# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

# ПАРАЩУК ОЛЬГА ДМИТРИЕВНА

# ЛАЗЕРНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА

(01.04.21 – лазерная физика)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель кандидат физико-математических наук доцент Т.В. Лаптинская

Москва — 2011 г.

введение
Цели работы12
Задачи работы
Защищаемые положения13
Научная новизна
Структура и объем работы16
Апробация работы
ГЛАВА 1. Оптические методы исследования основного состояния донорно-
акцепторных композиций на основе полупроводниковых полимеров.
Литературный обзор19
1.1. Полупроводниковые полимеры
1.2. Комплексы с переносом заряда в донорно-акцепторных композициях и их оптические
свойства
1.3. Корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света
Глава 2. Экспериментальные методы
2.1. Приготовление образцов
2.2. Экспериментальные установки для измерения спектров поглощения и динамического
рассеяния света (ДРС)
2.3 Методика измерения спектров ДРС и их математическая обработка
Глава 3. Функция ассоциации комплекса с переносом заряда (КПЗ)
полупроводникового полимера MEH-PPV с органическим акцептором TNF 64
3.1. Спектроскопия поглощения растворов и пленок
3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния растворов
3.3. Коэффициент экстинкции и стехиометрия КПЗ
3.4. Функция ассоциации КПЗ76
3.5. Температурные зависимости спектров поглощения растворов
3.6. Основные результаты и выводы Главы 3

Глава 4. Корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света в
композициях MEH-PPV:TNF
4.1. Растворы чистого полимера
4.2. Растворы композиций
4.3. Интерпретация данных ДРС с помощью функции Кольрауша-Вильямса-Ватта 100
4.4 Сопоставление данных ДРС и спектроскопии поглощения 105
4.5. Основные результаты и выводы Главы 4 108
Глава 5. Гипердиффузионная динамика в растворах композиций MEH-PPV:TNF
и фуллерена С <sub>60</sub> 110
5.1. Растворы композиций MEH-PPV:TNF 110
5.2. Раствор фуллерена C <sub>60</sub> 116
5.3. Лазерно-индуцированная конвекция
5.4. Тепловая фазовая самомодуляция 123
5.5. Гипердиффузионная динамика
5.6. Основные результаты и выводы Главы 5 133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ЛИТЕРАТУРА

Список используемых сокращений

СП – сопряженные полимеры

ДАК – донорно-акцепторные композиции

КПЗ – комплекс с переносом заряда

МЕН-РРV – поли(2-метокси-5-(2`-этилгексилокси)-1,4-фенилен

винилен)

TNF – 2,4,7-тринитрофлуоренон

TCNQ – тетрацианохинодиметан

ДРС – динамическое рассеяние света

СРС – статическое рассеяние света

АКФ – автокорреляционная функция

НОМО – высшая заполненная молекулярная орбиталь

LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь

КР – комбинационное рассеяние

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые или сопряженные полимеры  $(C\Pi)$ перспективные органические материалы для использования В оптоэлектронных и фотонных устройствах, поскольку данные себе свойства материалы совмещают В полупроводников (люминесценция, проводимость и т.д.) и привлекательные свойства полимеров (пластичность, простота использования и т.д.). В последнее время область исследования СП активно развивается: разработаны светоизлучающие диоды с органической излучающей средой [1], широко обсуждаются возможности создания лазеров на тонких пленках полимеров [2], ведутся интенсивные исследования с целью создания полимерной микроэлектроники [3; 4]. Работы в области удостоены Нобелевской премии 2000 данной Г., присужденной Хигеру, МакДиармиду и Ширакаве за «открытие и разработку проводящих полимеров» [5].

СП являются органическими полупроводниками [3; 6]. Их свойства c полупроводниковые связаны делокализацией молекулярных π-орбиталей вдоль полимерной цепи. Основное СП преимущество перед неполимерными органическими полупроводниками – это эффективная технология обработки, позволяющая создавать полупроводниковые полимерные материалы с заданными свойствами.

Особый свойства интерес сопряженных полимеров представляют для создания солнечных фотоэлементов на их основе. Использование сопряженных полимеров с целью преобразования солнечной энергии В электрическую позволит значительно удешевить солнечные фотоэлементы, которые в настоящее время создаются в основном на базе кремния, технология очистки которого требует Основными значительных энергетических затрат.

проблемами применения СП в солнечных фотоэлементах на сегодняшний день являются их низкая эффективность и малый срок службы. В основе преобразователя солнечной энергии используются донорно-акцепторные композиции (ДАК) сопряженных полимеров, в которых может быть сформирован объемный гетеропереход [7]. Управление морфологией объемного гетероперехода выступает путей повышения эффективности ОДНИМ ИЗ органического солнечного фотоэлемента. Недавние исследования установили, что оптимальная морфология объемного гетероперехода может быть достигнута различными путями: включением в раствор донорноакцепторной смеси специальных добавок, которые, взаимодействуя с молекулами акцептора, способствуют формированию отдельной фазы акцептора [8]; изменением времени высушивания пленки [9]; регулированием температуры и времени отжига пленок [10] и т.д. В то же время, возможен иной подход для управления морфологией объемного гетероперехода, основанный на особенностях донорноакцепторного взаимодействия в основном электронном состоянии. Недавно нашей научной группой с помощью спектроскопии поглощения было показано [11; 12; 13], что один из наиболее CП, изученных представителей растворимая производная полипарафениленвинилена (МЕН-РРУ), может образовывать слабый комплекс с переносом заряда (КПЗ) с некоторыми органическими 2.4.7молекулярными акцепторами, В частности, с тринитрофлуореноном (TNF) и 1,5-динитроантрахиноном (DNAQ); в данных смесях появляется новая полоса поглощения в области прозрачности донора и акцептора. Наличие переноса заряда в основном электронном состоянии в указанных смесях было также подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния: колебательные характерные линии И донора, И акцептора [14]. Позднее было претерпевают СДВИГ В ЭТИХ смесях

продемонстрировано формирование КПЗ в различных донорноакцепторных смесях сопряженных полимеров и олигомеров [15]. Кроме того, КПЗ был недавно обнаружен в наиболее исследованных смесях СП с фуллеренами, активно используемых в органических фотоэлементах [7; 16; 17; 18]. Несмотря на то, что эти материалы и солнечные батареи, сделанные на их основе, исследуются тщательным образом уже более 15 лет, в течение долгого времени присутствие в них КПЗ не отмечалось.

Было показано, что наличие КПЗ в ДАК влияет на разделение фаз акцептора и донора в пленке [19], что в свою очередь может влиять на морфологию смеси. Последняя имеет первостепенное значение для эффективного объемного гетероперехода в солнечных фотоэлементах [20]. В результате прошлых исследований было что конформация полимера предположено, меняется при КПЗ 21]. [14: формировании Данные спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что образование КПЗ может вести к увеличению планарности цепей полимера [14; 22]. Кроме того, конформационное состояние полимера влияет на его полупроводниковые свойства, поскольку они тесно связаны со степенью делокализации π-электронной плотности ВДОЛЬ сопряженной цепи. Известно, что конформационное состояние полимера может быть унаследовано из раствора в твердую фазу [23], что может позволить контролировать морфологию объемного гетероперехода. Можно ожидать, что изменения конформации сопряженного полимера при формировании КПЗ в растворе могут быть переданы в пленку, так что управление свойствами КПЗ в растворе может позволить регулировать морфологию соответствующей пленки.

Кроме того, еще одно преимущество КПЗ заключается в том, что использование для солнечных батарей веществ, способных

КПЗ, формировать может оказаться весьма продуктивным, поскольку полоса поглощения комплекса может находиться в области спектра, в которой ни донор, ни акцептор не поглощают, и, соответственно, спектр поглощения всей смеси сможет лучше соответствовать солнечному спектру излучения [13; 24; 25]. Формирование КПЗ может значительно изменить фотофизические свойства донорно-акцепторной смеси. Полагают, что КПЗ принимает непосредственное участие в ключевом процессе, обуславливающем работу солнечных фотоэлементов — разделении экситонов на свободные заряды [26; 27; 28], в частности в смесях сопряженного полимера с фуллереном [29; 30; 31]. Кроме того, формирование КПЗ в CII может приводить к самоорганизации полимерных цепей.

Вышеуказанное показывает, что исследование влияния формирования КПЗ на конформационное состояние СП в растворе является АКТУАЛЬНОЙ научной задачей.

Обычно КПЗ, формирующиеся различных ДАК, В характеризуются такими величинами, как коэффициент экстинкции КПЗ, стехиометрия и константа ассоциации КПЗ, которые могут быть определены из анализа оптических спектров поглощения [32; 33; 34]. Для этого нужно измерить коэффициент поглощения на длине волны поглощения КПЗ для набора смесей с разными концентрациями донора и акцептора в смеси. Затем необходимо применить модель [34; 35], основанную на законе Ламберта-Бугера-Бера И определении константы ассоциации, параметрами являются коэффициент экстинкции и аппроксимации которой константа ассоциации КПЗ. Однако, на основе анализа данных по спектроскопии КР известно [14], что донорно-акцепторная смесь СП **MEH-PPV** TNF низкомолекулярным обладает с акцептором особенностями КПЗ. некоторыми формирования Благодаря делокализации электронной плотности вдоль цепи полимера

молекула акцептора может вовлекать в КПЗ несколько полимерных звеньев, а также она может взаимодействовать сразу с двумя сопряженными цепями [14; 21; 36], находясь между ними как в сэндвиче. Данные особенности формирования КПЗ в донорноакцепторных смесях могут отразиться на значениях параметров КПЗ. Отметим, что данные свойства КПЗ в донорно-акцепторных композициях полупроводниковых полимеров ранее не изучались.

Поэтому задача определения параметров КПЗ в смесях сопряженного полимера является АКТУАЛЬНОЙ.

Для того, чтобы исследовать влияние КПЗ на конформационное состояние цепей сопряженного полимера, может быть применен мощный метод исследования динамики полимерных молекул в растворе – лазерная корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света. Данный метод спектроскопии также принято называть динамическим рассеянием света (ДРС). В данном методе регистрируется сигнал, рассеянный на флуктуациях концентрации макромолекул, вызванных их собственными тепловыми движениями. ДРС Результатом измерений В спектроскопии является автокорреляционная функция (АКФ) интенсивности рассеянного сигнала. Анализируя ее форму и проводя математическую обработку в соответствии с известными моделями [37; 38], можно сделать вывод о характерных временных и пространственных масштабах ДРС позволяет исследовать различные движений макромолекул. концентрационные режимы полимерного раствора. При малой концентрации полимера, в разбавленном режиме, когда полимерные молекулы не перекрываются и совершают броуновское движение, спектроскопия ДРС позволяет определить гидродинамический радиус макромолекул полимера [39; 40]. В полуразбавленном растворе полимера могут быть исследованы типы динамики перепутанных цепей, например, диффузия внутри блобов, т. е.

наименьших областей, внутри которых диффузионные движения участков цепей скоррелированы, рептационные движения всей полимерной цепи, вязкоэластичные флуктуации, движения агрегатов[38; 41; 42].

Ранее были исследованы растворы сопряженных полимеров как в разбавленном [40; 43], так и в полуразбавленном растворах [44; 45; 46]. В разбавленном растворе были определены гидродинамические радиусы полимерных молекул МЕН-РРV и различных производных полифениленвинилена [40] в разных растворителях [43]. В полуразбавленном растворе МЕН-РРV были обнаружены агрегаты полимерных цепей, вызванные наличием  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между сопряженными цепями [44].

Однако, конформационное состояние СП в донорноакцепторных смесях и изменение динамики СП при взаимодействии с молекулами акцептора ранее не исследовались. Поэтому изучение изменения динамики и конформационного состояния молекул СП при взаимодействии с акцептором является АКТУАЛЬНОЙ научной задачей.



Рис. 1. Структурные формулы исследуемых молекул: а – PPV, б – MEH-PPV, в – TNF, г –  $C_{60}$ .

В качестве полимерного донора в работе исследован один из наиболее изученных СП хорошо растворимая форма полипарафениленвинилена (Рис. 1а), МЕН-РРУ (Рис. 1б). В качестве акцептора использовался низкомолекулярный органический акцептор TNF (Рис. 1в) [47]. В настоящей работе приводятся результаты измерений спектров оптического поглощения в пленках и 10

растворах СП и донорно-акцепторных смесей на его основе, а также результаты измерений по ДРС для растворов чистого СП и донорноакцепторных смесей.

При исследовании методом ДРС донорно-акцепторных смесей сопряженного полимера MEH-PPV с акцептором TNF необходимо учитывать, что указанная смесь поглощает возбуждающее излучение [48]. На длине волны возбуждения ДРС (633 нм) за поглощение ответственен образующийся в смеси MEH-PPV:TNF комплекс с переносом заряда. Динамика молекул в поглощающих растворах ранее исследовалась методом ДРС только в разбавленных растворах. В работах [49; 50; 51] было показано, что поглощение в разбавленных растворах коллоидных частиц [49] и полимерных молекул [50] может приводить к конвекционным потокам, которые влияют на сигнал рассеяния: АКΦ поля оказывается промодулированной с периодом модуляции, равным скалярному произведению векторов рассеяния q и скорости конвекции  $\vec{V}$  [49]. Была АКФ. содержащей предложена модель для анализа осцилляции, позволяющая одновременно определять коэффициент диффузии полимерных молекул (или их агрегатов) и характерные [50]. Ниже конвекционные скорости будет показано, что предложенные в [49; 50] модели не подходят для описания результатов, полученных в наших экспериментах, поскольку осцилляции в АКФ не наблюдаются. Также измерения АКФ в поглощающих полимерных полуразбавленных растворах ранее не производились. Поэтому интерпретация данных и возможность получения информации о динамике молекул в поглощающих растворах, и в частности в полуразбавленных полимерных растворах, АКТУАЛЬНЫМИ выступают научными задачами.

# Цели работы

Таким образом, целями данной работы являются:

- Установить, как формирование комплекса с переносом заряда в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера влияет на конформационное состояние сопряженных цепей полимера в полуразбавленном и разбавленном растворах.
- Определить условия, при которых с помощью метода лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света можно получать информацию о динамике молекул растворенного вещества для поглощающих растворов, в частности для донорно-акцепторных смесей полуразбавленных растворов полупроводникового полимера.

# Задачи работы

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- Измерение и анализ спектров поглощения растворов и пленок донорно-акцепторных композиций сопряженного полимера (MEH-PPV) в смеси с электронным акцептором (TNF).
- 2. Расчет коэффициента экстинкции и функции ассоциации комплекса с переносом заряда в растворе смеси MEH-PPV:TNF
- 3. Анализ спектров комбинационного рассеяния в растворах донорно-акцепторной композиции MEH-PPV:TNF
- 4. Измерение и анализ автокорреляционных функций рассеяния методом корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в чистом полимере MEH-PPV, в донорно-акцепторных композициях MEH-PPV:TNF в полуразбавленном и разбавленном растворах и в растворе фуллерена C<sub>60</sub>.

#### Защищаемые положения

- 1. Метол лазерной корреляционной спектроскопии наблюдать молекулярного рассеяния света позволяет гипердиффузионную динамику рассеивателей, сопровождаемую их баллистическим движением, в растворах, поглощающих лазерное излучение на длине волны лазерного возбуждения, при таких его мощностях, при которых в изучаемом растворе наводится лазерно-индуцированная конвекция.
- 2. Метод лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света дает информацию о динамике молекул растворенного вещества, поглощающего лазерное излучение на длине волны лазерного возбуждения, при таких его мощностях, при которых лазерно-индуцированная конвекция в растворе не проявляется.
- 3. Данные лазерной спектроскопии корреляционной рассеяния света молекулярного В растворе смеси полупроводникового полимера ИЗ класса полипарафениленвиниленов (MEH-PPV) с органическим (тринитрофлуоренон, TNF) указывают акцептором на агрегацию полимерных клубков в разбавленном растворе и формирование кластеров перепутанных цепей В полуразбавленном растворе этой смеси.
- 4. Комплекс с переносом заряда (КПЗ), формируемый в основном электронном состоянии между сопряженными цепями полупроводникового полимера MEH-PPV и органическим акцептором TNF, вызывает образование агрегатов полимерных клубков в разбавленном растворе и формирование кластеров

перепутанных цепей в полуразбавленном растворе смеси МЕН-PPV и TNF.

5. Концентрация комплекса с переносом заряда, формируемого в основном электронном состоянии В растворе смеси полупроводникового полимера МЕН-РРУ с органическим TNF, акцептором имеет пороговую зависимость OT концентрации акцептора в смеси.

#### Научная новизна

- Методом лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света впервые исследовано влияние комплекса с переносом заряда, формирующегося в растворе донорно-акцепторной композиции полупроводникового полимера, на конформационное состояние полимера.
- Впервые показано, что лазерно-индуцированная конвекция в растворе может проявляться в данных ДРС как гипердиффузионная динамика рассеивателей, сопровождаемая их баллистическим движением.
- 3. Впервые показано, что метод лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в растворах, поглощающих лазерное излучение на длине волны возбуждения, позволяет определять тип динамики молекул растворенного вещества при мощностях, при которых лазерноиндуцированная конвекция не наблюдается.
- 4. Впервые показано, что концентрация комплекса с переносом заряда в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера с низкомолекулярным органическим акцептором пороговым образом зависит от концентрации акцептора в смеси, и рассчитана функция ассоциации комплекса с

переносом заряда в донорно-акцепторной композиции полупроводникового полимера.

 Впервые предложена гипотеза формирования комплексов с переносом заряда в донорно-акцепторной композиции полупроводникового полимера как процесса с положительной обратной связью.

## Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Работа содержит 148 страниц основного текста, 34 рисунка, 2 таблицы, 41 формулу и 147 библиографических наименований.

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

В ГЛАВЕ 1 представлен краткий обзор и анализ основных экспериментальных исследований донорно-акцепторных смесей сопряженных полимеров различными спектроскопическими методами. Приведен краткий обзор по применению и анализу данных спектроскопии ДРС в различных типах растворов. Представлен краткий обзор основных результатов исследования сопряженного полимера полипарафениленвинилена (PPV) и его производных методом спектроскопии ДРС.

ГЛАВА 2 посвящена методике и технике эксперимента. В ней описаны методика приготовления растворов, а также техника измерения и обработки данных для спектроскопии поглощения и ДРС.

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния донорно-акцепторных смесей MEH-PPV:TNF. Рассчитаны коэффициент экстинкции и функция ассоциации комплекса С переносом заряда, формирующегося в смеси MEH-PPV:TNF. Предложена гипотеза формирования КПЗ как в системе с положительной обратной связью. Также представлены температурные зависимости спектров поглощения растворов MEH-PPV:TNF.

В ГЛАВЕ 4 изложены результаты исследования растворов смеси MEH-PPV:TNF методом спектроскопии ДРС. Показано, что динамика сопряженного полимера MEH-PPV в растворе ДАК зависит от концентраций полимера и акцептора в смеси. Также проводится сопоставление данных спектроскопии ДРС и спектроскопии поглощения смесей MEH-PPV:TNF

В ГЛАВЕ 5 представлены результаты исследования методом ДРС поглощающих на длине волны возбуждения ДРС (633 нм) растворов смеси MEH-PPV:TNF и раствора фуллерена  $C_{60}$ . Показано, что в поглощающих растворах наблюдается гипердиффузионная динамика, сопровождаемая баллистическим движением, что связано с лазерно-индуцированной конвекцией. Определяются характерные скорости конвекции, приращения температуры, вызывающие эти Исследована возможность получения скорости. информации о растворенного динамике молекул вещества В растворах, поглощающих лазерное излучение на длине волны возбуждения ДРС.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

# Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, доложены и обсуждены на 5 научных конференциях и семинарах:

XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (Россия, Москва, 8-11 апреля 2008 года) [52],

VII Международный симпозиум по функциональным πсопряженным системам (Австрия, Грац, 21-25 июля 2008 года) [53],

21-й семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2009 (Австрия, Раурис, 7-14 марта 2009 года) [54],

Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2010 (Россия, Казань 23-26 августа 2010 года) [55],

18 Международная конференция по передовым лазерным технологиям ALT 2010 (Нидерланды, г.Игмонд-ан-Зии, 11-16 сентября 2010) [56].

По теме диссертации опубликовано 3 печатных работы в реферируемых журналах Письма в ЖЭТФ [57], Physical Chemistry Chemical Physics [21; 36].

ГЛАВА 1. Оптические методы исследования основного состояния донорно-акцепторных композиций на основе полупроводниковых полимеров. Литературный обзор.

