

*На правах рукописи*

**Бруевич Владимир Васильевич**

**СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук

Паращук Дмитрий Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Пенин Александр Николаевич,

Физический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва;

доктор физико-математических наук, профессор Горелик Владимир Семенович,

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва

Ведущая организация: Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН

Защита диссертации состоится « 19 » мая 2011 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория имени С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.31,

кандидат физико-математических наук, доцент

Т.М. Ильинова

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Полупроводниковые (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, активно исследуются полимерные солнечные батареи. Обсуждаются возможности создания лазеров на тонких пленках полимеров. Ведутся интенсивные исследования с целью создания полимерной микроэлектроники.

Смеси СП с различными молекулярными акцепторами активно исследуют как материалы рабочего слоя органических солнечных батарей и фотодетекторов. Как было недавно показано, в таких смесях может образовываться слабый донорно-акцепторный комплекс с переносом заряда (КПЗ) малликеновского типа в основном электронном состоянии. Например, 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). Кроме того, КПЗ был недавно обнаружен в наиболее исследованных смесях СП с фуллеренами, используемых в органических фотоэлементах. 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. Таким образом, межмолекулярный КПЗ сопряженного полимера, образуемый в основном электронном состоянии, является новым и важным объектом в области органической электроники.

Образование КПЗ в донорно-акцепторной смеси на основе СП может привести к изменению оптических и электронных свойств смеси, а также существенным образом изменить её структуру на нано и микро-масштабах. Хотя эффекты, связанные с образованием КПЗ, проявляются практически во всех оптических и электронных свойствах компонент комплекса, конформация СП в КПЗ, а так же его влияние на морфологию смеси практически не изучались. В диссертационной работе для изучения структуры полимеров, образующих КПЗ использована спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), которая выступает уникальным методом исследования свойств основного состояния сопряженных цепей. Резкий рост сечения КР с увеличением длины сопряжения приводит к тому, что в спектрах КР СП наблюдается небольшое число полос, частота, форма и интенсивность которых сильно зависят от параметров  $\pi$ -сопряжения. Мотивация применения спектроскопии КР к исследованию КПЗ СП подкрепляется тем, что эта методика успешно применялась для исследования КПЗ коротких сопряженных молекул.

Известно, что конформация СП, его оптические и электронные свойства, существенным образом зависят от температуры. Изучение температурных

зависимостей спектров КР и поглощения дает возможность более прямого исследования конформации СП.

Свойства межмолекулярного КПЗ могут оказаться очень привлекательными и с точки зрения практического применения СП в органической фотовольтаике. Известно, что морфология полимерной пленки существенным образом зависит от свойств раствора, из которого получают пленки. Поэтому особый интерес вызывают свойства КПЗ СП в растворе, которые ранее практически не изучались.

### **Цели диссертационной работы**

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

### **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 регистрируемому 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. Модель тепловых торсионных колебаний позволяет определить характерную энергию торсионных колебаний полупроводникового полимера, нарушающих  $\pi$ -электронное сопряжение вдоль цепи, из температурных зависимостей его спектра поглощения.
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.

### **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.

### **Практическая ценность**

1. Методами лазерной спектроскопии КР и оптического поглощения показано, что СП может образовывать КПЗ в растворе при смешивании с низкомолекулярным акцептором. КПЗ СП в растворе является новым объектом, обладающим уникальными свойствами. Формирование КПЗ в растворе может быть использовано для управления морфологией смесей СП с акцептором и конформацией СП при получении пленки.

2. Развитая экспериментальная методика исследования КПЗ СП с низкомолекулярными акцепторами позволяет определить свойства комплекса и СП, входящего в его состав. Методика основана на использовании лазерной спектроскопии КР и оптического поглощения, а так же исследования зависимостей спектров от температуры и относительных концентраций компонент в пленке и растворе. В рамках диссертационной работы методика применена для исследования модельного КПЗ в смеси МЕН-PPV/TNF.

