показано, что край поглощения полимера сдвигается в красную область на 0.07эВ при охлаждении. Обнаружено, что самая интенсивная полоса КР полупроводникового полимера МЕН-PPV при охлаждении сдвигается в разные стороны в пленках чистого полимера и комплекса на  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Температурный сдвиг в спектре КР чистого полимера приписан изменению его длины сопряжения; сдвиг, наблюдаемый в комплексе с переносом заряда, объяснен зависимостью переноса заряда от температуры.

7. Для интерпретации экспериментальных результатов предложена модель *тепловых торсионных колебаний*, которая связывает жесткость цепей полимера с эффективной длиной сопряжения. Эта модель, рассматривающая тепловые колебания цепи, применена для аппроксимации экспериментальных зависимостей ширины оптической щели от температуры. Модель описывает экспериментальные данные и показывает, что торсионная жесткость сопряженных цепей и их длина сопряжения увеличиваются при образовании комплекса с переносом заряда. Однако увеличение торсионной жесткости приводит лишь к незначительному (~20%) вкладу в суммарный сдвиг края поглощения МЕН-PPV при образовании комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sariciftci N.S., Braun D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., Stucky G., and Wudl F., Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions - Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters*, **1993**. **62**(6): p. 585-587.
2. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., and Holmes A.B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, **1990**. **347**(6293): p. 539-41.
3. Hoppe H. and Sariciftci N., Polymer Solar Cells. *Advances in Polymer Science*, **2008**. **214**: p. 1-86.
4. Wong W.-Y., Wang X.-Z., He Z., Djuricic A.B., Yip C.-T., Cheung K.-Y., Wang H., Mak C.S.K., and Chan W.-K., On the efficiency of polymer solar cells. *Nature Materials*, **2007**. **6**(10): p. 704-705.
5. Brabec C.J., Sariciftci N.S., and Hummelen J.C., Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **2001**. **11**(1): p. 15-26.
6. Dennler G., Sariciftci N.S., and Brabec C., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, in *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, Second Edition*. **2007**. p. 455.
7. Wegmann G., Giessen H., Greiner A., and Mahrt R.F., Laser Emission From a Solid Conjugated Polymer: gain Tunability, and Coherence. *Physical Review B*, **1998**. **57**(8): p. R4218-R4221.
8. Tessler N., Denton G.J., and Friend R.H., Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, **1996**. **382**(6593): p. 695-7.
9. *Handbook of conducting polymers*. 2 ed., ed. T.A. Skotheim. **1998**, Marcel Dekker, Inc: N -Y and Basel.
10. Stutzmann N., Friend R.H., and Sirringhaus H., Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors. *Science*, **2003**. **299**(5614): p. 1881-1884.
11. Orenstein J., Photoexcitations of conjugated polymers, in *Handbook of conducting polymers*. **1986**, Marcel Dekker: New-York. p. 1297-1335.
12. Mulliken R.S., Molecular Compounds and their Spectra. II. *Journal of the American Chemical Society*, **1952**. **74**: p. 811-824.
13. McGlynn S.P., Energetics of molecular complexes. *Chemical Reviews*, **1958**. **58**: p. 1113-1156.
14. Бакулин А.А., Ходарев А.Н., Мартыянов Д.С., Елизаров С.Г., Головнин И.В., Парашук Д.Ю., Арнаутов С.А., и Нечволодова Е.М., Комплексы с переносом заряда сопряженного полимера. *Доклады Академии Наук*, **2004**. **398**(6): с. 774-776.

15. Paraschuk D.Y., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Shchegolikhin A.N., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Weak intermolecular charge transfer in the ground state of a pi-conjugated polymer chain. *JETP Letters*, **2005**. **81**(9): p. 467-470.
16. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Golovnin I.V., Paraschuk D.Y., Triebel M.M., Tolstov I.V., Frankevich E.L., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers for plastic solar cells. *Synthetic Metals*, **2004**. **147**(1-3): p. 221-225.
17. Bakulin A.A., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Elizarov S.G., Golovnin I.V., Paraschuk D.Y., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Charge Transfer Complexes of a Conjugated Polymer. *Doklady Chemistry*, **2004**. **398**(Part 2): p. 204-206.