#### 1.1. Полупроводниковые полимеры

Полупроводниковые (или сопряженные) полимеры (СП) – один из наиболее активно исследуемых классов органических материалов с выраженными электронными свойствами. Скелет молекулы СП образован группой атомов углерода, соединенных сильными *S*связями и относительно слабыми *р*-связями (Рис. 2) [58]. Орбитали *р*электронов соседних атомов углерода существенно перекрываются, в результате *р*-электронное облако оказывается делокализованным на многие периоды цепи. Каждый углеродный атом полимерной цепи имеет три эквивалентные  $sp^2$  орбитали и одну  $2p_z$ , направленную перпендикулярно образованной ими плоскости (см. Рис. 2).  $sp^2$ Гибридизованные орбитали направлены линий вдоль соединяющих соседние атомы, образуя ковалентную освязь. Каждый гибридизованный *sp*<sup>2</sup> электрон (*σ*-электрон) принадлежит  $sp^2$ -[59]. Если определенной паре атомов несколько гибридизованных атомов углерода идут подряд, то каждая 2p<sub>2</sub> орбиталь перекрывается сразу с парой соседних (иногда с тремя), а, следовательно, соответствующий электрон (*π*-электрон) невозможно какой-то одной Такой эффект приписать СВЯЗИ. называют сопряжением (или *п*-сопряжением), а соответствующие электроны – сопряженными. Эти особенности делают возможной высокую электрическую проводимость полимера, существование коллективных возбужденных состояний цепи, быструю передачу возбуждения по полимерной цепи, например, после поглощения кванта света. Все СП представляют собой полупроводники с



Рис. 2. Конфигурация электронных облаков фрагмента цепи сопряженного полимера.

запрещенной зоной, ширина которой составляет характерную величину около 2 эВ.

СП можно разделить на два класса по способу релаксации низшего дипольно-активного электронного возбуждения: люминесцирующие СП, в которых доминирующий канал релаксации - испускание кванта света, и нелюминесцирующие СП, в которых высока вероятность безызлучательной релаксации. Люминесцирующие СП являются перспективными материалами для создания органических светоизлучающих диодов [60], нелюминесцирующие СП обещают широкие возможности в качестве нелинейно-оптических материалов, оптической памяти, базовых элементов "органического" компьютера [61] и т.д.

Одним из наиболее важных понятий, привлекаемых для описания свойств сопряженных молекул (положение края оптического поглощения, оптическая нелинейность, проводимость и др.), является длина сопряжения. Этот термин введен в химии и

означает длину *p*-сопряженной цепи молекулы, выраженную в количестве сопряженных углерод-углеродных связей. Как указывается в работах [62; 63], с точки зрения многих физических свойств, в первую очередь, отвечающих за взаимодействие со светом, СП можно представить как набор фрагментов сопряженной цепи больших, но конечных длин. В таком подходе для фрагментов цепи СП вводится понятие эффективной длины сопряжения [62].

Полипарафениленвинилен (polyparaphenylenevinylene, далее PPV) относится к классу люминесцирующих СП. Активные исследования этого материала начались после открытия в 1991 году группой Френда электролюминесценции в нем [64]. С тех пор, как были синтезированы растворимые формы PPV [65], этот материал весьма интенсивно изучается как рабочий слой органических светоизлучающих диодов. Одна из наиболее известных форм PPV – поли(2-метокси-5-(2`-этилгексилокси)-1,4растворимого фенилен винилен), далее МЕН-РРУ. Химическая структура МЕН-PPV показана на Рис. 16. Его оптические, электронные и фотофизические свойства, а также структура хорошо изучены, технология изготовления отлажена. Ha сегодняшний день коммерческий MEH-PPV является одним из наиболее известных модельных СП.

Одной из перспективных областей применения СП выступает солнечная энергетика. Солнечные батареи на основе кристаллического кремния на сегодняшний день технологически обладают КПД, совершенны, высоким но не получили распространения высокой повсеместного из-за стоимости вырабатываемой электроэнергии. При этом технология органических полупроводников может предложить экономически эффективное решение для преобразования энергии солнца в электричество [66].

Рабочим слоем в солнечном фотоэлементе служит объемная смесь двух компонент: люминесцирующего СП – донора электронов, например MEH-PPV, и электронного акцептора, например фуллерена  $C_{60}$ . двухкомпонентную смесь называют Такую донорноакцепторной композицией (ДАК). После поглощения кванта света в донорно-акцепторной смеси начинается процесс фотоиндуцированного разделения зарядов. Акцептор, находящийся непосредственно вблизи полимерной цепи, необходим ДЛЯ эффективной диссоциации на электронно-дырочную пару экситона, возбуждаемого на полимере, [67]. В результате диссоциации на полимере формируется дырка, а на акцепторе – электрон. Полагают, что за электронную проводимость отвечают молекулы акцептора, за дырочную проводимость – цепи СП. После разделения зарядов электроны и дырки двигаются по соответствующей компоненте ДАК к электродам. Так происходит фотоиндуцированная генерация зарядов в солнечном элементе на основе СП.

# 1.2. Комплексы с переносом заряда в донорно-акцепторных композициях и их оптические свойства

В последнее время очень много внимания уделяется исследованию полимерных материалов для солнечных фотоэлементов. Эти материалы представляют собой смеси СП с различными акцепторами.

Фотоиндуцированный перенос электрона с сопряженного полимера на молекулу акцептора может служить эффективным способом генерации свободных зарядов в таких фотоэлементах. Известно, что между компонентами таких смесей в основном состоянии ДАК образовываться слабый электронном может межмолекулярный комплекс с переносом заряда (КПЗ)

малликеновского типа [11; 15]. Тогда возможен несколько иной способ преобразования энергии фотона в свободные заряды с участием КПЗ. Считается, что поглощение фотона слабым КПЗ подразумевает непосредственный перенос электрона с донора на акцептор, в результате которого может сформироваться пара разделенных зарядов.

КПЗ небольших органических и неорганических молекул хорошо известны и подробно исследуются более 50 лет [68]. Такие КПЗ демонстрируют ряд интересных особенностей, одна из которых – появление полосы поглощения света в смеси, обычно в видимой области спектра, за счет поглощения кванта света непосредственно КПЗ [69]. Подобное свойство в случае КПЗ на основе СП смогло бы "подстроить" помочь спектр поглощения полимерного фотоэлектрического преобразователя под спектр Солнца. Важность этой задачи обусловлена тем, что ширина запрещенной зоны большинства СП 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 расширения спектра поглощения сопряженных полимеров в красную и ближнюю ИК области можно использовать свойства донорноакцепторных КПЗ, образуемых в основном электронном состоянии [24]. Такие комплексы двух π-сопряженных органических молекул могут иметь полосу поглощения КПЗ в области прозрачности как донора, так и акцептора [68]. Именно такой КПЗ недавно был 70] обнаружен нашей научной группой [11; В смеси полупроводникового полимера MEH-PPV с некоторыми органическими низкомолекулярными акцепторами, в частности, с 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) И 1,5-динитроантрахиноном (DNAQ) [24]. КПЗ в этих смесях дает заметное линейное поглощение

в красном и ближнем ИК диапазоне, где донор и акцептором по отдельности – прозрачны.

КПЗ Межмолекулярные полупроводниковых полимеров, образуемые в основном электронном состоянии, ранее 2004 г. практически не изучались. Было несколько работ, посвященных КПЗ линейных π-сопряженных молекул длиной до 4-х мономерных звеньев (олигомеров политиофена И полипарафенилена) С органической молекулой, обладающей высоким электронным сродством — тетрацианохинодиметаном (TCNQ) [71; 72]. Известны работы, авторы которых сообщают о формировании КПЗ между цепью СП полигексилтиофена и молекулами кислорода [73]. Позднее с помощью фототепловых методик обнаружено слабое поглощение в смеси растворимых производных PPV и C<sub>60</sub> ниже 2 эВ [74]. Недавно КПЗ был обнаружен и в полимер-фуллереновых смесях [7; 16; 17; 18], которые считают наиболее перспективными смесями для органических солнечных фотоэлементов.

Следует ожидать, что образование КПЗ будет существенно влиять на оптические и фотофизические свойства смеси [13]. Было показано, что наличие КПЗ в ДАК влияет на разделение фаз акцептора и донора в пленке [19], что в свою очередь может влиять на морфологию смеси. Последняя имеет первостепенное значение эффективного объемного гетероперехода для В солнечных фотоэлементах [20]. На основании результатов ряда исследований предложено, что конформация полимера меняется при было формировании КПЗ [14; 21]. Известно, что формирование КПЗ приводит к сдвигам колебательных частот как донора, так и акцептора [12]. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что образование КПЗ может вести к увеличению планарности цепей полимера [14; 22].

1.2.1.Модель межмолекулярных комплексов с переносом заряда

Концепция межмолекулярного 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. 3). Между молекулами 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 [68].



Рис. 3. Схема энергетических уровней электронов в КПЗ в одноэлектронном приближении. *D* и *A* - донор и акцептор; LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь и HOMO –

высшая заполненная молекулярная орбиталь молекул;  $\Psi_N$  и  $\Psi_E$  основное и возбужденное состояния КПЗ.

Для описания КПЗ Малликен предложил квантовомеханическую модель взаимодействия двух молекул – донора и акцептора, рассматривая их основное и возбужденное состояния [75]. Для простоты будем рассматривать комплекс из двух молекул, т.е. со стехиометрией 1:1. В модели Малликена волновая функция основного состояния *N* молекулярной смеси *A* и *D* записывается в виде:

$$\psi_N = a\psi_0(A, D) + b\psi_1(A^-, D^+) + \dots, \qquad (0)$$

где *а* 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 [68]). 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 [75]:

$$\Psi_E = a^* \Psi_1 + b^* \Psi_0 + \dots,$$
где  $a^* \approx a, b^* \approx b$ . (2)

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 [75]. Таким образом, спектр поглощения смеси может быть расширен в область, где и донор и акцептор по отдельности являются прозрачными [68].

Перенос заряда в основном состоянии в смесях небольших органических молекул подробно изучен; по результатам ЭТИХ исследований опубликован ряд обзоров [24; 68; 75]. Для исследования КПЗ предложен ряд методов, особое место среди которых занимают: спектроскопия оптического (линейного) поглощения, колебательная спектроскопия (КР, ИК-спектроскопия,

резонансное КР), спектроскопия фотолюминесценции. Спектроскопия поглощения и КР используются в данной работе.

1.2.2. Морфология пленок комплексов с переносом заряда полупроводниковых полимеров

Наиболее перспективный подход в создании пластиковых фотоэлементов подразумевает наличие «объёмного» гетероперехода, при котором фотовозбуждение порождает свободные заряды в объеме донорно-акцепторной смеси [76; 77]. Хорошо известно, что морфология ДАК рабочего слоя солнечного элемента является важным фактором, влияющим на генерацию и сбор зарядов после поглощения света и функционирование солнечного элемента в целом [76; 77; 78].

В большинстве исследованных ДАК наблюдается заметное разделение фаз донора и акцептора. Этот эффект может существенно повысить подвижность электронов в рабочем слое, что приведет к увеличению эффективности сбора зарядов [77]. КПЗ предполагает взаимодействие между донором и акцептором, которое может быть использовано для оптимизации морфологии рабочего слоя органического фотоэлемента.

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 [68]. 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 была сходна, и сопряженные остовы могли сближаться на расстояние

≈3.5Å (между центрами атомных орбиталей) [68]. 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 наномасштабе при образовании пленки. Ранее было предложено, что морфология СП в пленке может быть унаследована из раствора [23]. конформационное Предполагается, что состояние полупроводникового полимера в составе ДАК может также быть передано из раствора в пленку. Поэтому важным является исследование конформации СП в растворе донорно-акцепторных смесей.

1.2.3. Спектроскопия линейного оптического поглощения в смеси MEH-PPV:TNF

Основной характерной особенностью слабого КПЗ является появление полосы поглощения в видимом или ближнем ИК диапазоне. При смешивании MEH-PPV и TNF в полосе прозрачности смеси появляется широкая полоса поглощения, приписанная полосе поглощения КПЗ [11].

На Рис. 4а и б показаны спектры линейного поглощения МЕН-PPV и КПЗ с полимерными акцептором TNF на его основе в пленках и растворах, соответственно. Видно, что спектры смесей имеют длинный хвост поглощения, отсутствующий у чистого МЕН-PPV (использованные акцепторы прозрачны в видимой области спектра). Согласно Малликену [24], в простейшей модели слабого КПЗ

происходит перенос части электронной плотности с высшей заполненной молекулярной орбитали (HOMO) донора (MEH-PPV) на низшую вакантную молекулярную орбиталь (LUMO) акцептора (TNF) в основном электронном состоянии (см. Рис. 3).



Рис. 4. Спектры поглощения пленок (а) и растворов (б) чистого полимера MEH-PPV (2.5 г/л) и смеси MEH-PPV:TNF=1:0.5 в хлорбензоле [14].

1.2.4. Параметры, характеризующие комплексы с переносом заряда

Формирующийся в смеси КПЗ обычно характеризуют несколькими параметрами, среди которых константа ассоциации  $K_a$ , коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  и стехиометрия комплекса N.

Константа ассоциации определяет концентрацию комплекса в растворе смеси:

$$K_{a} = C_{K\Pi 3}^{M} / [(C_{A}^{M} - C_{K\Pi 3}^{M})(C_{A}^{M} - C_{K\Pi 3}^{M})], \qquad (3)$$

где  $C_A^M$  и  $C_A^M$  - молярные концентрации акцептора и донора в смеси соответственно,  $C_{KII3}^M$  - равновесная молярная концентрация КПЗ.

Стехиометрия КПЗ характеризует способность сопряженного фрагмента полимера образовывать комплексы переменного состава MEH-PPV:TNF=1:*N*, где *N* - число вовлеченных в КПЗ молекул акцептора, приходящихся на мономерное звено полимера. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и оптического поглощения было показано [14; 79], что межмолекулярный КПЗ между MEH-PPV и TNF в пленках может иметь стехиометрию  $N \le 0.5$ . В растворе также возможно наличие сложной стехиометрии, когда с одной молекулой акцептора взаимодействуют несколько полимерных звеньев, аналогично стехиометрии КПЗ в пленке [14]. В случае сложной стехиометрии константа ассоциации вычисляется по формулам:

$$K_{a} = \begin{cases} C_{K\Pi3}^{M} / [(C_{A}^{M} - C_{K\Pi3}^{M})(C_{A}^{M} - (1/N) \cdot C_{K\Pi3}^{M})], N < 1 \\ C_{K\Pi3}^{M} / [(C_{A}^{M} - N \cdot C_{K\Pi3}^{M})(C_{A}^{M} - C_{K\Pi3}^{M})], N > 1 \end{cases},$$
(4)

Для определения параметров КПЗ обычно измеряют коэффициента зависимость поглощения длине α на волны поглощения КПЗ в зависимости от концентраций донора и акцептора в смеси [32; 34], а затем используют различные модельные зависимости для определения нужных параметров.

Наиболее универсальная модельная зависимость получена в работе [34] на основе закона Бугера-Ламберта-Бера ( $I=I_0e^{-\alpha x}$ ), известной связи между коэффициентами поглощения и молярной экстинкции  $\varepsilon$  ( $\alpha_{K\Pi 3}=C^{M}_{K\Pi 3}\varepsilon_{K\Pi 3}$ ) и определения константы ассоциации (4). Выразив  $C_{K\Pi 3}$  через  $\alpha$  и  $\varepsilon$ , подставив данное выражение в формулу (4) и решив получившееся квадратное уравнение относительно коэффициента поглощения  $\alpha$ , считая  $K_a$  и  $\varepsilon$ параметрами, можно получить:

$$\alpha(C_{A}^{M}, C_{\Xi}^{M}) = \varepsilon / 2[(C_{A}^{M} + C_{\Xi}^{M} + 1/K_{a}) - \sqrt{(C_{A}^{M} + C_{\Xi}^{M} + 1/K_{a})^{2} - 4C_{A}^{M} \cdot C_{\Xi}^{M}}].$$
(5)

С помощью выражения (5) можно аппроксимировать экспериментальные данные, полученные в результате измерений коэффициента поглощения КПЗ при различных значениях концентраций донора и акцептора в смеси, и определить параметры аппроксимации  $K_a$  и  $\varepsilon$ . Однако, часто возникают сложности при использовании описанного метода. Во-первых, для определения

параметров аппроксимации с точностью, меньшей 10%, требуется как минимум 150 точек [34]. Во-вторых, функция (5) такова, что ее вид слабо чувствителен к варьированию параметров аппроксимации  $K_a$  и  $\varepsilon$  при условии  $K_a \cdot \varepsilon = const$ . Из-за указанных недостатков часто используют различные приближенные методы определения  $K_a$  и  $\varepsilon$  [33; 35]. Однако, приближенные методы позволяют вычислять параметры КПЗ лишь в ограниченных диапазонах концентраций донора и акцептора.

Для определения стехиометрии КПЗ необходимо построить зависимость коэффициента поглощения КПЗ от мольной доли акцептора в смеси растворов в соответствии с методом изомолярных серий (Job's method) [32; 33].

Такие характеристики КПЗ в смесях полупроводниковых полимеров, как константа ассоциации, коэффициент экстинкции и стехиометрия, ранее не измерялись. Измерение данных параметров проводилось лишь в ДАК олигомеров [15]. В данной работе впервые будут определены параметры КПЗ полупроводникового полимера.

1.2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния донорно-акцепторных смесей СП

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 [68].

Структурной основой исследованного в данной работе полимера PPV является фенильная группа и фрагмент винилена. При донорно-акцепторном взаимодействии происходит частичное

перемещение электрона со связывающей орбитали донора (НОМО) на разрыхляющую орбиталь акцептора (LUMO). Известно, что при легировании PPV, при котором, как считается, происходит изменение электронной плотности на фрагменте сопряженной цепи полимера, кратное заряду электрона, происходят значительные изменения в колебательных спектрах. Так, при легировании полимера соединением FeCl<sub>3</sub> происходит изменение структуры полимера, связанное с возникновением положительного заряда – полярона на цепи полимера [80]. При этом наблюдаются сдвиги всех колебательных частот сопряженного остова полимера, которые видны в спектре KP.

В колебательных спектрах пленок смесей MEH-PPV:TNF сдвиги характерных полос MEH-PPV (1550 и 1580 см<sup>-1</sup>) и TNF (1730 см<sup>-1</sup>) [12; 14] были отнесены на счет образования слабого межмолекулярного КПЗ между MEH-PPV и TNF в основном электронном состоянии.

В колебательных спектрах растворов смеси МЕН-РРV:TNF также были обнаружены сдвиги полос как донора (MEH-PPV), так и акцептора (TNF). На Рис. 5 представлены результаты спектроскопии КР растворов МЕН-РРV:TNF [14]. В спектре КР смеси видны только полосы колебаний МЕН-РРV, некоторые из которых сдвинуты относительно полос чистого полимера (см. Рис. 5). Наиболее интенсивная полоса КР МЕН-РРV, отвечающая симметричному колебанию растяжения – сжатия фенильной группы [80; 81], находится на отстройке 1585 см<sup>-1</sup>. Её сдвиг связан с переносом заряда с сопряженной цепи, а величина сдвига зависит от концентрации акцептора.



Рис. 5. Спектры КР МЕН-РРУ (2.5 г/л) и смеси МЕН-РРУ:TNF=1:0.5 в хлорбензоле [14].

На Рис. 6 представлена мода КР на 966 см<sup>-1</sup> для растворов чистого полимера MEH-PPV и смеси MEH-PPV:TNF. Видно, что интенсивность моды при добавлении акцептора уменьшается в ≈ 4 раза, а положение максимума смещается в сторону больших данной моды КР отстроек. Сдвиг также свидетельствует 0 формировании в смеси КПЗ. Мода КР на 966 см<sup>-1</sup> приписана деформационному колебанию С-Н связей винильных групп с выходом из плоскости. Данное колебание запрещено для цепей, находящихся плоскости, полностью В поэтому уменьшение интенсивности данной моды свидетельствует о планаризации сопряженных цепей полимера [14]. Таким образом, формирование КПЗ в донорно-акцепторных смесях СП ведет к планаризации цепей, КПЗ ЧТО может быть вызвано вовлечением В сразу двух сопряженных сегментов, так что молекула акцептора находится между ними как в сэндвиче [14].



Рис. 6. Мода КР 966 см<sup>-1</sup> для растворов полимера МЕН-РРV (2.5 г/л) и смеси МЕН-PPV:TNF= 1:0.5 в хлорбензоле [14].

 Корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света

#### 1.3.1. Основа метода

Спектроскопия молекулярного рассеяния света основана на явлении квазиупругого рассеяния когерентного света на флуктуациях концентрации в растворах макромолекул, в эмульсиях, взвесях [82]. Данный тип спектроскопии позволяет получить информацию о конформационном состоянии целых молекул в растворителе. Локальные флуктуации концентрации растворенного вещества  $\delta C$  приводят к меняющимся во времени оптическим (малые локальные флуктуации неоднородностям В среде диэлектрической проницаемости от её среднего по образцу значению) [83]. Указанные неоднородности вызывают модуляцию Поскольку времена рассеянного света. движений частиц В больше, растворителе намного чем, например, времена колебательных переходов, соответствующие частотные отстройки лежат в диапазоне от десятков Гц до МГц и находятся внутри линии

Рэлея. Интенсивность рассеянного света обычно характеризуется соотношением Рэлея [84]:

$$R_{\theta} = \frac{I_{l,\theta}r^2}{I_0(1+\cos\theta)},$$
(6)

где  $I_{l,\theta}$  - интенсивность света, рассеянного единицей объема,  $I_0$  - интенсивность входящего излучения, r – расстояние от рассеивающего объема до точки наблюдения.

В результате того, что молекулы в растворителе находятся в состоянии постоянного броуновского движения, локальная концентрация в элементарном объеме отклоняется от среднего по образцу значению концентрации и вызывает локальные флуктуации поляризуемости  $\delta \alpha$ . В соответствии с электромагнитной теорией величина  $\overline{\delta \alpha^2}$  связана с интенсивностью рассеяния [84], как:

$$R_{\theta} = \frac{\pi^2}{2\varepsilon_0 \lambda^4} \overline{\delta \alpha^2} N^* , \qquad (7)$$

где  $\lambda$  – длина волны возбуждения,  $N^*$  - концентрация рассеивателей,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная. Среднее значение величины  $\overline{\delta C^2}$  может быть выражено следующим образом [84]:

$$\overline{\delta C^2} = \frac{kT}{\left(\partial^2 G / \partial C^2\right)_0},\tag{8}$$

где *G* – термодинамический потенциал Гиббса, *T* - температура, *k* – постоянная Больцмана, индекс 0 соответствует состоянию термодинамического равновесия. Тогда, учитывая [84], что:

$$\overline{\delta\alpha^2} = \frac{\varepsilon_0^2}{N^{*2}} (\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} 2n_0 \frac{dn_0}{dC})^2 \overline{\delta C^2}, \qquad (9)$$

где  $n_0$  — показатель преломления раствора,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора, можно записать:

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{1}{N^*} (n_0 \frac{dn_0}{dC})^2 \frac{kT}{(\partial^2 G / \partial C^2)_0}.$$
 (10)

На основании связи потенциала Гиббса с химическим потенциалом  $\mu$  и осмотическим давлением  $\Pi$  [84], отношение Рэлея может быть записано в форме:

$$R_{\theta} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \left(n_0 \frac{dn_0}{dC}\right)^2 \frac{kTC}{\left(\partial \Pi / \partial C\right)_0}.$$
 (11)

Используя разложение осмотического давления в ряд Тейлора по степеням концентрации вблизи состояния равновесия:

$$\Pi = RT\left(\frac{C}{M} + BC^2 + \ldots\right),\tag{12}$$

где *М* – молекулярная масса, *В* – второй вириальный коэффициент разложения, можно записать, что:

$$\left(\frac{\partial\Pi}{\partial C}\right) = RT\left(\frac{1}{M} + 2BC + \ldots\right). \tag{13}$$

На практике для определения величин, характеризующих состояние макромолекул в растворителе, часто используется выражение:

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2BC, \qquad (14)$$

где константа К выражается как:

$$K = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda^4} (n_0 \frac{dn_0}{dC})^2,$$
(15)

где  $N_A$  – число Авогадро. Таким образом, измеряя интенсивность рассеянного света и построив зависимость (14) от концентрации, можно определить молекулярную массу растворенного вещества и коэффициент. Последняя второй вириальный величина характеризует качество растворителя ПО отношению К растворенному веществу [84]: если B > 0, растворитель считается хорошим, взаимодействие звеньев макромолекул с растворителем значительнее, чем их взаимодействие друг с другом, в таком случае молекула имеет более развернутую конформацию в растворителе; если B < 0, растворитель считается плохим, взаимодействие звеньев
макромолекул с растворителем меньше, чем их взаимодействие друг С другом, В таком случае молекула имеет более плотную конформацию в растворителе; при B = 0 растворитель безразличен, в такой ситуации растворитель называют  $\theta$ -растворителем. Для макромолекул малого размера ( $r \ll \lambda/20$ ) отношение  $R_{\theta}$  не зависит от угла между волновыми векторами падающего и рассеянного света  $\theta$ . При размерах макромолекул  $r \sim \lambda/20$  на значения интенсивности рассеяния разных углах рассеяния начинает при влиять внутримолекулярная интерференция. Излучение, приходящее от разных точек макромолекулы, будет достигать приемника, имея заметный сдвиг фаз. Такие волны будут интерферировать, уменьшая интенсивность рассеянного света [82], в результате чего значение  $R_{\theta}$ будет зависеть от угла рассеяния  $\theta$ . При рассеянии на малых углах набег фаз меньше, чем при больших углах (см. Рис. 7). Поэтому для исключения влияния эффекта внутримолекулярной интерференции на полученные результаты при определении параметров М и В необходимо проводить экстраполяцию к  $\theta = 0$ . Однако, учет эффекта внутримолекулярной интерференции в теории, представленной выше, может позволить определить радиус инерции макромолекул. Для ЭТОГО необходимо воспользоваться результатами теории, развитой Дебаем, которая вместо ф-лы (14) дает [38; 84]:

$$\left(\frac{KC}{R_{\theta}}\right) = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_{e^2} \sin^2(\frac{\theta}{2})\right) + 2BC, \qquad (16)$$

где,  $R_{e}$  - радиус инерции (гирации) полимерной молекулы, т.е. квадратный корень из квадрата расстояния от мономера до центра масс макромолекулы, усредненного по всем мономерам макромолекулы. Радиус инерции молекул растворенного вещества определяется путем экстраполяции зависимости *КС/R<sub>θ</sub>* от квадрата величины волнового вектора рассеяния  $q = (4\pi n_0/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$  к нулевой концентрации.



Рис. 7. Деструктивная интерференция лучей света, рассеянных разными участками макромолекулы.

Измерения зависимости интенсивности рассеянного сигнала от угла и от концентрации растворенного вещества позволяют определить такие характеристики растворенных веществ, как молекулярная масса, радиус инерции и качество растворителя. Для этого класса исследований обычно применяется термин «статическое рассеяние света» (СРС).

Термин «динамическое рассеяние света» (ДРС) принят для обозначения лазерной корреляционной метода спектроскопии молекулярного рассеяния света. В данном случае измеряется автокорреляционная функция интенсивности рассеянного сигнала 2.2.2.). (см. подробное описание В Анализ ee формы, продолжительности и угловой зависимости позволяет сделать выводы о типах движений макромолекул в растворителе, что в свою очередь может дать информацию об их конформационном состоянии [82]. Разработанные модели для аппроксимации АКΦ дают возможность вычислить гидродинамический радиус молекул  $R_{2d}$ , т.е. радиус сферы, непроницаемой для растворителя, движущейся с таким же коэффициентом диффузии D, как и макромолекула. Более подробное описание метода ДРС будет представлено ниже.

## 1.3.2. Спектроскопия ДРС полимерных растворов.

функция Автокорреляционная интенсивности света, рассеянного на флуктуациях концентрации жидкого образца, может дать информацию о временах релаксации различных типов движения рассеивателей: диффузии отдельных макромолекул в растворителе, взаимосвязанных движений перепутанных полимерных цепей и т.д. При наличии в растворе корреляций на более крупных масштабах (диффузия агрегатов, движения перепутанных полимерных цепей в полуразбавленных растворах) соответствующая АКΦ имеет большую протяженность, чем в случае корреляций движений отдельных молекул. Поэтому, анализ формы и продолжительности АКΦ позволяет судить 0 конформационном состоянии макромолекул. Известно [85], что конформационное состояние полимерных цепей в растворах зависит от их концентрации.  $C^*$ клубков Концентрация перекрытия полимерных служит примерной границей между разбавленным и полуразбавленным режимами и может быть оценена по формулам [37]:

$$C^* = \frac{3M}{4\pi N_A R_c^3},$$

$$C^* = \frac{1}{\eta},$$
(17)

где *η* – вязкость растворителя.

В разбавленных растворах отдельные макромолекулы не перекрываются (не взаимодействуют) при движении в растворителе, в зависимости от концентрации вещества, типа растворителя и полимера возможно также образование агрегатов частиц. Гидродинамический радиус можно вычислить, пользуясь формулой Стокса-Эйнштейна:

$$R_{z\partial} = \frac{kT}{6\pi\eta D} \,. \tag{18}$$

В разбавленном растворе ДЛЯ идеального случая монодисперсного раствора, т.е. раствора частиц с одинаковыми  $R_{zo}$ , АКФ поля описывается экспоненциальной функцией имеющей вид  $G_1(t) = e^{-t/\tau}$ , где параметр  $\tau$  называется характерным временем релаксации движения. Отметим, что обратное время релаксации,  $\Gamma = 1/\tau$ , соответствует ширине спектра рассеянного света по уровню 1/е. Для диффузионного движения угловая зависимость времени релаксации имеет вид  $\tau = 1/Dq^2$ . Для других типов движений (рептации, вязкоэластичные флуктуации и т.д.) параметр т будет иметь другую зависимость от q [41]. Время  $\tau$  может быть сопоставлено времени релаксации флуктуаций диэлектрической проницаемости среды, вызванными тепловыми движениями молекул [82]. Реальные растворы макромолекул полидисперсны, т. е. содержат молекулы с



Рис. 8. АКФ разбавленного (а) и полуразбавленного (б) растворов полистирола [37]

определенным набором разных значений  $R_{2\partial}$ . АКФ таких растворов может быть описана суммой экспоненциальных функций с различными весовыми коэффициентами и параметрами  $\tau$ . Один из

таких методов аппроксимации, CONTIN, подробно описан в разделе 2.3.

С повышением концентрации, при переходе К полуразбавленному режиму, полимерные клубки В растворе начинают перекрываться, макромолекулы перепутываются, движения полимерных клубков становятся взаимозависимыми. Исследование таких растворов методом ДРС представлено в работах [37; 86; 87]. Для описания динамики диффузионных флуктуаций концентрации в полуразбавленных растворах вводится понятие корреляционной длины  $\xi$ , которая может быть вычислена по формуле Стокса-Эйнштейна [85]:

$$\xi = \frac{kT}{6\pi\eta D}.$$
(19)

Величина  $\xi$  является характерной длиной затухания флуктуаций концентрации полимерных цепей. В пределах этой длины взаимодействуют при своем движении через макромолекулы бо́льших а на масштабах взаимодействие растворитель, Типичные АКΦ разбавленного экранируется. для И полуразбавленных растворов полистирола приведены на Рис. 8. Видно, что в полуразбавленном растворе АКФ вытянута в область больших времен, что соответствует корреляциям в системе на временных и пространственных масштабах бо́льших, чем В разбавленном растворе. При дальнейшем увеличении концентрации система переходит в режим концентрированного раствора, в котором доля полимера сравнима с долей растворителя. Для описания такой динамики системы также используется понятие корреляционной длины  $\xi$ . В таких растворах полимерная система переходит в состояние «гель» или «золь» (sole), в первом случае различные полимерные цепи сшиты за счет химических или физических связей, во втором – сшивки отсутствуют. Для гелей

величина *ξ* примерно равна расстоянию между сшивками, измеренному вдоль полимерной цепи. Исследование таких систем методом ДРС представлено, например, в работах [88; 89; 90].

математическую обработку АКΦ Проводя с помощью специальных методов, основанных на обратном преобразовании Лапласа (ф-лы (24)-(26)), можно получить распределение по характерным временам релаксации в растворе (см. раздел 2.3.). Типичные распределения по временам релаксации для разбавленного и полуразбавленного раствора полистирола, полученные для АКФ, показанных на Рис. 8, представлены на Рис. 9. Видно, что в разбавленном растворе присутствует одна мода, которая может быть приписана диффузионным движениям макромолекул. Распределение для полуразбавленного раствора содержит много мод, указывающих на многообразие взаимосвязанных движений перепутанных полимерных цепей [37].

Для дальнейшего анализа типа релаксации необходимо построить зависимость обратного времени релаксации  $\Gamma = 1/\tau$  от



Рис. 9. Спектры ДРС разбавленного (а) и полуразбавленного (б) растворов полистирола [37].

вектора рассеяния q [42; 91], где время релаксации  $\tau$  соответствует максимуму положения моды. Далее зависимость  $\Gamma(q)$  аппроксимируется степенной функцией  $\Gamma_{\infty} q^{\alpha}$  и по значению  $\alpha$ 

делается вывод о типе релаксации в растворе. По определению,  $\Gamma \propto q^2$  ( $\alpha$ =2) соответствует обычной диффузионной релаксации [92], движение, характеризуемое  $\alpha$ =1, называется баллистическим [93]. Если  $\alpha$ =2, коэффициент пропорциональности D ( $\Gamma = Dq^2$ ) является коэффициентом диффузии, и для данной моды может быть рассчитан гидродинамический радиус диффундирующей частицы по ф-ле (18).

На основе полученного спектра времен релаксации по  $\phi$ -ле (18) распределение может быть рассчитано по размерам диффундирующих частиц в разбавленном растворе [94]. Для полуразбавленного раствора используется ф-ла (19), и полученное распределение является распределением по корреляционным длинам  $\xi$ . Математические методы обработки АКФ, например, CONTIN (см. раздел 2.3. ф-лы (24)-(26)), позволяет отследить переход от разбавленного состояния раствора полимера к полуразбавленному. В разбавленном растворе в спектре ДРС обычно присутствует одна соответствующая диффузионному движению мода, отдельных неперекрывающихся макромолекул. При увеличении концентрации в растворе может начаться агрегация, и в спектре ДРС появятся моды, соответствующие большим временам релаксации. При дальнейшем росте концентрации полимерные молекулы перепутываются, и в растворе может появиться целый набор различных взаимосвязанных полимерных цепей (диффузионные, движений рептационные, вязкоэластичные) [41], которые проявляются в спектре ДРС в виде набора (см. Рис. 9). Отметим, мод ЧТО если спектр полуразбавленного большого раствора состоит ИЗ числа близкорасположенных мод (>3, как на Рис. 9), сложно исследовать угловую зависимость отдельных мод, поскольку форма широкого спектра будет деформироваться в зависимости от угла (см. раздел 2.2.). При дальнейшем увеличении концентрации полимерный раствор может перейти в состояние золя или геля. Эти переходы

также можно отследить по виду распределения по временам релаксации [88]. Для золей и гелей характерно образование фрактальных структур, которые проявляются в распределениях наличием эквидистантно расположенных линий. Если динамика в что соответствующая АКΦ растворе такова, значительно отклоняется от экспоненциальной функции, методы аппроксимации АКФ, основанные на обратном преобразовании Лапласа, будут АКΦ давать значительные отклонения модельной (24)ОТ экспериментальной кривой. В данном случае, можно применять альтернативные методы анализа АКФ, например, аппроксимацию АКФ с помощью двухкомпонентной функции Кольрауша-Вильямса-Ватта (КВВ) (см. раздел 2.3 ф-ла (27)).

Параметрами аппроксимации АКФ с помощью функции КВВ являются времена быстрой и медленной релаксации, а также параметр вытянутости экспоненты  $\beta$  (см.Гл.2). В полуразбавленном полимерном растворе быстрая релаксация  $\Gamma_f = l/\tau_f$ обычно приписывается кооперативным диффузионным движениям внутри блобов, т.е. областей, внутри которых диффузионные флуктуации участков полимерных цепей скоррелированы [85]. Диффузионные движения блобов характеризуются квадратичной зависимостью  $\Gamma_f$ от волнового вектора q ( $\alpha=2$ ). Медленная релаксация  $\Gamma_s$  в различных полуразбавленных полимерных растворах может иметь различное происхождение [38]: вязкоэластичные флуктуации перепутанных полимерных цепей, не зависящие от q ( $\alpha=0$ ) [95; 96], диффузия крупных агрегатов, имеющая квадратичную зависимость от q ( $\alpha=2$ ) [37; 41; 95; 96], рептационные флуктуации целой полимерной цепи внутри «трубки», образованной окружающими цепями [89; 95; 96]. Для релаксации Рауза, т.е. растяжения и сжатия отдельных участков цепи вдоль оси «трубки» [41], и рептационной релаксации были

ранее теоретически предсказаны [42] различные значения  $\alpha$  (от 0 до 4) в различных диапазонах векторов рассеяния q [41].

Во всех упомянутых выше случаях медленная динамика характеризуется вытянутой экспоненциальной функцией с  $\beta < 1$  в КВВ функции, т.е. является субдиффузионной. Однако, в некоторых медленная релаксация сжатой системах описывается экспоненциальной функцией с  $\beta > 1$ , что свидетельствует о гипердиффузионной динамике. Гипердиффузионная динамика ранее наблюдалась помощью методов ДРС С И рентгеновской корреляционной спектроскопии фотонов в различных системах: коллоидных фрактальных гелях [97], концентрированных эмульсиях [97], пластинчатых гелях [97; 98], мицеллярных поликристаллах [97], высоковязких расплавах полимеров [98], бинепрерывных фазах блок-сополимеров [99; 100], нанокомпозитах [101; 102], и суспензиях наночастиц при их стекловании [103]. Для гипердиффузионной динамики время медленной релаксации  $\tau_s$  линейно зависит от q $(\alpha = 1)$ :  $\tau_s = Vq$  [93; 97; 104; 105], что указывает на баллистическое движение рассеивателей в растворе с характерной скоростью V [103]. Было обнаружено, что типичные значения *β* лежат в диапазоне 1.3 – 2 [93; 99; 104; 105; 106]. На данный момент единой модели, однозначно объясняющей гипердиффузионную динамику, нет [107]. Предложены две микроскопические интерпретации гипердиффузионной динамики: модель непрерывного случайного блуждания [105; 108; 109] и модель релаксации возмущений поля, возникающих от точечных дипольных источников механических напряжений И ИХ связанных распределений деформаций индуцированных скоростей [97; 110].

#### 1.3.3. Спектроскопия ДРС в поглощающих растворах

Если методом ДРС исследуют раствор, заметно поглощающий возбуждающее излучение, то конвективные потоки, появляющиеся в растворе вследствие неравномерного нагрева среды лазерным пучком, будут влиять на форму АКФ [51]. Исследование методом ДРС поглощающих растворов было проведено ранее в растворе коллоидных золотых наночастиц [49], растворах полианилина [50], а также в растворе окрашенных шариков латекса [51]. Было показано, что в случае инициирования лазерным излучением конвекции в разбавленном растворе АКΦ может содержать осцилляции. Соответствующая автокорреляционная функция поля может описываться модулированной экспоненциальной функцией [49]:

$$G_1(\vec{qt}) - 1 = 2 \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{Vt}) \exp(-Dq^2 t), \qquad (20)$$

модуляции которой равен скалярному произведению период векторов рассеяния  $\vec{q}$  и скорости конвекции  $\vec{V}$ . Было получено, что в растворе коллоидных частиц при коэффициенте поглощения 1 см<sup>-1</sup> и мощности лазерного излучения ≈ 250 мВт скорость конвекции составляла 1 мм/с [49]. В растворе коллоидных частиц при мощности лазерного излучения  $\approx 250$  мВт было получено значение скорости конвекции 0.4 мм/с [50]. Молекулы в указанных растворах участвуют в двух типах движений: находясь в конвективном потоке они также совершают тепловое броуновское движение. Коэффициенты диффузии макромолекул также были определены в указанных работах в рамках определенных приближений [49; 50]. В гравитационном поле нагретые области поднимаются вверх (см. Рис. 10), потом, остывая, возвращаются назад, формируя таким образом конвективный замкнутый поток [49]. Отметим, что вклад в рассеяние дает конвективное движение в плоскости, определяемой

волновым вектором входного лазерного пучка и вектором рассеяния *q*. Для Рис. 10 указанная плоскость соответствует плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка.



Рис. 10. Температурный профиль внутри раствора коллоидных частиц, содержащих маленькие кластеры золота, при мощности *P*=250 мВт и соответствующий конвективный замкнутый поток [49].