3. Предложенная физическая модель, описывающая конформацию СП и его эффективную длину сопряжения в зависимости от температуры, может быть использована для определения торсионной жесткости сопряженных цепей полимера в пленке. Показано, что эта величина может определять длину сопряжения полимера, которая является одним из основных параметров СП, определяющих его электронные и оптические свойства. Применимость модели подтверждается результатами аппроксимации экспериментальных зависимостей спектров оптического поглощения от температуры СП и КПЗ на его основе.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы были доложены на российских и международных конференциях: Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (Санкт-Петербург, 2005), Европейский конгресс по передовым материалам и процессам (Чехия, 2005), Весенняя конференция Европейского общества исследования материалов (Франция, 2005), Европейский конгресс по передовым материалам и процессам (Германия, 2007), Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (Минск, 2007), Международная конференция по применению лазеров в науках о жизни (Москва, 2007), Восьмой семинар «Фуллерены и атомные кластеры» (Санкт-Петербург, 2007), Европейский полимерный конгресс (Австрия, 2009), Двадцать первый симпозиум по квантовому преобразованию солнечной энергии (Австрия, 2009), Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (Казань, 2010).

## Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 18 работах, из них 6 статей в реферируемых журналах: Квантовая электроника, ЖЭТФ, Journal of Chemical Physics, Письма в ЖЭТФ, Physical Chemistry Chemical Physics, а также 12 работ в сборниках трудов конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

## Структура и объем диссертации

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.

## Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор осуществлял разработку методов измерений, постановку и проведение экспериментов, анализ результатов, построение моделей и разработку программного обеспечения для численного анализа данных.

## Содержание работы

**Во введении** дано краткое описание проблематики работы, обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели, задачи, научная новизна работы и защищаемые положения, приведена аннотация содержания глав.

**В первой главе** 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 коротких сопряженных молекул методами спектроскопии оптического поглощения и КР, а так же работ, в которых исследован КПЗ СП. Приведен обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию длины сопряжения полимера. Так же в первой главе представлен обзор исследований температурных зависимостей спектров КР и поглощения СП, представлены существующие модели, описывающие зависимость ширины оптической щели и длины сопряжения от температуры.

**Вторая глава** 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. Приводится описание всех экспериментальных установок использованных в работе.

В экспериментальной установке, использованной для исследования спектров КР СП, использован разработанный автором лазерный источник возбуждения КР – диодный лазер с внешним резонатором (ДЛВР) на основе многомодового лазерного диода по схеме Литтрова. Характеристики лазера: длина волны 668-672 нм, выходная мощность более 72 мВт, ширина линии излучения менее 2 см<sup>-1</sup>.

Рассмотрены два типа внешних резонаторов. Подробно исследованы свойства ДЛВР, в т.ч. спектральная плотность мощности шума интенсивности и долговременная стабильность. Показано, что ДЛВР, построенный по схеме Литтрова, отвечает всем требованиям для применения в спектроскопии КР.

На Рис. 1 представлена схема экспериментальной установки, использованной для исследования спектров КР. Спектрометр оснащен оптическим азотным криостатом TSTAT 335d (RTI Cryogenics). При анализе относительных интенсивностей полос КР поглощающих образцов проводилась их корректировка в соответствии с описанной в работе моделью.

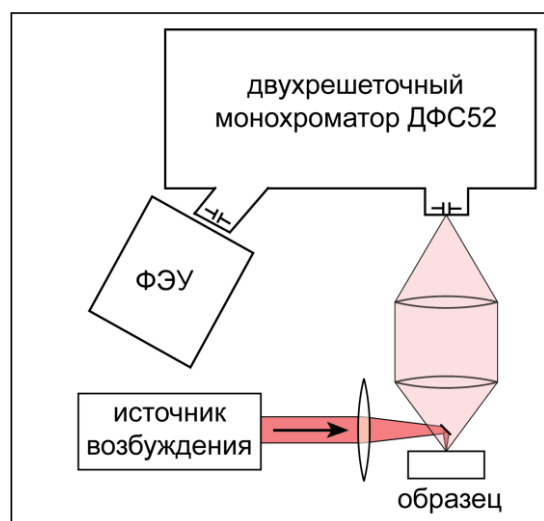


Рис. 1. Экспериментальная установка для измерения спектров КР.

**Фотодетектор:** ФЭУ R2949 (Hamamatsu) охлаждаемый до  $-10^{\circ}\text{C}$  в режиме счета фотонов (менее 10 темновых отсчетов в секунду).