18. Panda P., Veldman D., Sweelssen J., Bastiaansen J.J.A.M., Langeveld-Voss B.M.W., and Meskers S.C.J., Charge Transfer Absorption for pi-Conjugated Polymers and Oligomers Mixed with Electron Acceptors. *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**. **111**(19): p. 5076-5081.
19. Benson-Smith J.J., Goris L., Vandewal K., Haenen K., Manca J.V., Vanderzande D., Bradley D.D.C., and Nelson J., Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C-61 Butyric Acid Methyl Ester (Pcbm) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/Pcbm Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **2007**. **17**(3): p. 451-457.
20. Vandewal K., Gadisa A., Oosterbaan W.D., Bertho S., Banishoeib F., Van Severen I., Lutsen L., Cleij T.J., Vanderzande D., and Manca J.V., The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **2008**. **18**(14): p. 2064-2070.
21. Hallermann M., Haneder S., and Da Como E., Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics. *Applied Physics Letters*, **2008**. **93**(5): p. 053307.
22. Drori T., Sheng C.X., Ndobe A., Singh S., Holt J., and Vardeny Z.V., Below-gap excitation of pi-conjugated polymer-fullerene blends: Implications for bulk organic heterojunction solar cells. *Physical Review Letters*, **2008**. **101**(3): p. 037401.
23. Elizarov S.G., Ozimova A.E., Paraschuk D.Y., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Laser Light Scattering as a Probe of Phase Separation in Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films. *Proc. SPIE*, **2006**. **6257**: p. 293-302.
24. Сущинский М.М., ed. *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*. **1969**, Наука: Москва.
25. Shorygin P.P., Raman Scattering and Conjugation. *Russian Chemical Reviews*, **1971**. **40**(4): p. 367.

26. Lefrant S., Perrin E., Buisson J.P., Eckhardt H., and Han C.C., Vibrational studies of poly(paraphenylene-vinylene) (PPV). *Synthetic Metals*, **1989**. **29**(1): p. 91-6.
27. Sakamoto A., Furukawa Y., and Tasumi M., Infrared and Raman studies of poly(p-phenylenevinylene) and its model compounds. *Journal of Physical Chemistry*, **1992**. **96**(3): p. 1490-4.
28. Van Duyne R.P., Cape T.W., Suchanski M.R., and Siedle A.R., Determination of the Extent of Charge-Transfer in Partially Oxidized Derivatives of Tetrathiafulvalene and Tetracyanoquinodimethan by Resonance Raman-Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, **1986**. **90**(5): p. 739-743.
29. Girlando A., Bozio R., Pecile C., and Torrance J., Infrared and Raman studies of the TTF-CA neutral to ionic phase transition. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1982**. **86**(1-4): p. 287.
30. Ichida M., Sohda T., and Nakamura A., Optical transition and ionicity of C<sub>60</sub>/amine charge-transfer complexes studied by optical spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **1999**. **310**(3-4): p. 373-8.
31. Oliveira F.A.C., Cury L.A., Righi A., Moreira R.L., Guimaraes P.S.S., Matinaga F.M., Pimenta M.A., and Nogueira R.A., Temperature effects on the vibronic spectra of BEH-PPV conjugated polymer films. *Journal of Chemical Physics*, **2003**. **119**(18): p. 9777-82.
32. Lepley A.R., pi-Complex Interactions between Trinitrofluorenone and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, **1962**. **84**(18): p. 3577-3582.
33. Yamamoto T., Muramatsu Y., Lee B.-L., Kokubo H., Sasaki S., Hasegawa M., Yagi T., and Kubota K., Preparation of New Main-Chain Type Polyanthraquinones. Chemical Reactivity, Packing Structure, Piezochromism, Conductivity, and Liquid Crystalline and Photonic Properties of the Polymers. *Chemistry of Materials*, **2003**. **15**(23): p. 4384-4393.
34. Schott M. and Nechtschein M., Introduction to conjugated and conducting polymers, in *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, J.-P. Farges, Editor. **1994**, CRC Press: New York. p. 495-538.
35. Salem L., ed. *The molecular orbital theory of conjugated systems*. **1966**, Benjamin: N.-Y.
36. Chen J.I., Marturunkakul, Li L., Kumar J., and Tripathy S.K., Second-Order Nonlinear Optical Materials, in *Handbook of conducting polymers*. **1986**, Marcel Dekker: New-York. p. 727-742.