Похожие типы движения, при которых частицы диффундируют, одновременно двигаясь в ламинарном сдвиговом потоке, также изучались ранее методом ДРС в растворах, далёких от равновесного состояния [111; 112; 113]. Было показано, что в таких растворах АКФ также отличается от экспоненциальной, характерной для частиц, свободно диффундирующих в растворе. Рассеяние происходит на флуктуациях концентрации, вызванных направленным движением жидкости, появляющихся, например, в бинарных смесях вблизи критической точки [114], в растворах с взаимодействующими коллоидными частицами [115]. Было продемонстрировано, что форма АКФ в случае ламинарного потока при линейном градиенте скоростей рассеивателей в потоке может отражать пространственный профиль лазерного пучка [116], и, соответственно, не иметь прямого отношения к молекулярной динамике растворенного вещества. Если регулярная вызванная потоком, динамика, доминирует над флуктуациями, форма АКФ может соответствовать тепловыми Фурье-образу пространственного профиля интенсивности лазерного

пучка в случае, если градиент скоростей линейный и имеет ненулевую проекцию на направление волнового вектора [116]. При изучении потоков в растворах с помощью ДРС можно определить проекцию градиента скоростей потока на направление волнового вектора, которая обратно пропорциональна продолжительности АКФ [112; 116].

#### 1.3.4. Спектроскопия ДРС полупроводниковых полимеров

Ранее растворы чистых полупроводниковых полимеров исследовались методом ДРС. Были определены гидродинамические радиусы макромолекул различных сопряженных полимеров (в т.ч. MEH-PPV) [40; 44; В различных растворителях 117]: гидродинамический радиус MEH-PPV с массой M<sub>w</sub> =535 000 г/моль составлял в хлорбензоле  $R_{2\partial} \approx 22$  нм, а в тетрагидрофуране –  $R_{2\partial} \approx 12$ нм, [117], тогда как в менее полярном растворителе пара-ксилоле для  $M_w = 611\ 000\$ г/моль было получено значение  $R_{z\partial} \approx 36$  нм [40]. Таким было макромолекулы **MEH-PPV** образом, показано, что В тетрагидрофуране формируют более плотные клубки, чем В хлорбензоле [117]. Также были получены значения радиусов гирации, персистентных длин, а также концентраций перекрытия производных PPV (в т. ч. МЕН-PPV) в пара-ксилоле [40] и производной полифлуорена в толуоле [118]. Было показано [40], что чем длиннее боковые заместители у производной PPV, тем больше значения персистентных длин и отношений  $\rho = R_2 / R_{zo}$ . Отметим, что чем больше отношение  $\rho$ , тем более развернутую конформацию имеет макромолекула в растворе [39]. Было получено, ЧТО концентрация перекрытия больше у той производной PPV, у которой наибольшее значение  $\rho$  [40]. Были установлены корреляции между конформационным состоянием полимерной цепи разных

производных PPV в пара-ксилоле и оптическими свойствами полимерных растворов [40]. Для МЕН-PPV ( $M_w = 611\ 000$ ) в параксилоле концентрация перекрытия составляла  $C^* \approx 1\ r/л$ , а отношение  $\rho = 1.46\ [40]$ , что свидетельствует о том [39], что макромолекулы МЕН-PPV в растворе пара-ксилола представляют собой плотные клубки. Было получено, что персистентная длина для МЕН-PPV в пара-ксилоле составляет  $l_p=6\$ нм, что совпадает с характерными значениями длин сопряжения МЕН-PPV  $\approx 4-7\$ нм [44; 119].

В полуразбавленных растворах различных производных PPV было обнаружено формирование агрегатов и полимерных сеток [44; 46; 120], что было приписано  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию сопряженных цепей [44; 120]. Более того, с помощью мало-углового нейтронного рассеяния было показано, что МЕН-РРУ в растворе толуола формирует дископодобные агрегаты [45], а другая производная PPV (DP10-PPV) в толуоле формирует крупные агрегаты, содержащие листоподобные нанодомены [44]. Методом ДРС для производной DP10-PPV в хлороформе и толуоле [44] и для производной полифлуорена (PF8) в толуоле [118] был изучен переход из разбавленного в полуразбавленный режим. В разбавленных растворах указанных СП спектр ДРС содержал две моды: на ~ 0.1 нм для обоих СП, на ~ 20 нм для DP10-PPV и ~12 нм для PF8. Быстрая мода (~ 0.1 нм) была приписана движению гибких боковых цепей, а более медленная мода – трансляционной диффузии отдельных макромолекул полимеров. На основе анализа АКФ и спектров ДРС было отмечено, что при переходе в полуразбавленный режим характерные скорости релаксации становятся медленнее за счет ограничения движений цепей вследствие их перепутывания. Более того, при дальнейшем росте концентрации в спектрах ДРС PF8 DP10-PPV полимеров И появляется широкая мода, соответствующая корреляционным длинам от 200 нм до 10 мкм для

DP10-PPV и от 100 нм до 1 мкм для PF8. Появление данных мод свидетельствует об агрегации в полуразбавленных растворах [44; Агрегация в DP10-PPV происходит за счет того, 118]. ЧТО листоподобные нанодомены выступают в роли физических сшивок между цепями полимера [44]. Было показано, что агрегация DP10-PPV в толуоле выражена в значительно бо́льшей степени, чем в хлороформе. На основе сопоставления данных ДРС для DP10-PPV и DP6-PPV [46] указывалось, что значительная степень агрегации в полуразбавленных растворах DP6-PPV, длина боковой группы в котором меньше, чем в DP10-PPV, связана с наличием  $\pi$ - $\pi$ DP6-PPV, обнаруженных методом рентгеновского комплексов в порошке, рассеяния eщë В ИЗ которого осуществляется приготовление раствора. В полуразбавленном растворе PF8 методом ЛРС был золь-гель переход исследован при уменьшении температуры [118]. В состоянии геля соответствующий спектр ДРС содержит одну моду, корреляционная длина для которой порядка 1 мм [118].

Однако динамика и конформационное состояние СП в донорно-акцепторных смесях в разбавленных и полуразбавленных растворах полупроводниковых полимеров ранее изучены не были. В ДРС настоящей работе методом изучается раствор MEH-PPV хлобензоле полупроводникового полимера В при определяются примерные различных концентрациях, границы перехода раствора MEH-PPV от одного концентрационного режима к другому, методом ДРС впервые исследуются донорно-акцепторные смеси MEH-PPV:TNF, в которых образуется КПЗ. Поскольку донорно-акцепторные смеси сопряженных полимеров используются в качестве активного слоя в солнечных фотоэлементах, информация о движениях макромолекул в растворах таких смесей, получаемая в экспериментах по ДРС, может быть крайне важна для сопоставления

конформационного состояния полимерных молекул в растворе и их морфологии в пленке. Донорно-акцепторные смеси поглощают возбуждающее излучение на длине волны 633 нм, поэтому в работе проводится исследование возможности изучения собственной динамики молекул в поглощающих растворах. С этой целью методом ДРС также изучается раствор фуллерена С<sub>60</sub>, поглощающий возбуждающее лазерное излучение ДРС.

# Глава 2. Экспериментальные методы

## 2.1. Приготовление образцов

В работе исследована донорно-акцепторная смесь полупроводникового полимера MEH-PPV (Sigma-Aldrich,  $M_n$ =86 000 г/моль,  $M_w$ =420 000 г/моль) и органического низкомолекулярного соединения TNF. Также для измерений использован раствор фуллерена С<sub>60</sub> (99.98%).

Все вещества растворяли хлорбензолом в нужных исходных концентрациях:  $C_A^{\ 0}$  – концентрация акцептора TNF,  $C_{\mathcal{I}}^{\ 0}$  – концентрация полимера МЕН-РРV и  $C_{\phi}^{\ 0}$  –концентрация фуллерена. МЕН-РРV и TNF растворялись при концентрациях, лежащих в диапазоне 0.5–4 г/л. В большинстве случаев исходные концентрации полимера и акцептора были одинаковы  $C_A^{\ 0} = C_A^{\ 0} = C_0$ . Растворы полимера в объеме 10 мл с использованием цилиндрической мешалки размером 15 мм и растворы акцептора в объеме 4 мл с использованием данной мешалки размером 5 мм были размешаны на магнитной плитке в течение суток при температуре плитки 50°С. Раствор фуллерена растворяли при концентрации  $C_{\Phi}^{0} = 1$  г/л в объеме 2 мл с использованием цилиндрической мешалки размером 5 мм в течение суток при температуре плитки 50°С. Разбавленные растворы полимера ( $C_{II}^{0}$  < 1.5 г/л), растворы акцептора TNF и фуллерена фильтровались фильтрами PTFE Millex 0.45 мкм. Растворы полимера и акцептора смешивались в нужных мольных долях  $x = \frac{C_A^M}{C_a^M + C_A^M}$ , где молярные концентрации акцептора и донора С<sub>А</sub><sup>M</sup> и С<sub>Д</sub><sup>M</sup>, соответственно, связаны с весовыми следующими соотношениями  $C_{A,\mathcal{I}} = C_{A,\mathcal{I}}^{M} / M_{A,\mathcal{I}}$ , где  $M_{A,\mathcal{I}}$  – молярная масса акцептора (А) и звена полимера (Д), соответственно. Исследовали растворы и пленки смесей с различными мольными долями

акцептора MEH-PPV:TNF от 1:0.05 до 1:0.75 в расчете на мономерное звено полимера. Пленки были получены методом полива на вращающуюся подложку при скорости ее вращения 1500 об/мин.

2.2. Экспериментальные установки для измерения спектров поглощения и динамического рассеяния света (ДРС)

#### 2.2.1. Спектроскопия поглощения

Спектры поглощения растворов в кварцевой кювете с длиной оптического пути 100 мкм и пленок измерялись с помощью волоконного спектрометра AvaSpec. В качестве источника излучения 4.5 использовалась галогеновая лампа мощностью мВт. согласованная с волоконно-оптическим выходом. Излучение с помощью оптического волокна передавалось на измерительную скамью с держателями образцов (жидкостных кювет и подложек). Из осветительного порта коллимированное (диаметр пучка ~ 7 мм) или сфокусированное излучение проходило через образец, собиралось приемным портом И направлялось В измерительный блок спектрометра, связанного с персональным компьютером. Для регистрации спектров поглощения использовалась ПЗС-матрица 2048х2048. Спектральный диапазон используемого спектрометра 160-1100 нм, спектральное разрешение 0.5 нм. Время накопления одного спектра составляло 60 с, регистрировались 10 спектров, а затем проводилось усреднение. Для измерения спектров поглощения при различных температурах кювета с раствором помещалась в специальный термостат, выполненный на элементах Пельтье [121], позволяющий изменять температуру в диапазоне 15-55°С, время установления фиксированной температуры занимало около 30

минут, отклонения температуры от заданного значения не превышали 0.2 °C.

Для наблюдения расходимости лазерного пучка в дальней зоне, прошедшего через поглощающую среду, использовался гелийнеоновый лазер с длиной волны излучения 632.8 нм, мощностью на образце 16 мВт и вертикальной поляризацией. Радиус лазерного пучка в образце составлял  $a_2 = 800$  мкм. Размер дифракционного пятна измерялся с помощью линейки с точностью 0.5 мм. Расстояние между лазером и образцом составляло 37 см, а между лазером и экраном 294 см. Длина кюветы для MEH-PPV:TNF составляла 1 см, а для раствора фуллерена C<sub>60</sub> – 0.5 см. Дополнительно для лучшей визуализации изображения также использовали линзу с фокусным расстоянием 15 см.

# 2.2.2. Спектроскопия ДРС

В результате рассеяния монохроматического когерентного излучения на флуктуациях диэлектрической проницаемости, связанных с тепловым движением частиц, спектр рассеянного излучения уширяется за счет эффекта Доплера. Мгновенная скорость отдельной молекулы соответствует определенному Доплеровскому сдвигу, в результате чего при наличии в растворе распределения скоростей в спектре рассеянного света содержится целый набор Доплеровских компонент. Поскольку характерные времена молекулярных движений огромны (~ 0.1 – 100 мс), например по сравнению с временем колебательных переходов (< 1 пс), рассеяние на которых регистрируется в спектроскопии КР, соответствующие частотные отстройки (~1 кГц) малы, и все компоненты рассеяния находятся внутри линии Рэлея, уширяя ее. В данном случае измерить частотное распределение рассеянного сигнала обычными

спектроскопическими методами не представляется возможным. Однако, для получения информации о молекулярных движениях в растворе может быть измерена автокорреляционная функция (АКФ) интенсивности рассеянного сигнала  $G_2(t)$ , и преобразована в АКФ поля  $G_1(t)$  рассеянного сигнала с помощью соотношения Зигерта [39], которое справедливо, если статистика рассеянных фотонов гауссова:

$$G_{2}(t) = 1 + \overline{\beta} |G_{1}(t)|^{2},$$
 (21)

где  $\overline{\beta}$  – фактор когерентности, который зависит от параметров конкретной экспериментальной установки, а также от соотношения рассеивающего объема и объема диффузии.  $G_1(t)$  является Фурьеобразом соответствующего частотного спектра  $S(\omega)$  рассеянного света:

$$G_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{i\omega t} d\omega \,. \tag{22}$$

АКФ интенсивности регистрируют методом счета фотона за короткие промежутки времени  $\tau_0$  (порядка десятка нс) с дальнейшим фотоотсчетов на цифровом [82]. анализом корреляторе фотоотсчетов, зарегистрированных Экспериментально число за время каждой временной ячейки длительностью  $\tau_0$ , измеряется с помощью периодически действующего счетчика со сбросом. В конце каждого интервала, определяемого строб-импульсом таймера, число передается фотоотсчетов, накопленное в счетчике, В схемы обработки, последующей а счетчик переводится в исходное состояние для накопления импульсов следующего интервала. В результате регистрации сигнала В зависимости OT времени формируется выборка с определенным количеством фотоотсчетов за каждое последующее время  $\tau_0$  (либо 1, либо 0 рассеянных фотонов). Далее обработка сигнала осуществляется на цифровом корреляторе.

На Рис. 11 представлена схема формирования АКФ на цифровом корреляторе. Регистр сдвига осуществляет последовательный сдвиг полученной опорной выборки с разными временными задержками. Значение интенсивности в каждой ячейке опорной выборки умножается на интенсивность для ячейки, сдвинутой по времени на Далее данная процедура повторяется для другого времени  $\tau_0$ . задержки  $2\tau_0$ И т.д. Получается набор перемноженных интенсивностей каждого сдвига с разными для временными задержками  $\tau_i = n\tau_0$  (для первого сдвига n=1, для второго n=2 и т.д.). Для каждого времени задержки  $n\tau_0$  проводится усреднение полученных результатов и формируется АКФ. Таким образом, автокорреляционная функция интенсивности выражается через интенсивность рассеянного света I(t) следующим образом:

$$G_{2}(\tau_{i}) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau_{i}) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau_{i}) \rangle}.$$
(23)

На малых временных задержках перемножаются интенсивности, соответствующие большим корреляциям интенсивности рассеянного сигнала (за время порядка  $\tau_0$  скорость движущихся рассеивателей не успела сильно измениться — память значительна), тогда как последним значениям задержек соответствуют слабые корреляции (за большое время скорости движущихся рассеивателей «потеряли память» о предыдущих состояниях).

Для измерения спектров ДРС использовалась установка ALV-CGS-6010 (Германия, Ланген). Схема установки изображена на Рис. 12, она содержит в качестве источника света гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 632,8 нм, мощностью на образце 20 мВт и вертикальной поляризацией. Указанное значение мощности будет 100%. Регистрация принято ниже за сигнала рассеяния производилась горизонтальной плоскости. Излучение В фокусировалось в кювету с образцом с помощью собирающей линзы

с фокусным расстоянием 30 см. Радиус перетяжки в образце составлял  $a_1 = 75$  мкм. Кювета с



Рис. 11. Схема формирования АКФ на цифровом корреляторе.

образцом была помещена в центр цилиндрической кюветы радиусом 5 см, наполненной иммерсионной жидкостью – толуолом, для уменьшения интенсивности отраженного от стенок кюветы света. Кювета поддерживалась при постоянной температуре 20 °C с точностью 0.01°C. Внутренний диаметр цилиндрической кюветы с образцом составлял 0.9 см. Установка была снабжена гониометром, позволяющим измерять АКФ в широком диапазоне углов 12-155°, что соответствует диапазону векторов рассеяния q = 0.003 - 0.031нм<sup>-1</sup>, точность установки угла 0.01°. Расстояние от кюветы до детектора составляло 30 см. Приемниками излучения являлись два счетчика фотонов на лавинных фотодиодах, включенные по схеме кросс-корреляции для подавления электронных шумов. Счетчик фотонов себя ФЭУ, включал В усилитель, дискриминатор, формирователь импульсов и счетчик. Производилась регистрация рассеянных фотонов за короткие промежутки времени  $\tau_0 = 125$  нс.

Перед образцом находился аттенюатор, ограничивающий интенсивность падающего излучения так, чтобы интенсивность  $10^{6}$ рассеянного света не превышала фотоотсчетов/с, что либо нулю соответствует ОДНОМУ, фотоотсчетов за каждый временной интервал  $\tau_0$ . Затем сигнал попадает на цифровой коррелятор, который включает в себя регистр сдвига, умножитель и Коррелятор содержит 250 каналов, что позволяет сумматор. временная шкала каналов получить 250 различных сдвигов, коррелятора логарифмическая, так что временной диапазон измерения АКФ составляет 125 нс – 30 с. При расчете АКФ все 250 каналов заполнялись сигналом в зависимости от времени сдвига для каждого канала. Затем сформированная автокорреляционная функция передавалась из цифрового коррелятора в компьютер.

Темновой шум лавинного фотодиода в режиме счетчика фотонов составлял 150 фот/с. Известно, что сигнал рассеяния, например, от бидистиллированной, деионизованной, очищенной (Milex) воды составляет 2000 фот/с, в проведенных в работе экспериментах интенсивность рассеянного сигнала была 10000 – 70000 фот/с. Таким образом соотношение сигнал/шум составляло С/Ш > 60. Линейный диапазон работы детектора ограничен интенсивностями  $10^3 - 10^6$  фот/с. Установка снабжена фильтром, который может ступенчато ослаблять мощность лазерного излучения до 28%, 9%, 5%, 1.5%, 0.1% и 0.01%. В наших экспериментах эффектами вторичного рассеяния можно было пренебречь, во-первых, при поскольку, многократном рассеянии обычно наблюдается гало вокруг перетяжки [122], тогда как у нас этого эффекта не наблюдалось, и, во-вторых, многократное рассеяние обычно проявляется при высоких концентрациях рассеивающего вещества в растворе [123; 124], тогда как во всех наших образцах концентрацию веществ можно считать низкой (<0.35%).

Установка снабжена программным обеспечением, позволяющим восстанавливать спектр времен релаксации корреляционной функции, а также вычислять размеры частиц в соответствии с общепринятыми моделями (CONTIN, обработка функцией КВВ и т.д. – см. раздел 2.3.).



Рис. 12. Схема экспериментальной установки для измерения данных ДРС

# 2.3 Методика измерения и обработки данных ДРС

Время измерения одной АКФ интенсивности составляло от 30-300 с, измерение АКФ повторялось от 5 до 20 раз, а затем проводилось усреднение. Программа производила вычитание единицы из АКФ интенсивности  $G_2(t)$ , АКФ в таком виде представлена на всех рисунках в работе. Дальнейший анализ АКФ с конкретных типов релаксации может быть целью выделения осуществлен С помощью известных модельных методов аппроксимации. Восстановление спектра времен релаксации по корреляционной функции – достаточно сложная задача; один из методов ее решения (метод регуляризации по Тихонову) основан на преобразовании Лапласа обратном И содержится В пакетах специализированных программ, например, CONTIN [37; 39]. В

результате применения данных методов АКФ интенсивности с помощью соотношения Зигерта (21) преобразуется в АКФ поля, которая приближается с помощью соотношения:

$$G_1(t) = \int_0^\infty e^{-\Gamma t} C(\Gamma) d\Gamma, \qquad (24)$$

где  $C(\Gamma)$  - распределение по обратным временам релаксации. Далее формируются суммы, содержащие в качестве параметров времена релаксации  $\tau_j$  и амплитуды  $c_j$ :

$$G_{1i}^{\mod el} = \sum_{j=1}^{N} c_j e^{-\frac{t_i}{\tau_j}} .$$
 (25)

Далее производится минимизация суммы:

$$\Omega = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma} (G_{2i} - G_{2i}^{\text{mod } el})^{2}, \qquad (26)$$

и определяется распределение по обратным временам релаксации  $C(\Gamma)$ , содержащее в результате одну или несколько мод, положение максимума которых характеризуется временем  $\tau$ . Данное распределение обычно называют спектром ДРС или спектром CONTIN (в соответствии с используемым методом аппроксимации).