**Источник возбуждения:**

Диодный лазер с внешним резонатором со спектральным фильтром.

Параметры: длина волны 670 нм;

Ширина линии излучения по полувысоте  $2\text{ см}^{-1}$ ;

Мощность на образце – 24 мВт.

**Аппаратная функция:**

Ширина по полувысоте  $< 6\text{ см}^{-1}$

при ширине щели 0.5 мм.

На Рис. 2 представлена экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения. В ней использован фотодетектор ФД-24К и оптические фильтры СЗС-21, СЗС-26, ОС-14. Установка позволяет измерять спектры оптического поглощения в диапазоне 400-900 нм со спектральным разрешением 5 нм. Для исследования зависимостей спектров от температуры используется оптический азотный криостат TSTAT 335d (RTI Cryogenics).

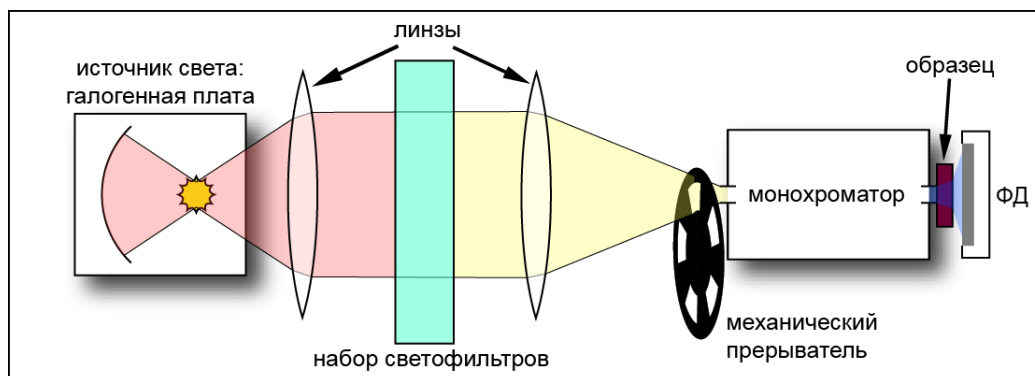


Рис. 2. Экспериментальная установка для измерения спектров оптического поглощения.

В данной главе описан метод приготовления образцов (растворы и пленки) СП МЕН-PPV (Sigma-Aldrich,  $MW=125.000$  г/моль) и смесей на его основе. Исследовались растворы в хлорбензоле при концентрации 2.5–5 г/л. Исследуемые растворы помещались в оптическую (кварцевую) кювету. Исследовались пленки, приготовленные двумя методами: методом полива (для спектроскопии КР) и методом центрифугирования (для спектроскопии оптического поглощения).

**В третьей 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 работе впервые показана возможность формирования КПЗ в растворе сопряженного полимера. Исследована концентрационная зависимость свойств КПЗ в смеси МЕН-PPV:TNF в пленке. Проводится сравнительный анализ экспериментальных результатов исследований спектров КР и оптического поглощения в пленке и растворе.

На Рис. 3 представлены спектры поглощения пленок (а) и растворов (б) чистого МЕН-PPV и эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF в области основной полосы поглощения МЕН-PPV. Экспериментально показано, что при смешивании МЕН-PPV и TNF в полосе прозрачности смеси, как в пленке, так и в растворе появляется широкая полоса поглощения, приписанная полосе поглощения КПЗ. При этом, интенсивность новой полосы поглощения, нормированная на интенсивность основной полосы МЕН-PPV на  $\sim 2.5$  эВ, примерно одинакова в растворах и в пленках.