37. Hagler T.W., Pakbaz K., Voss K.F., and Heeger A.J., Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene. *Physical Review B*, **1991**. **44**(16): p. 8652-8666.

38. Kobryanskii V.M. *SUPERMAT Intl.* **2007**; Available from: [www.nanopolyacetylene.com](http://www.nanopolyacetylene.com).
39. Del Zoppo M., Vibrational spectroscopy of polyconjugated systems and molecular nonlinear optical responses. *Vibrational Spectroscopy*, **2000**. **24**(1): p. 63-73.
40. Freo L.D., Painelli A., Girlando A., and Soos Z.G., Electronic defects and conjugation length in mesoscopic [pi]-systems. *Synthetic Metals*, **2001**. **116**(1-3): p. 259-262.
41. Kohler B.E. and Samuel I.D.W., Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains. *Journal of Chemical Physics*, **1995**. **103**(14): p. 6248-52.
42. Rumi M., Zerbi G., Mullen K., Muller G., and Rehn M., Nonlinear optical and vibrational properties of conjugated polyaromatic molecules. *Journal of Chemical Physics*, **1997**. **106**(1): p. 24-34.
43. Kuhn H., A Quantum-Mechanical Theory of Light Absorption of Organic Dyes and Similar Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, **1949**. **17**(12): p. 1198-1212.
44. Chiang C.K., Fincher C.R.J., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., and MacDiarmid A.G., Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, **1977**. **39**(17): p. 1098--1101.
45. Zheng L.X., Hess B.C., Benner R.E., Vardeny Z.V., and Baker G.L., Resonant Raman-scattering spectroscopy of polydiacetylene films at high pressure. *Physical Review B*, **1993**. **47**(6): p. 3070-7.
46. Janssen R.A.J., Photoexcitations in Conjugated Oligomers, in *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*, N.S. Sariciftci, Editor. **1997**, World Scientific Publ.: Singapore. p. 524-558.
47. Castiglioni C., Gussoni M., and Zerbi G., Amplitude mode theory and classical molecular dynamics: The interpretation of the vibrational infrared and Raman spectra of polyparaphenylene. *Synthetic Metals*, **1989**. **29**(1): p. 1-6.
48. Tian B., Zerbi G., and Mullen K., Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene from the vibrational spectra. *Journal of Chemical Physics*, **1991**. **95**(5): p. 3198-207.
49. Елизаров С.Г., *Спектроскопия комбинационного рассеяния света нанополиацетилена и донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда на основе полипарафениленвинилена*. 2006, кандидатская диссертация, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.
50. Lichtmann L.S., Fitch D.B., and Temkin H., Resonant Raman spectroscopy of conducting organic polymers. (CH)<sub>x</sub>, and an oriented analog. *Synthetic Metals*, **1980**. **1**(2): p. 139-149.

51. Chang R., Hsu J.H., Fann W.S., Liang K.K., Chang C.H., Hayashi M., Yu J., Lin S.H., Chang E.C., Chuang K.R., and Chen S.A., Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. *Chemical Physics Letters*, **2000**. **317**(1-2): p. 142-52.
52. Brivio G.P. and Mulazzi E., Theoretical analysis of absorption and resonant Raman scattering spectra of trans-(CH)<sub>x</sub>. *Physical Review B*, **1984**. **30**(2): p. 876-882.
53. Rissler J., Effective conjugation length of ПП-conjugated systems. *Chemical Physics Letters*, **2004**. **395**(1-3): p. 92-96.
54. Chadwick J.E. and Kohler B.E., Optical spectra of isolated s-cis- and s-trans-bithiophene: torsional potential in the ground and excited states. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**. **98**(14): p. 3631-7.
55. Nguyen T.P., Tran V.H., Destruel P., and Oelkrug D., Optical spectroscopic investigations of phenylene vinylene oligomers. *Synthetic Metals*, **1999**. **101**(1-3): p. 633-4.
56. Narwark O., Meskers S.C.J., Peetz R., Thorn-Csanyi E., and Bassler H., Spectroscopic characterization of p-phenylene vinylene (PV) oligomers. Part I: a homologous series of 2,5-diheptyloxy substituted PV-oligomers. *Chemical Physics*, **2003**. **294**(1): p. 1-15.
57. Mulazzi E., Ripamonti A., Wery J., Dulieu B., and Lefrant S., Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene). *Physical Review B*, **1999**. **60**(24): p. 16519-25.