С целью определения типа релаксации для отдельных мод в спектре ДРС угловые зависимости различных релаксаций  $\Gamma = l/\tau$ были аппроксимированы степенной функцией  $\Gamma \propto q^{\alpha}$  с параметром аппроксимации  $\alpha$ . Однако, при ширине моды на половине высоты  $\Delta \tau$ много больше самого времени при значительной τ, т.е. полидисперсности, анализ положения максимума моды при различных волновых векторах может оказаться недостоверным.

В случае раствора малых частиц (Рис. 13) для вертикальной поляризации лазерного излучения при регистрации рассеянного сигнала в плоскости, перпендикулярной вектору  $\vec{E}$  ( $\theta_0$ =90°), интенсивность рассеянного сигнала во всех направлениях одинакова,

соответствующая индикатриса рассеяния имеет форму окружности. В случае, если размер молекулы больше  $\lambda/20$ , начинает проявляться эффект внутримолекулярной интерференции [82]. В



Рис. 13. Схематическое представление индикатрисы рассеяния для частиц разного размера при вертикальной поляризации лазерного излучения.

соответствии с этим индикатриса рассеяния деформируется так, что при больших углах рассеяния интенсивность рассеяния становится меньше, чем при углах, близких к нулю (см. Рис. 13).

Так что случае полидисперсного раствора форма В анализируемой моды может деформироваться при изменении угла, из-за того, что индикатриса рассеяния для крупных частиц ( $R_c > \lambda/20$ ) вытянута вперед, тогда как для частиц малого размера ( $R_2 < \lambda/20$ ) индикатриса рассеяния имеет симметричный вид (см. Рис. 13). Относительный вклад рассеяния от больших частиц при рассеянии вперед больше, чем при рассеянии назад. Поэтому при малых углах рассеяния для раствора, в котором присутствуют крупные частицы  $(R_{c} >> \lambda/20)$ , максимум распределения по размерам может быть смещен в сторону больших  $R_{2d}$ . Если в разбавленном растворе присутствуют две группы частиц разного размера, вклад моды, соответствующей более крупным частицам, может быть переоценен. Чтобы произвести учет возможных отклонений в разбавленном растворе быть использована процедура может взвешивания распределения ДРС по размерам [39]. Однако для растворов разных веществ в модели [39], описывающей процедуру взвешивания, должен быть произведен учет параметров, характеризующих

состояние конкретных макромолекул в конкретном растворителе. Для образцов, исследованных в данной работе, построение такой модели не производилось. Было проверено, что ошибка, вносимая описанным эффектом для растворов полимера MEH-PPV и его смесей, не превосходит 10%, для фуллерена – 20%.

Чтобы обработку АКΦ произвести математическую интенсивности с помощью метода CONTIN, необходимо выбрать область аппроксимации АКФ. Обычно первые точки, соответствующие малым временам релаксации, исключались из аппроксимации, тогда как со стороны больших времен релаксаций обрезание АКФ проводилось на том канале, на котором значение АКΦ составляло ~ 0.001 Диапазон OTH. ед. каналов ДЛЯ аппроксимации составлял от 3-го слева до 100....190 - го (в зависимости от продолжительности АКФ) справа.

Метод CONTIN был использован в работе для анализа спектра времен релаксации в растворе, однако для поглощающих образцов при мощности лазерного излучения 100% разница между экспериментальной АКФ и теоретической, даваемой CONTIN, достигала 40%. Поэтому в данных случаях метод CONTIN использовался только для качественного описания. Для получения численных оценок может быть применена аппроксимация функцией Кольрауша-Вильямса–Ватта (КВВ).

Данная функция обычно используется для анализа АКФ в суспензиях, гелях и полуразбавленных растворах [38; 42; 89; 91; 92; 125] и представляет собой сумму обычной («диффузионной») экспоненты и вытянутой экспоненциальной функции [37; 38; 41; 86; 88; 90; 126; 127; 128; 129]:

$$G_{2}(t) - 1 = (A^{x} \exp(-t/\tau_{f}) + (1 - A)^{x} \exp(-t/\tau_{s})^{\beta})^{2}, \qquad (27)$$

где  $\tau_{f,s}$  – характерные времена быстрой и медленной мод, соответственно, A – амплитуда быстрой моды,  $\beta$  – параметр 62

вытянутости экспоненциальной функции. Отметим, что если  $\beta < 1$ , АКΦ вытянута В область больших времен релаксации, и соответствующая динамика называется субдиффузионной; при  $\beta > 1$ , АКФ сжата в область малых времен релаксации, и соответствующая динамика называется гипердиффузионной. Обычные диффузионные движения молекул в разбавленном растворе также могут быть описаны с помощью функции КВВ [97; 98; 99; 103], тогда  $A \approx 1$  и АКФ принимает одноэкспоненциальной вид. Таким образом, при анализе АКФ с помощью функции КВВ релаксация в растворе заведомо разделяется на два типа: быструю диффузионную и произвольную медленную. Данный факт является недостатком предлагаемого подхода по сравнению с методом аппроксимации АКФ, основанном на обратном преобразовании Лапласа. Однако, метод КВВ позволяет описывать такую АКФ, форма которой значительно отличается от экспоненциальной функции. В нашей работе АКФ также были аппроксимированы с помощью функции КВВ (20). Ошибки определения параметров аппроксимации в данной процедуре не превышали 5% для всех образцов.

# Глава 3. Функция ассоциации комплекса с переносом заряда (КПЗ) полупроводникового полимера MEH-PPV с органическим акцептором TNF

В данной главе будут определены параметры КПЗ в донорноакцепторной смеси полупроводникового полимера. Ранее такие параметры КПЗ, как константа ассоциации, коэффициент экстинкции и стехиометрия в смесях полупроводникового полимера не измерялись. Для определения указанных параметров были измерены спектры поглощения растворов и пленок MEH-PPV:TNF и проанализированы спектры комбинационного рассеяния растворов указанных смесей при разных концентрациях донора и акцептора. Также представлены результаты температурных измерений спектров поглощения растворов MEH-PPV:TNF.

# 3.1. Спектроскопия поглощения растворов и пленок

На Рис. 14а и б приведены спектры поглощения растворов смесей MEH-PPV:TNF при различных мольных долях акцептора  $x = \frac{C_A^M}{C_A^M + C_A^M}$ , а также плёнок, приготовленных из этих растворов. В работах [12; 19] было показано, что в плёнках этих смесей при x<0.3 рассеяние света, которое может давать вклад в спектры поглощения в виде фона, не существенно по сравнению с поглощением. Широкая полоса поглощения, появляющаяся при добавлении TNF, в области спектра, в которой чистые полимер и акцептор прозрачны (т.е. для длин волн более 600 нм), является характерной чертой формирования КПЗ в основном электронном состоянии между молекулами MEH-PPV и TNF. На вставках к Рис. 14 показаны зависимости от *x* коэффициента поглощения растворов

(а) и оптической плотности плёнок (б) смесей на длине волны 633 нм. На этой длине волны поглощение КПЗ велико, а поглощение полимера практически отсутствует. Длинноволновый сдвиг полосы  $(\lambda_{Makc} \approx 500)$ полимера нм) при образовании КПЗ поглощения не более 15 HM. Данный сдвиг составляет не оказывает существенного влияния на поглощение на рассматриваемой длине волны 633 нм.



Рис. 14. Данные спектроскопии поглощения смесей МЕН-РРV:TNF в растворе (а) и в плёнке
(б). Исходная концентрация растворов C<sub>0</sub>=2.5 г/л. На вставках представлены коэффициент поглощения растворов (а) и нормированная оптическая плотность плёнок (б) на длине
волны 633 нм как функция мольной доли акцептора. Штриховая кривая на вставке рис. 13а представляет собой аппроксимацию данных по формуле (29) с параметрами K<sub>a</sub> = 6.5 M<sup>-1</sup>, *ε<sub>кп3</sub>*=12000 M<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, N=1. (в) Зависимости коэффициента поглощения КПЗ в растворе смесей МЕН-РРV:TNF от мольной доли акцептора *x* в смеси при разных исходных концентрациях C<sub>0</sub>. (г) Нормированные (на максимум поглощения МЕН-РРV на ≈ 515 нм) спектры

поглощения пленки MEH-PPV:TNF для x=0.29 (сплошная кривая) и раствора MEH-PPV:TNF для x=0.4 (штриховая кривая). Как видно из Рис. 14а и б, в пленках и в растворах зависимость поглощения КПЗ от x имеет качественно различный вид. В плёнках поглощение плавно увеличивается с возрастанием x, в то время как в растворах наблюдается резкое увеличение поглощения при определённой мольной доле акцептора. Данное значение x будем называть пороговой мольной долей акцептора  $x_n$ .

На Рис. 14в представлены зависимости коэффициента поглощения в растворе смесей MEH-PPV:TNF на 633 нм от мольной доли x при различных исходных концентрациях донора и акцептора  $C_0$ . Из графика видно, что, чем ниже исходная концентрация веществ, тем больше  $x_n$ , т.е. тем большее количество акцептора требуется для достижения порога.

Обычно поглощение КПЗ в смеси описывается известной модельной зависимостью [32; 34] коэффициента поглощения КПЗ  $\alpha$  от  $C_{\mathcal{A}}^{M}$  и  $C_{\mathcal{A}}^{M}$  (ф-ла (5)). Чтобы сравнить модель (5) с нашими экспериментальными данными, необходимо изменить координаты  $(C_{\mathcal{A}}^{M}, C_{\mathcal{A}}^{M})$  в выражении (5) на  $(C_{0}, x)$ , используя следующие соотношения:

$$C_{A}^{M} = \frac{C_{\mathcal{A}}^{M0} \cdot C_{A}^{M0} x}{C_{\mathcal{A}}^{M0} x + C_{A}^{M0} (1-x)}, \quad C_{\mathcal{A}}^{M} = \frac{C_{\mathcal{A}}^{M0} \cdot C_{A}^{M0} (1-x)}{C_{\mathcal{A}}^{M0} x + C_{A}^{M0} (1-x)}, \tag{28}$$

где  $C_{\mathcal{A}}^{M0}$  и  $C_{A}^{M0}$  молярные концентрации исходных растворов донора MEH-PPV и акцептора TNF, соответственно. При заданных исходных концентрациях донора  $C_{\mathcal{A}}^{0}$  и акцептора  $C_{A}^{0}$  зависимость (5) с учетом определения  $K_{a}$  для стехиометрии  $N \neq 1$  (ф-ла (4)) может быть сведена к одномерной  $\alpha(x)$ :

$$\alpha_{KII3}(x) = \frac{\varepsilon_{KII3}}{2} \begin{cases} \frac{C_{\mathcal{A}}^{M0}(x(1-N)+N)}{xm+1} + \frac{N}{K_a} - \sqrt{\left(\frac{C_{\mathcal{A}}^{M0}(x(1-N)+N)}{xm+1} + \frac{N}{K_a}\right)^2 - 4 \cdot N \cdot \left(\frac{C_{\mathcal{A}}^{M0}}{xm+1}\right)^2 (1-x)x, N \le 1, \\ \frac{C_{\mathcal{A}}^{M0}(xN^*+1)}{xm+1} + \frac{1}{K_aN} - \sqrt{\left(\frac{C_{\mathcal{A}}^{M0}(xN^*+1)}{xm+1} + \frac{1}{K_aN}\right)^2 - 4 \cdot \frac{1}{N} \left(\frac{C_{\mathcal{A}}^{M0}}{xm+1}\right)^2 (1-x)x, N \ge 1, \end{cases}$$
(29)

где  $m = C_A^{M0}/C_A^{M0} - 1$  и  $N^* = (1 - N)/N$ . Данная зависимость при любых *х* является выпуклой, т.е. имеет отрицательную вторую производную при любых значениях параметров  $K_a$ ,  $\varepsilon_{KII3}$  и N (вставка Рис. 14а). С другой стороны, экспериментальные данные в широком диапазоне *х* отвечают вогнутой кривой (вторая производная положительна). Никакие вариации параметров  $K_a$ ,  $\varepsilon_{KII3}$  и N не могут изменить знак второй производной модельной зависимости, поэтому стандартная модель не может объяснить полученные экспериментальные данные. Следовательно, модель (29) не описывает экспериментальные данные ни при каких значениях параметров  $K_a$ ,  $\varepsilon_{KII3}$ , и N.

Коэффициент поглощения КПЗ определяется соотношением  $\alpha_{KII3} = C_{KII3} \cdot \varepsilon_{KII3}$ , поэтому его пороговое поведение может быть вызвано зависимостью либо  $C_{KII3}$  и/или  $\varepsilon_{KII3}$  от *x* и  $C_0$ . Модель (29) основана на законе Бугера-Ламберта-Бэра, соотношении  $\alpha_{KII3} = C_{KII3} \cdot \varepsilon_{KII3}$  и определении  $K_a$  (4). Поскольку ни одно из этих выражений не содержит никаких пороговых особенностей, модель (29) не описывает наблюдаемого порога в спектрах поглощения. Однако, экспериментальные данные могут быть описаны в рамках указанной модели, если предположить, что один или несколько параметров КПЗ ( $C_{KII3}, \varepsilon_{KII3}, N$ ) не являются константами, а зависят от концентрации донора и акцептора в смеси.

3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния растворов

Наиболее интенсивная мода из спектра КР МЕН-РРУ на отстройке ≈1585 см<sup>-1</sup>, соответствующая симметричному колебанию

сжатия-растяжения фенильного кольца, при добавлении акцептора TNF сдвигается в сторону меньших отстроек. Это свидетельствует об уменьшении  $\pi$ -электронной плотности на сопряженном сегменте полимера, соответствующим формированию КПЗ [14]. На Рис. 15(а) представлена полоса КР МЕН-РРV на 1585 см<sup>-1</sup> для разных мольных долей в растворах донорно-акцепторной смеси МЕН-РРV:TNF (исходные концентрации растворов  $C_0 = 2.5$  г/л) [21], методика измерения данных спектров КР описана в [21]. Положение данной полосы в зависимости от содержания акцептора показано на Рис. 15(б). Видно, что положение полосы изменяется пороговым



Рис. 15. Данные спектроскопии КР растворов MEH-PPV:TNF. (а) Спектры КР для разных мольных долей акцептора. Частоты отстроек полос 1585 см<sup>-1</sup> (б) и 966 см<sup>-1</sup> (в) в зависимости от мольной доли акцептора в смеси. Пунктирная кривая на рис. 146 соответствует расчету положения максимума полосы, являющейся суперпозицией полос чистого полимера MEH-PPV и КПЗ. (г) Относительная интенсивность полосы 966 см<sup>-1</sup> в зависимости от мольной доли акцептора в смеси.

образом при определенной мольной доле акцептора в смеси  $x_n \approx 0.22$ , которая близка в той доле акцептора, при которой наблюдается пороговый рост поглощения в растворе смеси MEH-PPV:TNF (Рис. 14а). В отличие от растворов, положение полосы КР на  $\approx 1585$  см<sup>-1</sup> в **MEH-PPV:TNF** без пленках меняется плавно пороговых особенностей [14], что также аналогично плавному увеличению поглощения с ростом мольной доли акцептора в пленках МЕН-PPV:TNF. Изменение положения полосы  $\approx 1585$  см<sup>-1</sup> приписано к образованию в смеси КПЗ. Поскольку поглощение КПЗ на длине волны возбуждения КР 670 нм гораздо выше, чем поглощение чистого MEH-PPV, пороговые особенности полосы  $\approx 1585$  см<sup>-1</sup> в MEH-PPV:TNF бы быть могли эффектом смеси вызваны резонансного КР (РКР). Однако, ниже будет показано, что РКР не может приводить к наблюдаемым изменениям параметров полосы  $\approx$ 1585 см<sup>-1</sup>.

Выше было отмечено (разд. 3.1.), что пороговые особенности спектров поглощения могут быть вызваны либо пороговым изменением концентрации КПЗ, либо его коэффициента экстинкции, либо пороговыми особенностями обеих величин. Можно полагать, что пороговые особенности спектров поглощения и спектров КР в растворе смеси MEH-PPV:TNF вызваны одними и теми же причинами.

Для определения роли возможного эффекта РКР предположим, что пороговые особенности спектров КР связаны с пороговой особенностью коэффициента экстинкции КПЗ, а его концентрация с увеличением содержания ТNF меняется плавно без пороговых особенностей. Тогда частота нерезонансного КР также уменьшалась бы плавно от ≈ 1585 см<sup>-1</sup>. Был произведен теоретический расчет положения максимума полосы, являющейся суперпозицией полос КР КПЗ и чистого МЕН-РРV. Для этого необходимо определить

параметры полосы КР КПЗ, т. е. полосы, соответствующей ситуации, когда все полимерные цепи вовлечены в КПЗ, и знать амплитуду полос КР КПЗ и чистого MEH-PPV для разных *x*. На основании ранее полученных данных для полосы КР МЕН-РРV на 966 см<sup>-1</sup>, как минимум 50 % звеньев MEH-PPV вовлечены в КПЗ при x=0.5 ( $C_0$  = 2.5 г/л) [14]. В соответствии с этими данными параметры полосы КПЗ были оценены из полосы КР смеси MEH-PPV:TNF=1:0.5 ( $C_0$  = 2.5 г/л) на ≈1580 см<sup>-1</sup>. Данная полоса считалась суперпозицией гауссовских полос чистого полимера на  $\approx 1585 \text{ см}^{-1}$  (ширина на полувысоте  $\approx 12 \text{ см}^{-1}$ ) и КПЗ с неизвестными шириной и положением максимума, интенсивность полосы КПЗ составляла 50%. Было получено, что максимум полосы КПЗ находится на  $\approx 1577$  см<sup>-1</sup> (ширина на полувысоте ≈ 13 см<sup>-1</sup>). Используя данные параметры моды КПЗ, была проведена аппроксимация набора мод КР ≈1585 см<sup>-1</sup> для разных х двумя гауссовскими полосами КПЗ и чистого МЕН-PPV. Поскольку было предположено, что концентрация КПЗ меняется плавно, она может быть оценена по ф-ле (29). Вклад интенсивностей полос КПЗ и чистого полимера оценивались на основании расчета концентрации КПЗ по ф-ле (29), используя  $M^{-1}$ . *N*=0.2  $K_a = 60$ Данные параметры И значения были оптимизированы на основании требования совпадения положения KP, полосы рассчитанного теоретически И полученного экспериментально для максимального x=0.5. Пунктирная кривая на Рис. 15(б) соответствует рассчитанным значениям положений полос КР для разных *х*. Рассчитанные значения не учитывают возможного эффекта РКР. Однако, если учесть эффект РКР, то интенсивность полосы КПЗ значительно возрастет, и кривая, рассчитанная с учетом эффекта РКР, будет проходить выше, чем пунктирная кривая на Рис. 15(б). Пороговый скачок коэффициента экстинкции КПЗ также проявится выше пунктирной кривой, в отличие от экспериментально

наблюдаемого порогового скачка, находящегося ниже рассчитанной кривой.

Тем не менее, экспериментальная кривая на Рис. 15(б) при  $x < x_n$ идёт ниже, чем рассчитанная, что противоречит исходному предположению о плавном изменении концентрации КПЗ. Поэтому, можно заключить, что пороговая особенность данных КР должна быть отнесена именно к пороговой особенности концентрации КПЗ, а не скачкообразному изменению коэффициента экстинкции КПЗ.

Таким образом, порог в спектрах КР связан с пороговыми особенностями концентрации КПЗ. Естественно предположить, что порог в спектрах поглощения также вызван концентрационными особенностями образования КПЗ в смеси сопряженного полимера, а именно пороговым ростом  $C_{K\Pi3}$  при определенной мольной доле акцептора в смеси, значение которой зависит от  $C_0$ . Тогда КПЗ может быть охарактеризован не константой ассоциации  $K_a$ , а функцией ассоциации  $K_a$  ( $x, C_0$ ), которую можно рассчитать по ф-ле (4). Однако, для этого необходимо знать коэффициент экстинкции  $\varepsilon_{K\Pi3}$  и стехиометрию КПЗ. В следующем разделе будет рассчитан  $\varepsilon_{K\Pi3}$ , и будет показано, что он не зависит от x и  $C_0$ . Также будет обсуждаться возможная зависимость стехиометрии КПЗ от x.