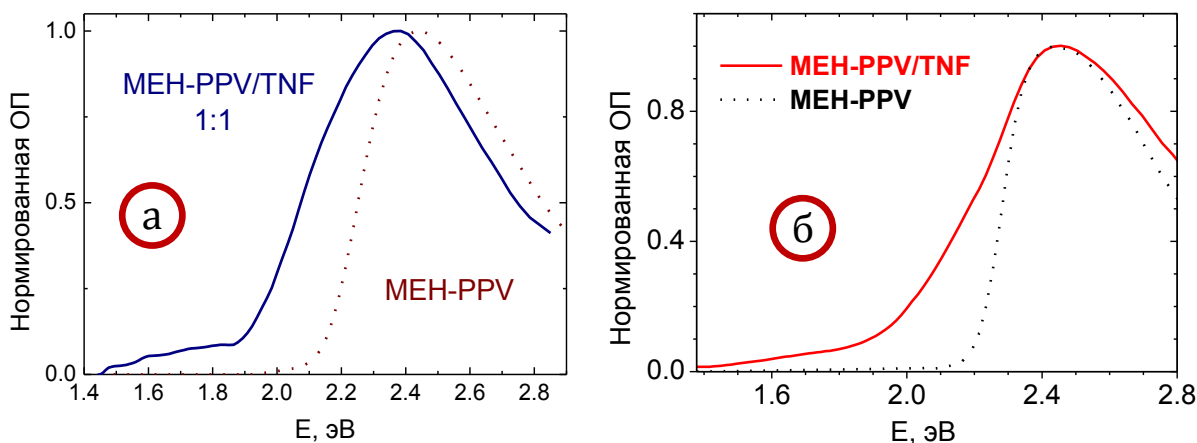


Рис. 3. (а) Спектры поглощения пленок: чистого МЕН-РРV (пунктир) и МЕН-РРV:ТNФ (сплошная). (б) Спектры поглощения растворов: чистого МЕН-РРV (точки), и МЕН-РРV:ТNФ (сплошная).

На Рис. 4 показаны спектры КР пленок чистого МЕН-РРV и эквимольной смеси МЕН-РРV:ТNФ.

В колебательных спектрах пленок смесей МЕН-РРV:ТNФ сдвиги характерных полос МЕН-РРV и ТNФ были приписаны образованию слабого межмолекулярного КПЗ между МЕН-РРV и ТNФ в основном электронном состоянии. Согласно Малликену, в простейшей модели слабого КПЗ происходит перенос части электронной плотности с высшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) донора (МЕН-РРV) на низшую вакантную орбиталь (LUMO) акцептора (ТNФ) в основном электронном состоянии. При этом можно ожидать, что уменьшение электронной плотности на связывающей НОМО МЕН-РРV приведет к уменьшению колебательных частот валентных СС связей. Это объясняет наблюдаемый низкочастотный сдвиг полосы КР МЕН-РРV  $1582 \text{ см}^{-1}$ , который в пленке составляет  $3.5 \text{ см}^{-1}$ . Из многочисленных исследований легированных РРV, для которых величина перенесенного заряда кратна заряду электрона, известно, что моды фенильного кольца весьма чувствительны к изменению плотности  $\pi$ -электронов сопряженной цепи. Опираясь на эти данные, в работе предполагается, что сдвиг в  $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$  моды  $1582 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшийся в МЕН-РРV:ТNФ, соответствует уменьшению электронной плотности на сопряженной цепи на  $0.2e^-$ .

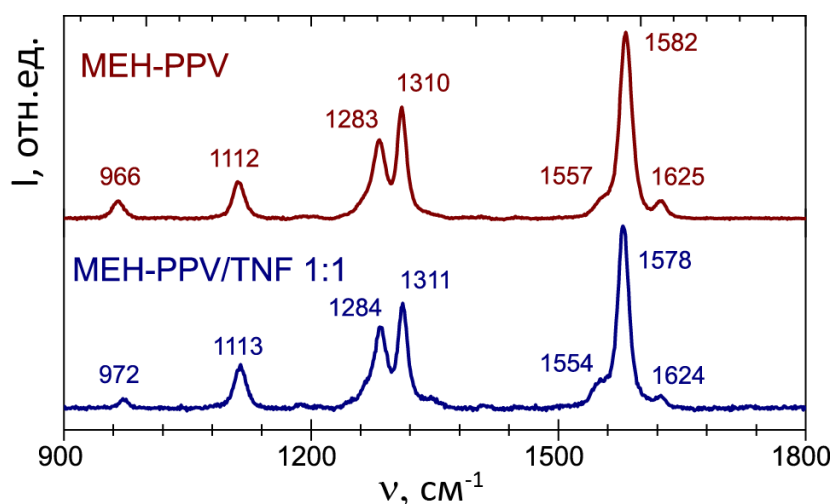


Рис. 4. Спектры КР пленок чистого MEH-PPV (верхний) и эквимольной смеси MEH-PPV:TNF (нижний).