58. Hotta S. and Waragai K., A new class of charge-transfer complexes: preparation of oligothiophene-TCNQ salts. *Synthetic Metals*, **1989**. **32**(3): p. 395-397.
59. Xu B., Fichou D., Horowitz G., and Garnier F., Preparation of Charge-Transfer Complexes Based on Thiophene and Paraphenylene Oligomers as Electron-Donors. *Synthetic Metals*, **1991**. **42**(3): p. 2319-2322.
60. Paraschuk D.Y., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Shchegolikhin A.N., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Weak intermolecular charge transfer in the ground state of a pi-conjugated polymer chain. *JETP Letters*, **2005**. **81**(9): p. 583-586.
61. Ruani G., Fontanini C., Murgia M., and Taliani C., Weak Intrinsic Charge Transfer Complexes: a New Route for Developing Wide Spectrum Organic Photovoltaic Cells. *Journal of Chemical Physics*, **2002**. **116**(4): p. 1713-1719.
62. Mulliken R.S., Molecular Compounds And Their Spectra. III. The Interaction Of Electron Donors And Acceptors. *The Journal of Physical Chemistry*, **1952**. **56**(7): p. 801-822.

63. Sakamoto A., Furukawa Y., and Tasumi M., Resonance Raman characterization of polarons and bipolarons in sodium-doped poly(p-phenylenevinylene). *Journal of Physical Chemistry*, **1992**. **96**(9): p. 3870-4.
64. Gunes S., Neugebauer H., and Sariciftci N.S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, **2007**. **107**(4): p. 1324-1338.
65. Baitoul M., Buisson J.P., Lefrant S., Dulieu B., Wery J., and Lapkowski M., Spectroelectrochemical and structural studies of p-doped poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic Metals*, **1997**. **84**(1-3): p. 623-4.
66. Orion I., Buisson J.P., and Lefrant S., Spectroscopic studies of polaronic and bipolaronic species in n-doped poly(paraphenylenevinylene)dynamics. *Physical Review B*, **1998**. **57**(12): p. 7050-7065.
67. Yu J., Hayashi M., Lin S.H., Liang K.-K., Hsu J.H., Fann W.S., Chao C.-I., Chuang K.R., and Chen S.-A., Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylenevinylene). *Synthetic Metals*, **1996**. **82**(2): p. 159-66.
68. Papanek P., Fischer J.E., Sauvajol J.L., Dianoux A.J., Mao G., Winokur M.J., and Karasz F.E., Inelastic-neutron-scattering studies of poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, **1994**. **50**(21): p. 15668-15677.
69. Tian B., Zerbi G., Schenk R., and Mullen K., Optical spectra and structure of oligomeric models of polyparaphenylenevinylene. *Journal of Chemical Physics*, **1991**. **95**(5): p. 3191-7.
70. Woo H.S., Lhost O., Graham S.C., Bradley D.D.C., Friend R.H., Quattrocchi C., Bredas J.L., Schenk R., and Mullen K., Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers. *Synthetic Metals*, **1993**. **59**(1): p. 13-28.
71. Bredas J.L., Street G.B., Themans B., and Andre J.M., Organic polymers based on aromatic rings (polyparaphenylene, polypyrrole, polythiophene): Evolution of the electronic properties as a function of the torsion angle between adjacent rings. *Journal of Chemical Physics*, **1985**. **83**(3): p. 1323-1329.
72. Rossi G., Chance R.R., and Silbey R., Conformational disorder in conjugated polymers. *Journal of Chemical Physics*, **1989**. **90**(12): p. 7594-7601.
73. *New Focus Inc.* Available from: [www.newfocus.com](http://www.newfocus.com).
74. *Toptica photonics.* Available from: [www.toptica.com](http://www.toptica.com).
75. Ogasawara N., Lasers, Semiconductor, in *The Optics Encyclopedia*, T.G. Brown, et al., Editors. **2003**, Wiley-VCH: Berlin. p. 1251.
76. Burke W.J., Ettenberg M., and Kressel H., Optical Feedback Effects In Cw Injection Lasers. *Applied Optics*, **1978**. **17**(14): p. 2233-2238.
77. Wieman C.E. and Hollberg L., Using diode lasers for atomic physics. *Review of Scientific Instruments*, **1991**. **62**(1): p. 1-20.