На Рис. 15в и г представлены зависимости положения и относительной интенсивности полосы КР МЕН-РРV на  $\approx$ 966 см<sup>-1</sup> [130], ответственной за внеплоскостное колебание связи СН винильной группы, для разных мольных долей акцептора в растворах донорно-акцепторной смеси МЕН-РРV:TNF (исходные концентрации растворов  $C_0 = 2.5$  г/л). С ростом мольной доли акцептора в смеси положение полосы смещается в сторону больших отстроек, а интенсивность полосы уменьшается. Данные изменения вызваны формированием КПЗ в смеси [14]. Было обнаружено, что зависимость частоты полосы на  $\approx$ 966 см<sup>-1</sup> от мольной доли акцептора

ТNF проявляет пороговый характер. Причем порог наблюдается приблизительно при той же мольной доле  $x_n \approx 0.2$ , при которой происходит пороговый сдвиг полосы на  $\approx 1585$  см<sup>-1</sup> и пороговое увеличение поглощения КПЗ. Можно полагать, что изменения параметров полосы на  $\approx 966$  см<sup>-1</sup>, как и изменение положения полосы на  $\approx 1585$  см<sup>-1</sup>, вызвано ростом концентрации КПЗ в смеси.

Отметим, что уменьшение интенсивности полосы КР на ≈966 см<sup>-1</sup> происходит плавно при росте мольной доли акцептора в смеси. Чем меньше интенсивность данной полосы, тем меньше амплитуда внеплоскостных колебаний связи СН. Данное колебание запрещено в спектрах КР полимерных цепей, обладающих плоской конфигурацией [131]. Поэтому, был сделан вывод [14], что при добавлении TNF цепи MEH-PPV становятся более планарными, вследствие чего падает амплитуда внеплоскостных колебаний связи СН.

Можно заключить, что формирование КПЗ в смеси носит пороговый характер, тогда как планаризация полимерных цепей происходит плавно в зависимости от мольной доли акцептора в смеси.

# 3.3. Коэффициент экстинкции и стехиометрия КПЗ

Выше показано, что пороговые особенности данных спектроскопии КР вызваны пороговым поведением концентрации КПЗ, а не его коэффициента экстинкции. К аналогичным выводам можно прийти на основе анализа данных спектроскопии поглощения. Так как формы спектра поглощения смеси в растворе и в плёнке при  $x > x_n$  практически повторяют друг друга (см. Рис. 14г), можно ожидать, что оптические характеристики КПЗ в плёнке и в растворе при  $x > x_n$  аналогичны. Поэтому будем полагать, что
зависимости  $\varepsilon_{K\Pi 3}(x)$  при одинаковых исходных концентрациях донора и акцептора одинаковы для плёнок и растворов. Если бы скачкообразное изменение поглощения при  $x=x_n$  в растворах было бы вызвано изменением  $\varepsilon_{K\Pi 3}(x)$ , это изменение должно было бы наблюдаться и в плёнке. Однако, поглощение КПЗ в плёнке изменяется с увеличением *x* плавно (Рис. 14б), поэтому  $\varepsilon_{K\Pi 3}(x)$  в растворе также не должен проявлять скачкообразное поведение при изменении *x* и, соответственно, приводить к порогу в зависимости  $\alpha(x)$ .

Величины  $\varepsilon_{K\Pi 3}$  были рассчитаны в растворе для двух разных серии измерений:  $C_0 = 4$  и 2.5 г/л. Расчет был осуществлен на основе следующих приближений.

 Предполагаем, что коэффициенты экстинкции полимера и КПЗ в области их поглощения относятся друг к другу одинаково в плёнках и в растворах:

$$\varepsilon^{n}_{non} / \varepsilon^{p}_{non} = \varepsilon^{n}_{K\Pi 3} / \varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$$
(30)

где  $\varepsilon_{non}^{n}$  и  $\varepsilon_{K\Pi 3}^{n}$  – коэффициенты экстинкции полимера и КПЗ в плёнке, а  $\varepsilon_{non}^{p}$  и  $\varepsilon_{K\Pi 3}^{p}$  – в растворе.

2). При малой концентрации акцептора в пленке (x<0.23), весь акцептор вовлечен в КПЗ, и, следовательно, концентрация КПЗ в пленке  $C^{n}_{K\Pi3}$  равна концентрации акцептора  $C^{n}_{A}$ . Таким образом, согласно выражению (4)  $K_{a}$  в плёнке при x<0.23 стремится к бесконечности, и  $\varepsilon^{n}_{K\Pi3}$  будет определяться следующим образом:

$$\varepsilon^{n}_{K\Pi 3} = \alpha^{n}_{K\Pi 3} / C^{n}_{A}. \tag{31}$$

Учитывая пункты 1) и 2), а также связь  $\alpha = C_{K\Pi 3^{x}} \varepsilon$ , получаем следующее выражение для вычисления коэффициента экстинкции КПЗ в растворе:

$$\varepsilon^{p}_{K\Pi3} = \frac{\alpha^{n}_{K\Pi3} \cdot \varepsilon^{p}_{non} \cdot c^{n}_{non}}{c^{n}_{A} \cdot \alpha^{n}_{non}} = \frac{\alpha^{n}_{K\Pi3} \cdot \varepsilon^{p}_{non}}{\alpha^{n}_{non} \cdot \nu} \quad . \tag{32}$$

Используя выражение (32) можно вычислить значения  $\varepsilon_{K\Pi 3}$  на длине волны 633 нм для разных *x*, они приведены в Табл. 1. Как видно из Табл. 1,  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$  в случаях  $C_{A}^{\ 0} = C_{A}^{\ 0} = 4$  и 2.5 г/л для всех *x* совпадают в пределах ошибки. Таким образом, значение  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$  не зависит от мольной доли акцептора в смеси. Усредняя значения  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$  для точек,

Мольная доля, х	Экстинкция КПЗ в растворе, $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$ $^{x}10^{3}$	
	$C_A^{\ 0} = C_A^{\ 0} = 2.5 \text{ г/л},$	$C_{A}^{0} = C_{A}^{0} = 4 \Gamma/\pi$
0.13	12.2±0.3	-
0.17	12.6±0.4	-
0.23	13.2±0.4	11.7±0.8
0.25	13.3±0.3	-
0.26	13.1±0.4	-
0.27	13.0±0.4	-
0.29	11.7±0.4	11.9±0.9
0.33	-	11.7±0.7

Табл. 1. Рассчитанные значения коэффициента экстинкции КПЗ в растворе.

соответствующих  $x \le 0.23$ , где справедливо приближение 2), получим значения  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$  для двух разных концентраций и, усредняя их, имеем  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3} = (12.7 \pm 0.6) \cdot 10^{3} \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Видно, что значения  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$  даже для x, в которых приближение 2) не работает, в пределах ошибки совпадают. Полученные расчеты подтверждают независимость  $\varepsilon^{p}_{K\Pi 3}$ от концентраций компонентов смеси. Используя полученное значение  $\varepsilon_{K\Pi 3}^{p}$ , экспериментальную зависимость  $\alpha(x)$  и соотношение  $\alpha(x) = C_{K\Pi 3} \cdot \varepsilon_{K\Pi 3}$ , можно рассчитать зависимость  $C_{K\Pi 3}(x)$ .

Для определения стехиометрии КПЗ обычно используется метод изомолярных отношений (Job's method) [32; 33]. Поскольку этот метод основан на стандартной модели (ф-ла (5)), которая не описывает экспериментальные данные, ОН не может быть использован. Ранее было показано, что число полимерных звеньев, вовлечённых в КПЗ, может быть значительно больше, чем число звеньев, находящихся в непосредственном контакте с акцептором [12]. Это связано с тем, что в сопряженных макромолекулах  $\pi$ орбитали перекрываются между собой, в результате чего πэлектроны делокализованы в пространстве на протяжении по крайней мере нескольких полимерных звеньев. При этом, при перекрытии молекулярных орбиталей акцептора и звена полимера (т.е. образовании КПЗ) электронная плотность с других звеньев полимера может переноситься на молекулу акцептора [14] за счёт  $\pi$ сопряжения. Таким образом, в смеси могут формироваться КПЗ различной стехиометрии. Более того, с одним сопряжённым сегментом могут образовывать КПЗ несколько молекул акцептора.

Было показано, что КПЗ в пленках смесей МЕН-PPV:TNF обладает стехиометрией  $0.1 \le N \le 0.5$  [14], т.е. в комплекс вовлечены по крайней мере два звена полимера в расчете на одну молекулу TNF. Заметим, что профили спектров поглощения в плёнке и в растворе весьма близки при  $x > x_n$  (Рис. 14г). Поэтому можно предположить, что перенос заряда между молекулами MEH-PPV и TNF происходит аналогичным образом в растворе и в плёнке по крайней мере при  $x > x_n$ , так что стехиометрия КПЗ также может

принимать близкие значения в растворе и в плёнке. Поэтому будем считать, что в растворе смесей MEH-PPV:TNF стехиометрия КПЗ лежит в диапазоне  $0.1 \le N \le 0.5$ .

Если бы усредненное по всей смеси значение стехиометрии КПЗ изменялось в зависимости от x, то должны были бы наблюдаться соответствующие изменения  $\varepsilon_{K\Pi 3}$ . В первом приближении можно считать, что  $\varepsilon_{K\Pi 3}$  пропорционален количеству молекул акцептора, включённых в КПЗ в расчете на мономерное звено полимера. Так как полагается, что  $\varepsilon_{K\Pi 3}$  не зависит от x, можно ожидать, ЧТО КПЗ стехиометрия также одинакова при различных *x*. Следовательно, можно заключить, что пороговая зависимость поглощения КПЗ не связана с его стехиометрией.

# 3.4. Функция ассоциации КПЗ

Для расчета функции ассоциации КПЗ  $K_a(x)$  по ф-ле (4) используем предложенные выше значения стехиометрии КПЗ. При расчете  $K_a(x)$  будет использовано максимальное значение стехиометрии N=0.5 (Разд. 3.3).

Как было показано выше (Рис. 14в), коэффициент поглощения, а значит и  $K_a$ , зависят от двух величин: исходной концентрации растворов  $C_0$  и мольной доли акцептора в смеси x. Но нагляднее использовать зависимость  $K_a(C_A, C_A)$ , где  $C_A$ ,  $C_A$  – концентрации акцептора и полимера в смеси, соответствующие каждому значению x. Эта зависимость для ряда исходных концентраций приведена на Рис. 16. Было упомянуто, что в растворе смеси формируются КПЗ со стехиометрией N < 0.5. Однако, распределение концентрации КПЗ по различным N неизвестно. Поэтому расчет  $K_a(x)$  с использованием

максимального значения стехиометрии N=0.5 представляет оценку  $K_a$  снизу.

Полученная функция ассоциации носит пороговый характер, т.е. скачкообразно увеличивается при некоторой концентрации акцептора в смеси, что соответствует резкому увеличению концентрации КПЗ. При  $C_A < 0.8$  г/л функция ассоциации лежит в диапазоне  $K_a \sim 1.5...3$  М<sup>-1</sup>. Для всех  $C_0$  функция ассоциации  $K_a$ демонстрирует порог при  $C_A \approx 0.8$  г/л, увеличиваясь до значений  $K_a$ ~ 6...7.5 М<sup>-1</sup>. Отметим, что ошибка определения К<sub>а</sub> для некоторых точек достигала 15%. Несмотря на то, что ошибка достаточно велика, она меньше чем разница значений Ка до и после порога. При дальнейшем росте концентрации акцептора, значения  $K_a$ продолжают монотонно увеличиваться. Максимальное измеренное значение функции ассоциации составило  $K_a \sim 45 \text{ M}^{-1}$  для  $C_0=4$  г/л. Таким образом, величина функции ассоциации с изменением доли акцептора в смеси может варьироваться более чем на порядок величины. Используя значения полученной функции ассоциации, была произведена оценка энергии связи КПЗ Е [132]:

$$E = kT \cdot \ln(1 + K_a \cdot C_a), \qquad (33)$$

значения которой для  $C_0 = 4$  г/л составили  $E \approx 60$  мкэВ до порога и достигали значений  $E \approx 6$  мэВ после порога. Поскольку ф-ла (33) используется для КПЗ, формируемых между низкомолекулярными соединениями, полученные значения являются оценками снизу для энергии связи КПЗ, формируемого между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным акцептором.

Можно предположить, что необычное поведение величины *K<sub>a</sub>*, являющейся в нашем случае не константой ассоциации, а функцией ассоциации, обусловлено особенностями взаимодействия цепей сопряженного полимера MEH-PPV и низкомолекулярного органического акцептора. Пороговые особенности, наблюдаемые в

спектрах поглощения и КР растворов смесей МЕН-РРV:TNF, но отсутствующие в пленках, были отнесены к пороговому росту концентрации КПЗ. На основании данных спектроскопии КР для моды ≈ 966 см<sup>-1</sup> было показано, что при добавлении TNF сопряженные полимерные цепи становятся более планарными, причем планаризация происходит постепенно с увеличением мольной доли акцептора в смеси.



Рис. 16. Функция ассоциации КПЗ для разных исходных концентраций C<sub>0</sub> полимера и акцептора. Ошибка определения K<sub>a</sub> не превышала 15%.

Ранее было предложено, что два сопряженных сегмента могут быть вовлечены в КПЗ так, что молекула акцептора взаимодействует сразу с двумя сегментами, находясь между ними как в сэндвиче [12; 14]. Естественно предположить, что планаризация способствует перекрытию π-орбиталей между сопряженными цепями, вовлеченными в КПЗ, и соседними молекулами акцептора (Рис. 17).

Более того, планаризованные сегменты обладают большей длиной сопряжения [22] и, следовательно, более высокой энергией НОМО. В соответствии с моделью Малликена, чем выше энергия НОМО, чем выше *K*<sub>a</sub>. Поэтому, можно ожидать, что вероятность

формирования следующего КПЗ рядом с предыдущим, т.е. на этом же или на соседнем сегменте, будет выше, чем вероятность формирования КПЗ между цепями, не вовлеченными в КПЗ. В результате процесс формирования КПЗ представляет собой процесс с положительной обратной связью: чем выше концентрация КПЗ, тем выше вероятность дальнейшего комплексообразования. Данная обратная связь аналогична наблюдаемой в гелях, когда следующая



Рис. 17. Иллюстрация планаризации полимерных цепей в результате образования КПЗ. Черные кривые представляют собой полимерные цепи, закрашенные прямоугольники – молекулы TNF, вовлеченные в КПЗ, а незакрашенные прямоугольники – свободные молекулы TNF.

сшивка формируется рядом с предыдущей [133]. Наличие обратной связи может являться причиной порогового роста концентрации КПЗ. При низкой мольной доле акцептора в смеси  $x < x_n$ концентрация КПЗ слишком низка, чтобы замкнуть эффективную обратную связь. При  $x \ge x_n$  обратная связь «включается», цепи становятся более планарными, и концентрация КПЗ начинает резко увеличиваться, что приводит к пороговым особенностям, наблюдаемым в спектрах поглощения и КР. «Включению» обратной связи предшествует постепенная планаризация цепей с ростом мольной доли акцептора, вызванная появлением отдельных КПЗ в смеси. Отметим, что описанный механизм формирования КПЗ в ДАК полупроводникового полимера благодаря высокой вероятности образования следующего КПЗ рядом с предыдущим может приводить к формированию доменов планаризованных сопряженных

цепей, концентрация КПЗ внутри которых значительно превосходит локальную концентрацию КПЗ вне этих доменов.

3.5. Температурные зависимости спектров поглощения растворов

На Рис. 18 представлены температурные зависимости спектров поглощения растворов смесей MEH-PPV:TNF. Из Рис. 18а видно, что при увеличении температуры от 15°C до 51°C вид спектра поглощения смеси MEH-PPV:TNF = 1:0.35 изменяется: вклад полосы КПЗ уменьшается, максимум поглощения полимера смещается в синюю область. Данные изменения свидетельствуют об исчезновении КПЗ при нагревании. На Рис. 18б представлены зависимости оптической плотности КПЗ на длине волны 620 нм от температуры для смесей MEH-PPV:TNF с разной мольной долей акцептора.

Вначале образец нагревался до 51°С, а затем в процессе охлаждения были сняты спектры поглощения. Видно, что для смеси, которая при комнатной температуре обладает оптическим поглощением в диапазоне 600-800 нм, при высокой температуре оптическая плотность КПЗ на 620 нм оказывается порядка соответствующего значения для чистого полимера. При падении температуры до значения  $T_n^{\downarrow} \sim 37^{\circ}C$  оптическая плотность КПЗ не меняется, но при  $T < T_n^{\downarrow} \sim 37^{\circ}C$  наблюдается резкий рост оптической плотности КПЗ. Отметим, что чем меньше мольная доля акцептора в смеси (и соответственно меньше концентрация КПЗ), тем ниже та начинается скачкообразный температура, при которой рост поглощения КПЗ: для x=0.35 наблюдается  $T_n \approx 37^{\circ}$ C, а для x=0.2

получено значение  $T_n \approx 32^{\circ}$ С. При высокой температуре энергия беспорядочного движения молекул больше энергии связи КПЗ, и процесс формирования КПЗ затрудняется, что проявляется в отсутствии характерной полосы КПЗ в спектрах поглощения при высоких температурах. Чем больше концентрация акцептора в смеси, тем выше температура, при которой взаимодействие молекул СП и

(a)

(б)







Рис. 18. Температурные данные спектроскопии поглощения растворов смесей МЕН-PPV:TNF. (a) Спектры поглощения смеси MEH-PPV:TNF=1:0.35 (*C*<sub>0</sub>=4 г/л) при изменении температуры от 15°C до 51°C. (б) Зависимость оптической плотности смеси MEH-PPV:TNF на 620 нм от температуры при охлаждении для двух разных мольных долей акцептора. (в) Зависимость оптической плотности смеси MEH-PPV:TNF =1:0.35 на 620 нм от температуры при охлаждении и при нагреве. акцептора начнёт преобладать над тепловыми флуктуациями. Отметим, что смесь MEH-PPV:TNF обладает выраженными термохромными свойствами: изменением температуры раствора можно влиять на взаимодействие полимера и акцептора в основном электронном состоянии, вследствие чего существенно меняется цвет смеси (см. Рис. 19: с оранжевого при высоких температурах до темно-бордового при низких).

На Рис. 18в представлены зависимости оптической плотности КПЗ на длине волны 620 нм от температуры для смеси МЕН-PPV:TNF = 1:0.35 при охлаждении раствора от 51°C до 15°C и последующем нагревании от 15°C до 51°C. Видно, что кривые для нагрева и охлаждения не повторяют друг друга, что свидетельствует о гистерезисе в растворе. При охлаждении пороговый рост поглощения



Рис. 19. Два одинаковых раствора смеси MEH-PPV:TNF=1:0.2 (*C*<sub>0</sub>=4 г/л) при T=23°C (слева) и сразу после нагревания одного из растворов до T=40°C (справа).

начинается при температуре  $T_n^{\downarrow} \approx 37^{\circ}C_{\perp}$  тогда как пороговая температура уменьшения поглощения при нагреве составляет  $T_n^{\uparrow} \approx 47^{\circ}C_{\perp}$  Для объяснения полученных данных обратимся к

интерпретации порогового роста поглощения, предложенной выше. Пороговый рост поглощения в смеси соответствует началу активного комплексообразования, вызванного вовлечением в КПЗ большого числа полимерных цепей благодаря их сшиванию молекулами TNF. В разделе 3.4. было указано, что следующий КПЗ с высокой вероятностью образуется рядом с предыдущим, так что в растворе возможно формирование областей планарных полимерных цепей с повышенной концентрацией КПЗ. При высокой температуре в растворе смеси концентрация КПЗ мала и обратная связь не эффективна. С понижением температуры тепловые флуктуации становятся меньше, что позволяет большему количеству молекул ТNF встроиться между цепями полимера, сформировать КПЗ и планаризовать полимерные цепи. При достаточной концентрации таких «одиночных» КПЗ включается процесс обратной связи и начнется активное формирование КПЗ в непосредственной близи с КПЗ, образованными ранее. Это произойдет при пороговом значении температуры  $T_n^{\downarrow}$  и повлечет за собой формирование областей с повышенной концентрацией КПЗ. При низкой температуре в смеси концентрация КПЗ высока, обратная связь эффективна, и в растворе присутствуют области планаризованных полимерных цепей с концентрацией КΠЗ. При высокой увеличении температуры отдельные КПЗ разрушаются, однако полимерные цепи остаются планаризованными и КПЗ может легко образоваться вновь. Наличие участков планаризованных цепей с повышенной концентрацией КПЗ мешает тепловым флуктуациям разрушить КПЗ: чтобы создать такие участки, нужна более низкая температура, чем та, при которой можно их разрушить. Поэтому, чтобы разрушить все КПЗ и воспрепятствовать повторному формированию комплекса между планаризованной цепью и молекулой акцептора, нужно нагреть смесь до более высокой температуры ( $T_{*}^{\uparrow} \approx 47^{\circ}$ C), чем пороговая

 $T_n^{\downarrow} \approx 37^{\circ} \text{C}.$ Таким охлаждении образом, температура при температурные данные спектроскопии поглощения подтверждают предложенную интерпретацию формирования КПЗ В смеси полупроводникового полимера И органического акцептора В соответствии с механизмом положительной обратной связи.