На Рис. 5 приведены зависимости параметров спектра КР MEH-PPV, которые претерпевают наибольшие изменения в смесях MEH-PPV:TNF, от молярной доли TNF. Приведены частоты полос 966 и 1582  $\text{cm}^{-1}$ , ширина полосы 1582  $\text{cm}^{-1}$ , а также относительная интенсивность  $I_{966}/I_{1582}$ . Видно, что все эти параметры изменяются монотонно с увеличением доли TNF и насыщаются при соотношении MEH-PPV:TNF  $\approx 1:0.5$ .

На Рис. 6 представлены спектры КР растворов MEH-PPV и MEH-PPV:TNF в области полос 1582 и 966  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогично пленкам, в растворе MEH-PPV:TNF наблюдается уменьшение частот полос 1557 и 1582  $\text{cm}^{-1}$ . Отметим, что величина сдвига в растворе оказалась даже выше чем в пленке и составила 5  $\text{cm}^{-1}$ .

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

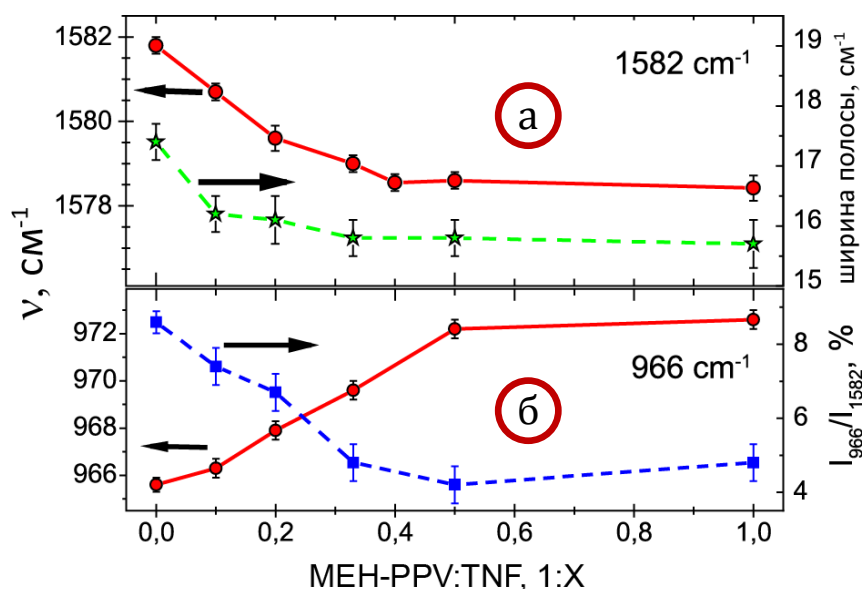


Рис. 5. Зависимость основных параметров полос КР 966 см<sup>-1</sup> (б) и 1582 см<sup>-1</sup> (а) в пленках смеси МЕН-PPV:TNF от молярной доли TNF.