78. Salathe R.P., Diode lasers coupled to external resonators. *Applied Physics*, **1979**. **20**(1): p. 1-18.

79. Buldu J.M., Trull J., Torrent M.C., Garcia-Ojalvo J., and Mirasso C.R., Dynamics of modal power distribution in a multimode semiconductor laser with optical feedback. *Journal of Optics B*, 2002. 4(1).
80. Pierce I., Rees P., and Spencer P.S., Multimode dynamics in laser diodes with optical feedback. *Physical Review A*, 2000. 61(5): p. 538011-538016.
81. McNicholl P. and Metcalf H.J., Synchronous cavity mode and feedback wavelength scanning in dye laser oscillators with gratings. *Applied Optics*, 1985. 24(17): p. 2757-2761.
82. Hawthorn C.J., Weber K.P., and Scholten R.E., Littrow configuration tunable external cavity diode laser with fixed direction output beam. *Review of Scientific Instruments*, 2001. 72(12): p. 4477-4479.
83. Бруевич В.В., Елизаров С.Г., и Паращук Д.Ю., Низкочастотные шумы мощности и диаграммы направленности излучения диодного лазера со спектрально-селективным внешним резонатором. *Квантовая Электроника*, 2006. 36(5): с. 399-402.
84. Бруевич В.В. и Елизаров С.Г., *Применение внешнего резонатора для перестройки и сужения спектральной ширины линии диодного лазера ближнего ИК диапазона на конференции III Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2003»*. 2003: Санкт-Петербург. с. 334-335.
85. Камия Т., Оцу М., Ямамото В., Мотоити, Такэси, Ёсикю, Тинонэ Н., Лэнг Р., Яманака Ю., Акиба С., Утака К., Яманиси М., Окамотто Х., Кавагути Х., Ито Х., Вада О., Хаяси И., and Такума Х., Физика полупроводниковых лазеров: перевод с японского, под ред. Х. Такума. 1989, Москва: Мир. 310.
86. Nilsson B.O., Noise mechanisms in laser diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1994. 41(11): p. 2139-2150.
87. Hjelme D.R., Mickelson A.R., and Beausoleil R.G., Semiconductor laser stabilization by external optical feedback. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1991. 27(3): p. 352-372.
88. Бруевич В.В. и Елизаров С.Г. Диодный лазер с внешним резонатором: перестройка длины волны и низкочастотные шумы выходного излучения на конференции XI международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2004». 13 апреля 2004. Москва.
89. Бруевич В.В., Махмутов Т.Ш., Елизаров С.Г., Нечволдова Е.М., и Паращук Д.Ю., Основное состояние пи-сопряженных полимерных цепей, образующих межмолекулярный комплекс с переносом заряда: зондирование методом спектроскопии комбинационного рассеяния. *ЖЭТФ*, 2007. 132(3): с. 531-542.

90. Bruevich V.V., Makhmutov T.S., Elizarov S.G., Nechvolodova E.M., and Paraschuk D.Y., Raman spectroscopy of intermolecular charge transfer complex between a conjugated polymer and an organic acceptor molecule. *Journal of Chemical Physics*, **2007**. **127**(10): p. 104905/1-9.
91. Паращук О.Д., Сосорев А.Ю., Бруевич В.В., и Паращук Д.Ю., Пороговое образование межмолекулярного комплекса с переносом заряда полупроводникового полимера. *Письма в ЖЭТФ*, **2010**. **91**(7): с. 379.
92. Parashchuk O.D., Bruevich V.V., and Paraschuk D.Y., Association function of conjugated polymer charge-transfer complex. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**. **12**(23): p. 6021-6026.
93. Bradley D.D.C., Friend R.H., Lindenberger H., and Roth S., Infra-red characterization of oriented poly(phenylene vinylene). *Polymer*, **1986**. **27**(11): p. 1709-1713.
94. Woo H.S., Graham S.C., Halliday D.A., Bradley D.D.C., Friend R.H., Burn P.L., and Holmes A.B., Photoinduced Absorption and Photoluminescence in Poly(2,5-Dimethoxy-P-Phenylene Vinylene). *Physical Review B*, **1992**. **46**(12): p. 7379-7389.
95. Головнин И.В., Нечволодова Е.М., и Паращук Д.Ю., *Спектры ИК смесей ППВ-ТНФ*, неопубликовано.
96. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A., Martyanov D.S., Golovnin I., Paraschuk D.Y., Triebel M.M., Tolstov I., Frankevich E.L., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Weak Charge-Transfer Complexes Based on Conjugated Polymers for Plastic Solar Cells. *Synthetic Metals*, **2004**. **147**(1-3): p. 221-225.
97. Paraschuk D.Y., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Shchegolikhin A.N., Arnautov S.A., and Nechvolodova E.M., Weak Intermolecular Charge Transfer in the Ground State of a Pi-Conjugated Polymer Chain. *JETP Letters*, **2005**. **81**(9): p. 467-470.
98. Baitoul M., Wery J., Lefrant S., Faulques E., Buisson J.-P., and Chauvet O., Evidence of electron-hole symmetry breaking in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, **2003**. **68**(19): p. 195203-1-6.
99. Saheki M., Yamada H., Yoshioka H., and Nakatsu K., Hexamethylbenzene-Tetracyanoethylene (1/1) Complex. *Acta Crystallographica, Section B*, **1976**. **32**(FEB15): p. 662-664.
100. Brillante A. and Philpott M.R., Reflection and absorption spectra of singlet charge transfer excitons in anthracene--PMDA crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **1980**. **72**(7): p. 4019-4030.
101. Levy D. and Arnold B.R., Influence of Localized Excited States on the Transition Moment Directions of Charge Transfer Complex Absorptions. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**. **109**(10): p. 2113-2119.

102. Arnold B.R., Schill A.W., and Poliakov P.V., Application of Time-Resolved Linear Dichroism Spectroscopy: Relaxation of Excited Hexamethylbenzene/1,2,4,5-Tetracyanobenzene Charge-Transfer Complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, **2001**. **105**(3): p. 537-543.
103. Baitoul M., Wery J., Buisson J.P., Arbuckle G., Shah H., Lefrant S., and Hamdome M., In Situ Resonant Raman and Optical Investigations of P-Doped Poly (P-Phenylene Vinylene). *Polymer*, **2000**. **41**(18): p. 6955-6964.
104. Plyler E.K. and Mulliken R.S., Molecular Complexes and Their Spectra. IX. Infrared Absorption by Iodine in its Pyridine Complexes and in Benzene. *Journal of the American Chemical Society*, **1959**. **81**: p. 823-856.
105. Dodson B., Foster R., Bright A.A.S., Foreman M.I., and Gorton J., Association Constants of Organic Charge-Transfer Complexes Derived From Optical and From Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shift Measurements - Presence of Termolecular Complexes. *Journal of Chemical Society B*, **1971**(6): p. 1283-1293.
106. Becker K., DaComo E., Feldmann J., Scheliga F., ThornCsanyi E., Tretiak S., and Lupton J.M., How Chromophore Shape Determines the Spectroscopy of Phenylene-Vinylenes: Origin of Spectral Broadening in the Absence of Aggregation. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**. **112**(16): p. 4859-4864.
107. Ehrenfreund E., Vardeny Z., Brafman O., and Horovitz B., Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene: resonant Raman scattering and induced infrared activity. *Physical Review B*, **1987**. **36**(3): p. 1535-53.
108. Paraschuk D.Y., Arnautov S.A., Shchegolikhin A.N., and Kobryanskii V.M., Temperature evolution of electronic and lattice configurations in highly ordered trans-polyacetylene. *JETP Letters*, **1996**. **64**(9): p. 613-617.
109. Bruevich V.V., Osotov M.O., and Paraschuk D.Y., Thermal vibrational disorder of a conjugated polymer in charge-transfer complex. *Journal of Chemical Physics*, **2009**. **131**(9): p. 094906/1-5.
110. Fincher C.R.J., Ozaki M., Tanaka M., Peebles D., Lauchlan L., Heeger A.J., and MacDiarmid A.G., Electronic structure of polyacetylene: optical and infrared studies of undoped semiconducting (CH)<sub>x</sub> and heavily doped metallic (CH)<sub>x</sub>. *Physical Review B*, **1979**. **20**(4): p. 1589-602.
111. Hoffmann R., An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, **1963**. **39**(6): p. 1397-1412.
112. Liess M., Jeglinski S., Vardeny Z.V., Ozaki M., Yoshino K., Ding Y., and Barton T., Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent pi-conjugated polymers. *Physical Review B*, **1997**. **56**(24): p. 15712-15724.