3.6. Основные результаты и выводы Главы 3

- 1. В растворах ДАК полупроводникового полимера И низкомолекулярного органического акцептора MEH-PPV:TNF наблюдается скачкообразные изменение оптического поглощения КПЗ и изменение положения максимумов полос КР  $\approx 1585$  см<sup>-1</sup> и  $\approx 966$  см<sup>-1</sup> при определенной концентрации акцептора (≈0.8 г/л) в смеси. Данные пороговые особенности отсутствуют в пленках смесей MEH-PPV:TNF. Указанные пороги вызваны резким ростом концентрации КПЗ, вследствие КПЗ смеси MEH-PPV:TNF чего В характеризуется не константой. a функцией ассоциации, зависяшей ОТ концентраций донора и акцептора в смеси.
- Определено значение коэффициента молярной экстинкции КПЗ на длине волны 633 нм в растворе композиций MEH-PPV:TNF ε = (12.7±0.6)×10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> и рассчитана функция ассоциации КПЗ для разных исходных концентраций донора и акцептора, которая принимает значения в диапазоне от 1.5 до 45 M<sup>-1</sup>.
- 3. Пороговое изменение концентрации КПЗ в смеси MEH-PPV:TNF доли акцептора объяснено наличием мольной с ростом положительной обратной связи в ДАК полупроводникового КПЗ полимера: образование приводит к планаризации полимерных цепей, что в свою очередь увеличивает вероятность образования следующего КПЗ рядом с уже образованным.

4. Поглощение КПЗ в растворе смеси МЕН-РРV:ТNF пороговым образом зависит от температуры; наблюдается гистерезис в температурной зависимости спектров поглощения КПЗ: для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.35 (C<sub>0</sub>=4 г/л) при уменьшении температуры пороговый рост поглощения начинается при T<sup>↓</sup><sub>n</sub> ≈ 37°C, а при росте температуры пороговый спад поглощения происходит при T<sup>↑</sup><sub>n</sub> ≈ 47°C. Гистерезис вызван наличием положительной обратной связи между концентрациями КПЗ и акцептора в смеси ДАК сопряженного полимера.

Глава 4. Корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света в композициях MEH-PPV:TNF

В данной главе представлено исследование типа динамики полимерных молекул в растворах чистого полупроводникового полимера MEH-PPV, а также изменения динамики при формировании КПЗ с низкомолекулярным акцептором методом динамического лазерного светорассеяния. Полученные результаты сопоставлены с выводами, сделанными в Главе 3 на основе данных спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния.

4.1. Растворы чистого полимера

На Рис. 20а представлены автокорреляционные функции (АКФ) интенсивности рассеянного сигнала для чистого полимера МЕН-РРV при разных концентрациях. Распределения частиц по размерам, восстановленные по соответствующим автокорреляционным функциям с помощью программного пакета CONTIN, представлены на Рис. 20б.

Вид АКФ в растворе чистого полимера при C=0.5 г/л характерен для движений неперекрывающихся клубков, т. е. для разбавленного раствора. При обработке CONTIN получается спектр времен релаксации, состоящий из одной моды, положение максимума которой может быть использовано для расчета среднего значения гидродинамического радиуса макромолекул по ф-ле (18). На вставке к Рис. 20б представлена зависимость положения данной моды от вектора рассеяния в координатах  $\Gamma(q^2)$ . Линейность данной зависимости с коэффициентом пропорциональности  $D=(6.8\pm0.3)^{s}10^{-8}$ см<sup>2</sup>/с подтверждает диффузионный характер указанной моды. Рассчитанное значение коэффициента диффузии соответствует

среднему гидродинамическому радиусу молекул МЕН-РРV  $R_{co}$ =35±5нм в соответствии с ф-лой (18). Также в спектре ДРС присутствует менее интенсивная мода, соответствующая размеру рассеивателей ≈6 нм. Она может быть приписана рассеянию на флуктуационных движениях отдельных сопряженных сегментов МЕН-РРV, размер которых составляет ≈ 4-7 нм [44; 119].

При увеличении концентрации полимера АКФ вытягивается в область больших времен релаксации, что соответствует появлению в спектре ДРС моды агрегатов. Дальнейшее увеличение концентрации МЕН-РРV ведет к изменению формы АКФ на характерную для полуразбавленных растворов [37; 41; 95; 133; 134; 135], а в ДРС соответствующем спектре появляется ряд близкорасположенных мод. Такой вид спектра ДРС соответствуют присутствию в полуразбавленном растворе полимера многообразия движений перепутанных полимерных цепей [37; 126]. Переход к полуразбавленному режиму наблюдается при концентрациях полимера ≈1.5 г/л. Была произведена теоретическая оценка перекрытия [37] концентрации ПО полученному значению гидродинамического ф-лы радиуса c использованием (17).значение  $C^* = (0.9 \pm 0.1) \, \Gamma/\pi$  близко к значению, Рассчитанное полученному экспериментально (1.5)г/л). Таким образом, определено, что в растворе MEH-PPV (*M*<sub>w</sub>=420 000 г/моль) в хлорбензоле при концентрации  $\approx 1.5$  г/л наблюдается переход от разбавленного режима к полуразбавленному.

Отметим, что при обработке CONTIN автокорреляционных функций для полуразбавленного раствора ошибка аппроксимация  $\approx$ 7%. составляла Олнако данная аппроксимация оказалась неустойчивой к параметру обрезания АКФ (см. раздел 2.3.). В одних случаях было получено распределение, состоящее ИЗ ряда близкорасположенных мод, (Рис. 20б), в других - распределение

состояло из одной очень широкой моды, являющейся огибающей ряда мод. Данная неустойчивость при обработке АКФ является одним из недостатков метода CONTIN. Кроме того, каждую моду из спектра, представленного на Рис. 20б, невозможно приписать движений, поскольку какому-либо типу анализ спектра В зависимости от угла рассеяния затруднен вследствие его большой ширины (см. раздел 1.3.). Поэтому в случае полуразбавленного раствора обработка CONTIN позволяет дать лишь качественное описание движений И получить лишь приблизительные количественные оценки.



Рис. 20. Данные ДРС для раствора чистого полимера МЕН-РРV при разных концентрациях. АКФ чистого раствора полимера МЕН-РРV при разных концентрациях (а) и соответствующие им спектры ДРС (б), вектор рассеяния q=0.01 нм<sup>-1</sup> (θ=40°). На вставке представлено обратное время релаксации в зависимости от вектора рассеяния для раствора МЕН-РРV, прямая представляет собой аппроксимацию Γ=Dq<sup>2</sup> с D = (6.8±0.3)×10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>/с.

# 4.2. Растворы композиций

В данном разделе показано, что изменения типа динамики полимерных молекул при формировании КПЗ зависят как от режима полимерного раствора (разбавленный или полуразбавленный), так и от мольной доли акцептора в смеси. На Рис. 21 представлены точки, координаты которых равны концентрациям донора и акцептора в используемых смесях. Были исследованы разбавленные ( $C_{\mathcal{A}}^0 = 0.5$  г/л) и полуразбавленные ( $C_{\mathcal{A}}^0 = 2$  г/л) растворы полимера. Также для каждого из режимов были использованы смеси с мольной долей акцептора в смеси выше и ниже порога (см. Рис. 21). Штрихованная прямая на Рис. 21 указывает на пороговую концентрацию акцептора в смеси (см. Гл.3).



Рис. 21. Концентрации донора и акцептора в смеси MEH-PPV :TNF для различных исходных концентраций (  $C_{\mathcal{A}}^0 = C_A^0 = 2$  г/л – квадратики и  $C_{\mathcal{A}}^0 = 0.5$  г/л,  $C_A^0 = 2$  г/л – кружки). Штриховая линия разделяет области концентрации акцептора ниже и выше пороговой мольной доли акцептора в смеси.

#### 4.2.1. Разбавленные растворы

На Рис. 22 представлены данные ДРС для смеси разбавленного полимера ( $C_{\mathcal{A}}^0 = 0.5$  г/л) с мольной долей акцептора ниже пороговой

МЕН-PPV:TNF=1:0.5 в сравнении с данными ДРС для чистого разбавленного полимера. Интенсивность света, рассеянного раствором чистого акцептора TNF мала сравнению ПО С интенсивностью света, рассеянного раствором MEH-PPV. Поэтому при анализе сигнала рассеяния для смеси MEH-PPV:TNF можно пренебречь сигнала рассеяния вкладом света отдельными молекулами TNF. При добавлении TNF АКФ вытягивается в область бо́льших времен релаксации, что проявляется в спектре CONTIN в виде появления моды на  $\approx 300$  нм в дополнение к моде рассеяния на движениях отдельных макромолекул (Рис. 22б). Появившаяся мода может быть приписана агрегатам полимерных молекул. На Рис. 26 представлена схема взаимодействия сопряженного полимера с акцептором при различных концентрациях полимера и акцептора в смеси.

(б) (a) **(B)** -**▼**- MEH-PPV MEH-PPV MEH-PPV -MEH-PPV:TNF=1:0.5 1.0 1.0 Интенсивность, отн.ед. 10 0.5 0.5 *G*,-1,отн.ед. 10 Нескол 0.0 дней 0.0 MEH-PPV:TNF=1:0.5 MEH-PPV:TNF=1:0.5 1.0 1.0 10 0.5 0.5 MEH-PPV MEH-PPV 28% MEH-PPV:TNF 10 0.0 0.0 MEH-PPV:TNF 28 1000 1000 100 100 10<sup>-2</sup> 10-1 10<sup>°</sup> 10<sup>1</sup> 10<sup>2</sup> 10<sup>5</sup> 10 R<sub>гд</sub>,нм R<sub>\_\_</sub>,нм t, MC

Рис. 22. Данные ДРС для смеси разбавленного раствора полимера МЕН-PPV:TNF=1:0.5 (*C*<sub>0</sub> = 0.5 г/л). (а) АКФ чистого разбавленного МЕН-PPV (0.5 г/л) и смеси МЕН-PPV:TNF=1:0.5, измеренные непосредственно после приготовления, на вставке представлены АКФ, измеренные при разных мощностях лазера, вектор рассеяния *q*=0.01 нм<sup>-1</sup> (*θ*=40°) для всех АКФ. Рассчитанные с помощью CONTIN распределения по размерам для чистого полимера и смеси, измеренные непосредственно после приготовления (б) и спустя несколько дней (в).

Обычно агрегаты появляются в растворе при увеличении концентрации полимера и ее приближении к концентрации перекрытия (Рис. 20). Однако, при добавлении акцептора TNF

концентрация полимера снижается от 0.5 до 0.4 г/л (Рис. 21). Поэтому, можно полагать, что именно добавление акцептора вызывает появление агрегатов в смеси разбавленного раствора Выше обсуждалось, что в смеси MEH-PPV:TNF полимера. формируется КПЗ [14; 21], в который могут быть вовлечены два сегмента, так что сопряженных молекула акцептора может находиться между ними [12]. Можно предположить, что в донорноакцепторной смеси сопряженного полимера агрегаты с характерным гидродинамическим радиусом  $R_A \approx 300$  нм появляются в результате вовлечения в КПЗ сопряженных сегментов разных полимерных клубков (см. Рис. 26а). Поскольку в спектре ДРС сохраняется мода, соответствующая рассеянию на отдельных полимерных клубках, можно полагать, что лишь часть макромолекул вовлекается в агрегаты. Будем называть эти агрегаты крупными. На Рис. 22в показаны спектры ДРС разбавленного полимера и смеси МЕН-PPV:TNF=1:0.5, спустя измеренные несколько дней после приготовления. Видно, что с течением времени мода, ответственная за рассеяние на крупных агрегатах исчезает, тогда как мода индивидуальных полимерных клубков остается неизменной. Можно объяснить, что причиной исчезновения агрегатов является более сильное взаимодействие между цепями сопряженного полимера и молекулами растворителя ПО сравнению с межцепным взаимодействием посредством КПЗ. Таким образом, крупные агрегаты с характерным гидродинамическим радиусом  $R_A \approx 300$  нм, образованные при мольной доле акцептора в смеси ниже пороговой посредством вовлечения в КПЗ сопряженных сегментов исходно изолированных полимерных клубков, нестабильны и распадаются с течением времени.

На Рис. 23 представлены данные ДРС для смеси разбавленного полимера MEH-PPV:TNF=1:0.75 при мольной доле

акцептора выше пороговой в сравнении с данными ДРС для чистого разбавленного полимера. Из Рис. 23 видно, что форма АКФ смеси при мольной доле акцептора выше пороговой зависит от мощности возбуждающего лазерного излучения. Отметим, что АКФ как для чистого полимера, так и для смеси с мольной долей акцептора в смеси ниже пороговой не зависят от мощности лазерного излучения (вставка на Рис. 20а). При *P* < 9% (см. раздел 2.2.) форма АКФ и вид ДРС соответствующего спектра перестает изменяться при дальнейшем уменьшении Р. Можно заключить, что в разбавленной смеси с мольной долей акцептора выше пороговой информацию о динамике полимера можно получать только из АКФ, измеренных при низких мощностях лазера (≤ 9%). Причины зависимости формы АКФ от лазерной мощности будут подробно обсуждаться в Главе 5.



Рис. 23. Данные ДРС для растворов смесей MEH-PPV:THF=1:0.75 (*C*<sub>0</sub> = 0.5 г/л). (а) АКФ чистого разбавленного MEH-PPV (0.5 г/л) и АКФ разбавленной смеси MEH-PPV:THF=1:0.75, измеренные при разных лазерных мощностях, вектор рассеяния *q* 

= 0.015 нм<sup>-1</sup> (θ=60°). (б) Рассчитанные с помощью CONTIN распределения по размерам для чистого полимера и смеси. На вставке представлено обратное время релаксации в зависимости от вектора рассеяния для смеси MEH-PPV:THF=1:0.75, прямая представляет собой аппроксимацию Γ=Dq<sup>2</sup> с D = (2.7±0.1)<sup>\*</sup>10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>/с.

В разбавленном растворе из спектров ДРС, полученных при низкой мощности (Рис. 23б), видно, что при мольной доле акцептора 92

пороговой динамика полимера В смеси выше В растворе одной диффузионной модой. Действительно, характеризуется зависимость обратного времени релаксации от  $q^2$  линейна  $\Gamma(q^2) \propto Dq^2$ с коэффициентом диффузии  $D = (2.7\pm0.1)^{10^{-8}} \text{ см}^2/\text{с}$  (вставка на Рис. 23б). Данное значение соответствует гидродинамическому радиусу  $R_a \approx 100$  нм (ф-ла (18)). При мольной доле акцептора в смеси выше пороговой, добавление TNF к разбавленному раствору вызывает исчезновение диффузионной моды отдельных полимерных клубков с  $R_{cd} \approx 35$  нм и приводит к появлению диффузионной моды с  $R_a \approx 100$ Можно предположить, ЧТО данная мода соответствует HM. флуктуационным движениям полимерных клубков с возросшим радиусом (в сравнение с радиусом молекул чистого MEH-PPV). рассчитать радиус сферы, приходящейся Однако, если на полимерный клубок, на основании известной концентрации полимера  $C_{\mu} = 0.27$  г/л в разбавленной смеси MEH-PPV:TNF=1:0.75 (см. Рис. 21):

$$r_D = \sqrt[3]{\frac{3M \cdot N_3}{4\pi C_{\mathcal{A}} \cdot N_A}},\tag{34}$$

где  $N_3 = 310$  среднее число полимерных звеньев в клубке, M=276.4, можно получить  $r_D = 50$  нм, что в два раза меньше, чем гидродинамический радиус рассеивателей ( $R_a \approx 100$  нм). Это означает, что клубки с  $R_a \approx 100$  нм должны перекрываться. Поэтому, если считать, что в разбавленной смеси MEH-PPV:TNF=1:0.75 размер полимерных молекул увеличился, то данной раствор должен стать полуразбавленным. Однако, форма соответствующей АКФ и диффузионная зависимость характерного времени релаксации от вектора рассеяния указывают на то, что раствор является разбавленным, т.е. рассеиватели с гидродинамическим радиусом  $R_a \approx$ 100 нм диффундируют в нем. Поэтому остается предположить, что

данный размер соответствует агрегатам полимерных молекул. Гидродинамический радиус этих агрегатов в три раза меньше, чем для крупных агрегатов, появляющихся в разбавленной смеси с мольной долей акцептора в смеси ниже пороговой, поэтому будем называть их малыми агрегатами. Можно оценить количество полимерных клубков, вовлеченных в малые агрегаты, основываясь на условии разбавленности раствора смеси MEH-PPV:TNF=1:0.75. Данное условие означает, что радиус сферы, приходящейся на рассеиватель, должен быть больше, чем характерный радиус рассеивателя  $r_D \ge R_a$ . Заметим, что корректнее было бы сопоставлять рассчитанный r<sub>D</sub> с радиусом инерции рассеивателей, однако измерений этой величины для исследуемых смесей не проводилось. MEH-PPV Было что молекулы В показано, хлорбензоле сворачиваются в «рыхлые» клубки [117]. Известно [94], что радиус гирации всегда больше гидродинамического радиуса для растворов, молекулы которых представляют клубки. Поэтому результат нашего расчета на основе ф-лы (34) с использованием  $R_{z\partial}$  вместо  $R_z$ представит оценку снизу количества полимерных клубков в агрегатах:

$$N_{\kappa} \ge \frac{4\pi}{3} \frac{C_{\mathcal{A}} \cdot N_{\mathcal{A}} \cdot R_{a}^{3}}{M \cdot N_{3}}.$$
(35)

Из ф-лы (35) следует, что как минимум  $N_{\kappa} \ge 7$  полимерных клубков вовлечено в малые агрегаты. Так же как и в случае смеси с мольной долей акцептора в смеси ниже пороговой, полагается, что появление малых агрегатов также вызвано формирование КПЗ между сопряженными цепями исходно изолированных полимерных клубков.

Наблюдается два важных отличия малых агрегатов от крупных: во-первых, при появлении в смеси малых агрегатов мода,

диффузионным соответствующая движениям отдельных полимерных клубков, не проявляется, а во-вторых, с течением времени малые агрегаты не исчезают. Это означает, что большая часть полимерных клубков оказываются вовлеченными в малые агрегаты, которые в свою очередь стабильны, в отличие от крупных агрегатов. Конформационные изменения полимера MEH-PPV при добавлении TNF в разбавленном растворе проиллюстрированы на Рис. 26а. Можно заключить, что в смеси с мольной долей акцептора выше пороговой взаимодействие между сопряженными цепями КПЗ полимера посредством оказывается сильнее, чем взаимодействие полимерных цепей с молекулами растворителя. Тогда как в смеси с мольной долей акцептора ниже пороговой, наоборот, взаимодействие полимерных цепей с растворителем оказывается доминирующим.

В предыдущей главе было показано, что концентрация КПЗ до и после порога отличается более чем в 10 раз. Полагается, что при мольной доле акцептора в смеси ниже пороговой количество КПЗ, выступающих в роли сшивок различных полимерных клубков значительно меньше, чем при мольной доле акцептора в смеси выше пороговой. Поэтому можно полагать, что количество сшивок в малых агрегатах превосходит их число в крупных агрегатах примерно на порядок величины. Из-за этого малые агрегаты более стабильными, оказываются значительно чем крупные. Возможность образования большего количества сшивок приводит к тому, что большая часть полимерных молекул вовлекаются в малые агрегаты и интенсивность моды, соответствующей движениям отдельных клубков, становится малой по сравнению с интенсивностью моды агрегатов.