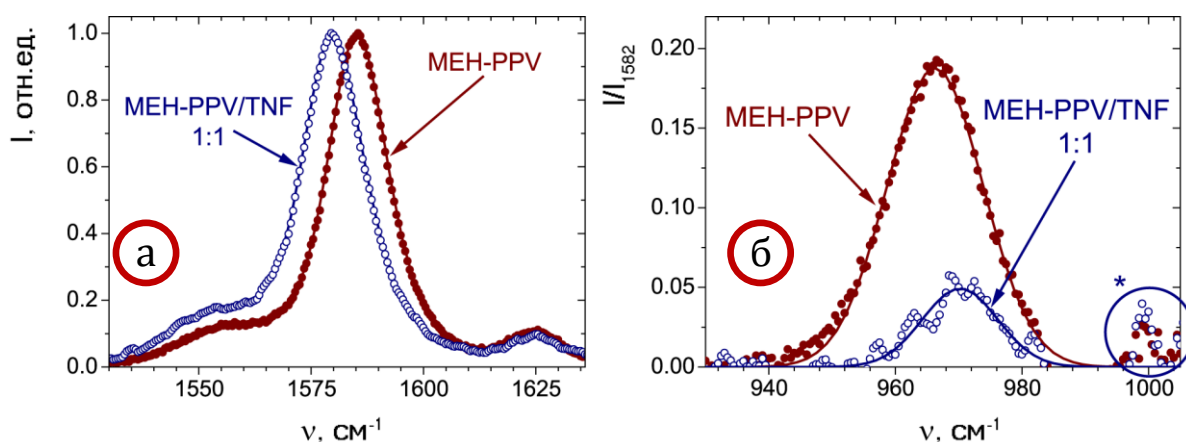


Рис. 6. Спектры КР растворов МЕН-PPV (2.5 г/л) и эквимольной смеси МЕН-PPV:TNF (по 2.5 г/л МЕН-PPV и TNF). (а) – полоса 1582 см<sup>-1</sup>, (б) – полоса 966 см<sup>-1</sup>. Спектры нормированы на пиковую интенсивность полосы 1582 см<sup>-1</sup>; \* - область полосы хлорбензола.

Показано, что при добавлении TNF к МЕН-PPV в спектрах КР как растворов, так и пленок заметно меняется полоса 966 см<sup>-1</sup>, отвечающая внеплоскостному деформационному колебанию связей СН винильной группы: ее интенсивность падает, а частота возрастает (рис. 5). Для планарной конфигурации полимерной цепи это колебание запрещено в спектре КР, но наблюдается в виде сильной полосы в спектрах ИК поглощения. Полоса 966 см<sup>-1</sup> отчетливо видна в спектрах КР растворов и пленок чистого МЕН-PPV, указывая на некоторую непланарность конформации сопряженной цепи полимера, нарушающую ее  $C_{2h}$  симметрию. Поэтому уменьшение относительной интенсивности полосы 966 см<sup>-1</sup> ( $I_{966}/I_{1582}$ ) и увеличение ее частоты, наблюдаемые в пленках и в растворе смесей МЕН-PPV:TNF,

указывают на то, что сопряженные фрагменты полимера становятся более планарными при образовании КПЗ.

На основе экспериментальных данных по измерению спектров КР КПЗ в растворе в работе проводится анализ эффекта резонансного комбинационного рассеяния (РКР). Этот эффект связан с тем, что длина волны возбуждения КР 670 нм попадает в полосу поглощения КПЗ, и интенсивности полос МЕН-PPV в спектрах смесей МЕН-PPV:TNF выше интенсивностей соответствующих полос чистого МЕН-PPV примерно в три раза. Предполагается, что эффект РКР незначителен в силу того, что вектор дипольного момента перехода, отвечающего поглощению КПЗ, практически перпендикулярен направлению цепи полимера, которому соответствует наибольшая компонента тензора КР.

Для анализа зависимости ширины и положения полосы КР от концентрации акцептора была предложена модель, которая объясняет экспериментально наблюдаемое сужение полосы КР СП при низких концентрациях акцептора (Рис. 5), как результат делокализации влияния КПЗ вдоль цепи полимера. 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.

В третьей главе показано, что 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. Из анализа экспериментальных результатов следует, что, если считать, что 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 не может быть причиной красного сдвига полосы поглощения полимера в пленках смесей. Выдвинуто предположение, что 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.

**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. 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. Эта модель,

рассматривающая тепловые колебания цепи, применена для аппроксимации экспериментальных зависимостей ширины оптической щели от температуры.

Модель ТТК построена на основе известной модели нарушения конформации связывающей длину сопряжения ( $CL$ ) полимера с корреляционной функцией торсионных углов при заданном потенциале торсионного движения. В отличие от неё в модели ТТК энергетический спектр торсионно разупорядоченной цепи СП напрямую вычисляется с применением метода Хюккеля (одноэлектронной модели сопряженных молекул). Амплитуды торсионных колебаний получены из решения квантово-механической задачи гармонического осциллятора, что впервые позволило учесть нулевые колебания атомных остовов при подобном анализе.

Развитая в данной работе модель ТТК рассматривает химически простейший СП – полиацетилен и основана на следующих основных приближениях:

1. Решение стационарного 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.
2. Предполагается, что каждая двойная связь вносит в систему два  $\pi$ -электрона.
3. При расчете матричных элементов гамильтониана по методу Хюккеля считается, что взаимодействовать могут только атомные р-орбитали соседних атомов углерода. Резонансные интегралы каждой одинарной и двойной связи идеально торсионно упорядоченной цепи принимаются равными  $\beta_s$  и  $\beta_d$ .
4. Торсионные деформации возможны только вокруг одинарных связей, которые слабее двойных. Приближенно можно записать  $\beta_s(\theta_n) = \beta_s \cos \theta_n$ , где  $\theta_n$  – угол между  $n$  и  $n+1$  мономерными звеньями.
5. Рассматриваются малые торсионные деформации:  $\theta_n \ll 1$ ,  $1 - \cos \theta_n \ll 1$ .
6. Принимается, что  $CL$  ограничена (и определена) тепловыми дефектами.
7. Считается, что потенциал возвращающих торсионных сил является параболическим, и для вычисления среднего отклонения торсионных углов от равновесия используется решение задачи о квантовом гармоническом осцилляторе.

В данных приближениях получено выражение для эффективной длины сопряжения в следующем виде:

$$CL = CL_0 \cdot \tanh\left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot kT}\right),$$

где  $\varepsilon$  – характерная энергия торсионных колебаний,  $CL_0$  – длина сопряжения при нулевой температуре,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Также получено выражение для ширины оптической щели полимера:

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

где  $E_g^0 + \Delta E$  – ширина запрещенной зоны при нулевой температуре,  $\Delta E$  – характерное изменение ширины оптической щели при изменении температуры.

Первый параметр  $E_g^0$  является аддитивным слагаемым в сумме, независящим от температуры. Второй варьируемый параметр модели  $\Delta E$  характеризует величину сдвига края поглощения от температуры. И, наконец, третий параметр  $\varepsilon$  соответствует минимальной эффективной энергии нарушения конформации. Из модели следует, что этот параметр зависит только от силовых констант торсионных деформаций и, следовательно, торсионной жесткости цепи.

В четвертой главе представлены результаты измерений спектров КР пленок МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV:TNF в зависимости от температуры. На Рис. 7 представлены подробные спектры КР этих образцов в области самой интенсивной полосы, соответствующей симметричному валентному колебанию фенильной группы полимера.

Показано, что 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. Из колебательной спектроскопии олигомеров PPV известно, что увеличение длины олигомера (аналог  $CL$  полимера) приводит к уменьшению частоты наиболее интенсивной полосы КР  $1582 \text{ см}^{-1}$ , что объясняет данный сдвиг. С другой стороны, в смеси с акцептором эта полоса сдвигается в сторону больших частот на  $0.5 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ . Данное поведение спектров КР при изменении температуры объясняется 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  $CL$ , перенос электронной плотности должен уменьшиться на 25%, что должно привести к увеличению частоты колебания на  $1 \text{ см}^{-1}$ .

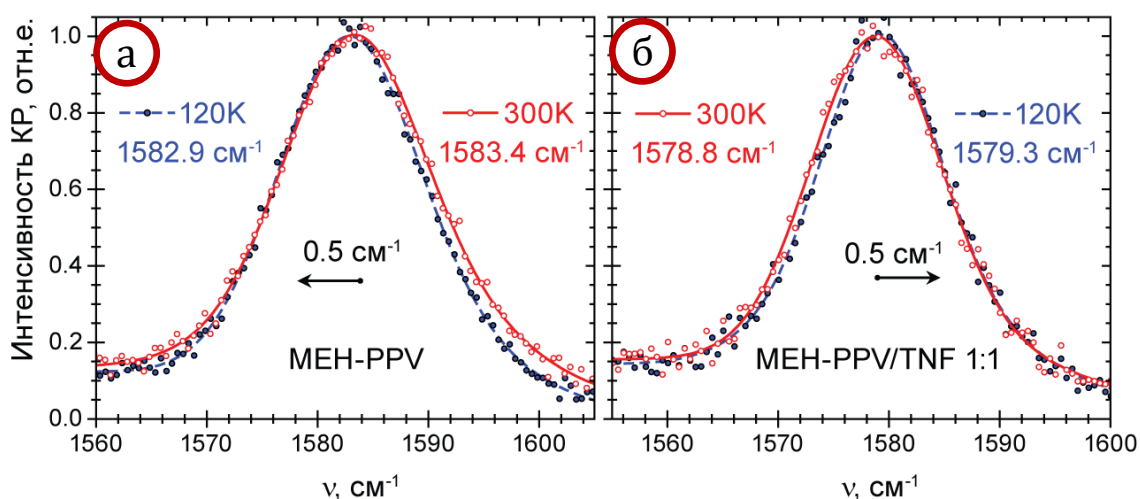


Рис. 7. Спектры КР пленок МЕН-PPV (а) и смеси МЕН-PPV:TNF (б) в области полосы, соответствующей симметричному валентному колебанию фенильной группы полимера.

Показано, что при охлаждении наблюдаются красные сдвиги края поглощения как чистого СП, так и КПЗ. На Рис. 8 представлены температурные зависимости положения края поглощения полимера в пленках МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF с различными соотношениями. Линии на рисунке соответствуют аппроксимации согласно модели ТТК.

Модель хорошо описывает экспериментальные данные, несмотря на то, что зависимость величины переноса заряда от температуры в ней не учитывается. Из результатов применения модели ТТК получено, 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. 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.

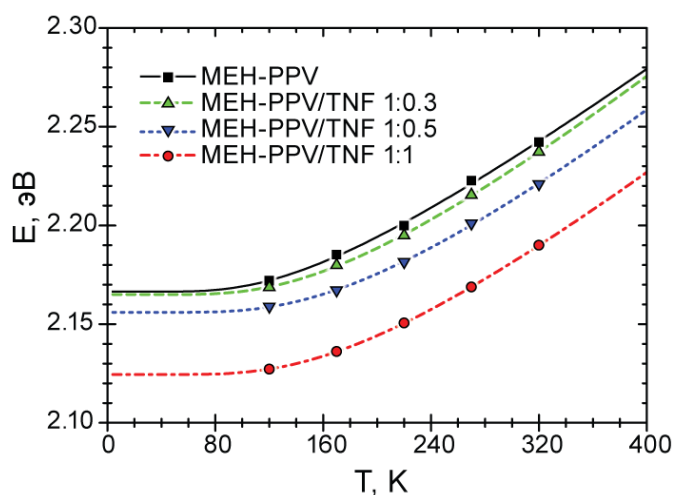


Рис. 8. Зависимость энергии края поглощения от температуры в пленках чистого МЕН-PPV и МЕН-PPV:TNF. Линиями проведены теоретические зависимости (аппроксимация).

В работе показано, что данный сдвиг может быть объяснен изменением локального окружения цепей полимера и появлением встроенных диполей, возникающих в результате образования КПЗ.

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

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  $2 \text{ см}^{-1}$ . 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 сопряженного полимера МЕН-PPV и комплексов с переносом заряда в пленках и растворах его смесей 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 МЕН-PPV на молекулу акцептора TNF, 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 становятся 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 указывают, что сопряженные фрагменты полимера могут образовывать комплекс с переносом заряда переменного состава МЕН-PPV:TNF=1:X, где  $X \leq 0.5$  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 0.07 эВ 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 степени переноса заряда от температуры.

7. Для интерпретации экспериментальных результатов предложена модель *тепловых торсионных колебаний*, которая связывает жесткость цепей СП с эффективной длиной сопряжения. Эта модель, рассматривающая тепловые колебания цепи, применена для аппроксимации экспериментальных зависимостей ширины оптической щели полимера 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.

## Публикации

1. Бруевич В.В., Елизаров С.Г., Парашук 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., Парашук 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. Парашук О.Д., Сосорев А.Ю., Бруевич В.В., и Парашук 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.
- 7.** 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.
- 8.** 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.
- 9.** 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**.
- 10.** 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/).
- 11.** 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.
- 12.** 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.
- 13.** 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.
- 14.** 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.

- 15.** 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.
- 16.** 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.
- 17.** 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.quantsol.org/qu09\\_pub.htm](http://www.quantsol.org/qu09_pub.htm). 2009.
- 18.** 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.