### 4.2.2. Полуразбавленные растворы

На Рис. 24 представлены данные ДРС для растворов смеси с мольной долей акцептора ниже пороговой MEH-PPV:TNF=1:0.05 в сравнении с данными ДРС для чистого полуразбавленного полимера. Видно, что АКФ при добавлении TNF сдвигается в сторону меньших времен релаксации, в отличие от разбавленной смеси MEH-PPV:TNF при мольной доле акцептора в смеси ниже пороговой. Полосы в спектре ДРС чистого МЕН-РРV сужаются, и их количество уменьшается при добавлении TNF (Рис. 24б). Более того, полосы MEH-PPV, соответствующие крупномасштабным корреляциям, Сужение спектра ДРС и ослабление дальних исчезают в смеси. добавлении TNF может быть корреляций при отнесено К пространственному ограничению флуктуации перепутанных полимерных цепей. Причиной такого ограничения может быть вовлечение в КПЗ различных полимерных цепей, таким образом, что TNF находится между цепями (Глава 3). Среди множества перепутанных цепей появляются сшивки, которые ограничивают взаимосвязанные флуктуации концентрации цепей, в частности дальние корреляции (Рис. 26б).

На Рис. 25 представлены данные ДРС для полуразбавленной смеси при мольной доле акцептора в смеси выше пороговой МЕН-ДРС PPV:TNF=1:0.45 в сравнении с данными для чистого полуразбавленного полимера. Из Рис. 25 видно, что форма АКФ полуразбавленной смеси при мольной доле акцептора в смеси выше пороговой мощности возбуждающего зависит ОТ лазерного излучения, так же и как и для разбавленной смеси (Рис. 23). АКФ как для чистого полимера, так и Отметим. ЧТО для полуразбавленной смеси при мольной доле акцептора ниже



(б)

(a)

Рис. 24. Данные ДРС для растворов смесей МЕН-PPV:THF=1:0.05 (*C*<sub>0</sub>=2 г/л). (а) АКФ чистого полуразбавленного полимера МЕН-PPV (2 г/л) и смеси МЕН-PPV:TNF=1:0.05, на вставке представлены АКФ, измеренные при разных мощностях лазерного излучения, вектор рассеяния *q* = 0.02 нм<sup>-1</sup> (*θ*=90°). (б) Рассчитанные с помощью CONTIN распределения по корреляционным длинам для чистого полимера и смеси.



Рис. 25. Данные ДРС для растворов смесей MEH-PPV:THF=1:0.45 (*C*<sub>0</sub>=2 г/л). (а) АКФ чистого полуразбавленного MEH-PPV (2 г/л) и смеси MEH-PPV:TNF=1:0.45, измеренные при разных мощностях лазерного излучения, вектор рассеяния *q* = 0.02 нм<sup>-1</sup> (*θ*=90°). (б) Рассчитанные с помощью CONTIN распределения по размерам для чистого полимера и смеси.

пороговой не зависят от мощности (вставка на Рис. 24). При мощности, меньшей 5% форма АКФ и вид соответствующего

спектра ДРС перестает изменяться. Поэтому можно заключить, что в полуразбавленной смеси при мольной доле акцептора в смеси вышепороговой информацию о динамике полимера можно получать только из АКФ, измеренных при низких лазерных мощностях (≤ 5%).

В смеси полуразбавленного полимера при мольной доле акцептора в смеси выше пороговой АКФ, измеренная при низкой мощности (≤ 5%), вытягивается в область бо́льших времен релаксации и спадает к нулю примерно при 1 с, тогда как АКФ для чистого полуразбавленного полимера стремится к нулю приблизительно при 30 мс. В соответствующем спектре ДРС доминирующей становится мода, характеризующая дальние корреляции (≈ 5 мкм), в отличие от полуразбавленной смеси при мольной доле акцептора ниже пороговой (Рис. 23), где дальние корреляции, наоборот, пропадают. В Главе 3 было указано, что при концентрации акцептора в смеси больше 0.8 г/л концентрация КПЗ на порядок выше, чем при концентрации акцептора в смеси меньше 0.8 г/л. Также в Главе 3 обсуждалось, что резкое увеличение концентрации КПЗ происходит в результате включения в смеси положительной обратной связи: формирование КПЗ вызывает планаризацию цепей, что в свою очередь способствует образованию следующих КПЗ рядом с уже образованным. Можно полагать, что в результате такого механизма формирования КПЗ в полуразбавленной смеси образуются кластеры планаризованных цепей, которые связаны между собой сшивками-КПЗ МЕН-PPV-TNF-MEH-PPV (Рис. 266). Эти кластеры ответственны за дальние корреляции ( $\approx 5$ мкм), проявляющиеся в спектре ДРС смеси при концентрации акцептора в смеси выше 0.8 г/л. При концентрации акцептора в смеси ниже 0.8 г/л концентрация КПЗ слишком мала, чтобы включить положительную обратную связь и привести к дальнейшему росту концентрации КПЗ. Поэтому, при концентрации акцептора в

смеси ниже 0.8 г/л наблюдается лишь локальное ограничение флуктуационных движений в смеси и присутствие в смеси только мелкомасштабных корреляций (≈ 100 нм). Конформационные изменения полимера MEH-PPV при добавлении TNF в полуразбавленном растворе проиллюстрированы на Рис. 266.

Флуктуации концентрации полимерных цепей В смеси полуразбавленного полимера становятся скоррелированными на масштабах ≈5 мкм. Кластеры таких размеров наблюдались в чистых растворах производных PPV (DP6-PPV в толуоле и хлороформе). Причиной их появления служило  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между сопряженными цепями полимера [44; 120]. В чистом растворе МЕН-PPV в хлорбензоле подобных кластеров, которые могли бы быть отнесены к π-π взаимодействию между цепями, не наблюдалось. Агрегаты полимерных клубков и кластеры планаризованных сегментов были обнаружены в разбавленном и



Рис. 26. Схема взаимодействия полимера MEH-PPV с акцептором TNF при различных концентрациях полимера и акцептора.

полуразбавленном растворах сопряженного полимера MEH-PPV, соответственно, при добавлении к нему акцептора, способного формировать КПЗ.

4.3. Интерпретация данных ДРС с помощью функции Кольрауша-Вильямса-Ватта

Выше данные ДРС были проанализированы с помощью метода CONTIN. позволяющего получить распределение по временам релаксации. Известен еще один способ интерпретации данных, часто используемый для полуразбавленных растворов [38; 42; 89; 91; 92; 125], – аппроксимация АКФ с помощью функции КВВ (27). Данный будет применен для анализа динамики полимера метод В полуразбавленном растворе, поскольку именно в полуразбавленном растворе взаимосвязанные движения перепутанных цепей сложно интерпретировать с помощью CONTIN (аппроксимация неустойчива и анализ угловой зависимости для отдельных мод затруднен). Возможно, неустойчивость аппроксимации CONTIN к выбору обрезания АКΦ связана с отклонением АКФ в параметра полуразбавленном растворе от экспоненциальной зависимости. Функция КВВ кроме обычной экспоненциальной кинетики содержит «вытянутую» экспоненциальную функцию, которая может описать отклонения от обычной диффузионной динамики. В разбавленном растворе аппроксимация функцией КВВ обычно дает одну или две диффузионных моды («вытянутая» экспонента при параметре вытянутости  $\beta=1$  совпадает с обычной экспоненциальной функцией), в зависимости от количества рассеивателей разных размеров, что обычно совпадает с данными CONTIN. Однако для



Рис. 27. Данные ДРС для растворов смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 (*C*<sub>0</sub>=4 г/л) и результаты обработки функцией КВВ. (а) АКФ для чистого полимера MEH-PPV (4 г/л), измеренная при *P*=100%, и для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15, измеренная при *P*=5%; значение волнового вектора *q*=0.0075 нм<sup>-1</sup> (*θ*=30°). Сплошные кривые представляют собой аппроксимации с помощью функции КВВ с параметрами *β* = 0.86 для чистого MEH-PPV и *β* = 0.6 для смеси. (б) Пространственный спектр параметра β для чистого полимера MEH-PPV при *P*=100% и для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 при *P*=5%. (в) Параметр медленной релаксации *Г<sub>s</sub>* для

МЕН-РРV как функция от q, сплошная кривая представляет собой линейную аппроксимацию  $\Gamma_s(q^4) = A^{\cdot}q^4$  с параметром  $A = (1.0 \pm 0.1) 10^{-19}$  см<sup>4</sup>/с. На вставке представлены значения параметра быстрой релаксации  $\Gamma_f$  для MEH-PPV в зависимости от q и сплошная кривая, являющаяся линейной аппроксимацией данных  $\Gamma_f(q^2) = D^{\cdot}q^2$  со значением

 $D=(1.8\pm0.1)^{10^{-7}}$  см<sup>2</sup>/с. (г) Пространственный спектр параметра медленной релаксации для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 для P = 5% вместе с аппроксимацией  $\Gamma_s = Aq^4$  с параметром  $A = (8.0\pm0.3)^{10^{-20}}$  см<sup>4</sup>/с. На вставке представлены пространственные спектры параметра быстрой релаксации  $\Gamma_f$  для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.45 для разных мощностей лазера и кривая, являющаяся линейной аппроксимацией данных  $\Gamma_f(q^2) = Dq^2$  со значением  $D = (1.9\pm0.1)^{10^{-7}}$  см<sup>2</sup>/с. Цветные точки на всех графиках соответствуют значениям параметров, полученных при разных лазерных мощностях. полуразбавленного раствора, спектр CONTIN которого содержит ряд близкорасположенных мод, результаты обработок КВВ и CONTIN дадут заведомо различные результаты, поскольку по умолчанию функция КВВ содержит два релаксационных процесса. В данном сравнительный анализ различных методик разделе проведен обработки АКФ для полуразбавленного раствора сопряженного полимера. Будет проведена обработка АКФ с помощью функции КВВ для чистого полуразбавленного раствора МЕН-РРV ( $C_0 = 4\Gamma/\pi$ ) и его смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 при P = 5% (см. Рис. 25), поскольку при данном значении мощности АКФ перестает зависеть от нее. Отметим, что данные, полученные в результате обработки CONTIN, для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 ( $C_0 = 4$  г/л) полностью аналогичны данным для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.45 ( $C_0 = 2 \text{ г/л}$ ), исследованной в разделе 4.2.2. Обе смеси соответствуют полуразбавленному режиму полимера и мольной доле акцептора в смеси выше пороговой (см. Рис. 21).

На Рис. 27а представлены АКФ для чистого полимера МЕН-PPV при P=100% и для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 при P=5%. Соответствующие аппроксимирующие кривые КВВ (ф-ла (27)) также представлены на Рис. 27а. Видно, что функция КВВ хорошо описывает экспериментальные данные (ошибка меньше 3%). Обе аппроксимирующие функции КВВ оказываются «вытянутыми», о коэффициента  $\beta < 1$ . чем свидетельствуют значения Соответствующая динамика является субдиффузионной, она часто наблюдается в полуразбавленных полимерных растворах [37; 38; 41; 88; 90; 95; 96; 125; 126; 133; 134; 135; 136]. На Рис. 27б представлена зависимость параметра  $\beta$  от вектора рассеяния q (т.е., его пространственный спектр) для чистого полимера и смеси. С ростом q значения  $\beta$  уменьшаются монотонно от 0.95 до  $\approx 0.5$  и при  $q \ge 0.02$ нм<sup>-1</sup> ( $\theta ≥ 90^\circ$ ) становятся независимыми от вектора рассеяния. Такой

пространственный спектр характерен для субдиффузии. Значение  $\beta \approx 0.5$  было ранее теоретически предсказано для макромолекулярной динамики полуразбавленного раствора [42]. Отметим, что в ДАК смеси пространственный спектр  $\beta$  повторяет форму пространственного спектра  $\beta$  для чистого полимера и также спадает до значения  $\beta \approx 0.5$ , однако он оказывается сдвинут в сторону меньших значений волновых векторов.

На вставке Рис. 27в показан пространственный спектр обратного времени быстрой релаксации Г<sub>f</sub> для чистого MEH-PPV. Данные значения хорошо аппроксимируются линейной функцией  $\Gamma_{f}(q^{2}) = Dq^{2}$  с коэффициентом диффузии  $D = (1.8\pm0.1)^{10^{-7}}$  см<sup>2</sup>/с. Быстрая релаксация приписывается кооперативным диффузионным флуктуациям перепутанных цепей полуразбавленного раствора [37; 38; 41; 126; 137], которые обычно называют флуктуациями внутри блобов. В соответствии с ф-лой (19), используя значение  $D = (1.8 \pm 0.1)^{10^{-7}}$  $cm^2/c$ . можно оценить блобов размер В полуразбавленном растворе донорно-акцепторной смеси  $\xi = 14.4 \pm 0.7$ нм. Как показано на Рис. 27в, обратное время медленной релаксации в чистом полимере хорошо аппроксимируется линейной функцией от  $q^4$  ( $\Gamma_s$  (q)  $\propto Aq^4$ ). Такая зависимость была ранее теоретически предсказана для моды Рауза [41] в диапазоне векторов рассеяния q=0.1 - 0.3 нм<sup>-1</sup>. Зависимость  $\Gamma_s(q^4)$  ранее не наблюдалась экспериментально, а также не была теоретически предсказана в используемом нами диапазоне векторов рассеяния q = 0.005 - 0.03нм<sup>-1</sup>. В данном диапазоне были предсказаны и обнаружены другие типы движения для полимеров без системы π-сопряжения, для которых α=0 или 2, [38; 41]. Поэтому обнаруженная для медленной релаксации линейная зависимость  $\Gamma$  от  $q^4$  в указанном диапазоне векторов может быть приписана крупномасштабной динамике перепутанных π-сопряженных полимерных цепей.

На вставке Рис. 27г показан пространственный спектр обратного времени быстрой релаксации Г<sub>f</sub> для ДАК для разных значений мощностей лазерного излучения. Видно, что значения  $\Gamma_f$  не *P*. от Представленные зависимости зависит хорошо аппроксимируются линейной функцией  $\Gamma_f(q^2) \propto Dq^2$  с коэффициентом диффузии  $D = (1.9\pm0.1) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, который совпадает в пределах ошибки с коэффициентом диффузии кооперативных флуктуаций в чистом полимере. В соответствии с ф-лой (19), используя значение  $D = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-7}$  $cm^2/c$ . можно оценить размер блобов В полуразбавленном растворе донорно-акцепторной смеси  $\xi = 13.7 \pm 0.6$ нм. Можно заключить, что быстрая релаксация MEH-PPV и размер блобов не меняется при добавлении акцептора. Таким образом, размер области, в которых диффузионные движения участков цепей скоррелированы, превышает длину сопряженного сегмента МЕН-PPV (4-7 нм [44; 119]) примерно в 2-3 раза.

Как и в чистом полимере, пространственный спектр медленной релаксации  $\Gamma_{s}(q)$  в смесях при мощности лазерного излучения P = 5% хорошо описывается зависимостью  $q^4$  (Рис. 27г), аналогично пространственному спектру  $\Gamma_s(q)$  в растворе чистого полимера. Однако, время медленной релаксации и коэффициент наклона A соответствующей прямой  $\Gamma_s(q^4) = A \cdot q^4$ становятся примерно в два раза больше в смеси, чем в чистом полимере. Данные факты свидетельствуют о том, что динамика полимера при TNF добавлении становится медленнее. Это находится В соответствие с данными, полученными в разделе 4.2.2. на основе анализа АКФ с помощью программного пакета CONTIN, где было установлено, что при добавлении акцептора в спектре времен релаксации начинают преобладать моды, соответствующие более медленным временам, чем в чистом полимере. Следует заметить, что при аппроксимации АКФ с помощью функции КВВ динамика

заведомо разделена на два типа: быструю и медленную, одна из которых обязательно диффузионная. Поэтому с помощью аппроксимации АКΦ функцией KBB получается некоторое усредненное время релаксации, тогда как аппроксимация с помощью программного пакета CONTIN позволяет анализировать вклад различных времен релаксации. Поэтому для анализа динамики полуразбавленного флуктуации В растворе полимера, где присутствуют не два выделенных процесса быстрой и медленной релаксации, a многообразие движений перепутанных цепей, аппроксимация АКФ с помощью программного пакета CONTIN дает более полную информацию о временах релаксации в системе. Однако метод CONTIN не позволяет проанализировать угловую зависимость для времен релаксации, поскольку ширина отдельных мод по величине сравнима со средним значением времени для моды (Рис. 25б), и при изменении угла форма моды изменяется (см. раздел 1.3). Поэтому, для полного описания времен и типов релаксации в системе полезно независимое использование двух описанных методов аппроксимации (функции КВВ и метода CONTIN) и дальнейший сравнительный анализ результатов, полученных этими двумя разными методами.

#### 4.4. Сопоставление данных ДРС и спектроскопии поглощения

На основании данных ДРС было показано, что образование КПЗ при  $x > x_n$  в полуразбавленном растворе СП приводит к формированию кластеров полимерных цепей, а в разбавленном растворе СП – к образованию агрегатов полимерных клубков. В работе [14] было отмечено, что при добавлении TNF к раствору MEH-PPV при  $x > x_n$  в КПЗ могут вовлекаться от двух и более звеньев полимера на одну молекулу TNF, причем часть этих звеньев

может принадлежать одному сопряженному фрагменту, а остальная часть звеньев – другому. Отметим, что аналогичная ситуация наблюдается и в пленке [14]. Несколько звеньев одного сегмента вовлекаются в КПЗ, благодаря наличию делокализованных  $\pi$ -электронов на сегменте, электронная плотность которых переходит на одну молекулу TNF. Число вовлекаемых в КПЗ звеньев с каждого из двух сегментов зависит от их длин и от их взаимной ориентации. Таким образом, образование КПЗ типа MEH-PPV–TNF–MEH-PPV сопровождается связыванием двух сопряженных сегментов, при этом молекулы акцептора выступают в роли полимерных сшивок. Данный процесс приводит к конформационным изменениям полимерных цепей, о чем также свидетельствуют данные спектроскопии КР.

Молекулы MEH-PPV в растворе формируют клубки таким образом, что сегмент длиной в 5 звеньев может быть изогнут приблизительно на 35° [138]. При небольших мольных долях акцептора  $x < x_n$  вероятность образования КПЗ и связывания двух сопряженных фрагментов в такой системе невысока, сопряженные сегменты полимера «перепутаны» и ориентированы по отношению друг к другу произвольным образом, так что молекуле акцептора сложно встроиться между ними, и вовлечь их в КПЗ. Однако, те немногие полимерные сегменты (Рис. 26б), которые вовлекаются в КПЗ при  $x < x_n$  начинают распрямляться, о чем свидетельствуют данные спектроскопии КР (разд.3.2.). Это может приводить к движений перепутанных цепей ограничению возможных В полуразбавленном растворе И формированию нестабильных растворе MEH-PPV. агрегатов В разбавленном Постепенное цепей выпрямление полимерных увеличивает вероятность образования КПЗ между различными сопряженными сегментами, поскольку молекулам TNF значительно проще встроиться между спрямленными полимерными цепями, чем между изогнутыми. Таким

образом, чем больше КПЗ образовалось, тем больше вероятность образования КПЗ при дальнейшем увеличении х. Пороговая КПЗ, вызывающих планаризацию концентрация сопряженных сегментов, необходимая для того, чтобы молекулы TNF стали эффективно встраиваться между полимерными цепями, наблюдается при  $x = x_n$ . При дальнейшем росте x, по данным спектроскопии поглощения и КР, происходит резкое увеличение концентрации КПЗ, вызванное включением положительной обратной связи. Небольшое количество КПЗ, формирующихся при  $x < x_n$ , не вызывающих значительных изменений спектров поглощения и КР, вызывают накопление «напряжений» полимерных цепей в растворе и при достаточной доле отдельных КПЗ в системе начинается процесс комплексообразования эффективного соответствующих И конформационных изменений полимерной системы. Данный процесс приводит к формированию областей с повышенной концентрацией КПЗ – кластеров планаризованных цепей в полуразбавленном растворе и агрегатов полимерных клубков в разбавленном растворе **МЕН-РР** (Рис. 26).

Напомним, пленках MEH-PPV:TNF что В В спектрах КР наблюдается поглощения И не пороговых особенностей. Эффективное формирование КПЗ в пленке при всех значениях х происходит благодаря плотной упаковке полимерных сегментов и возможности для любых х вовлечь в КПЗ многие сегменты. Можно ожидать, ЧТО изменения структуры при образовании КПЗ. происходящие в растворе при  $x > x_n$ , передаются в сделанную из этого раствора пленку. Таким образом, возможно в растворе при x > xформируется "предпленочная" фаза, которая уже обладает  $x_n$ некоторой упорядоченностью, характерной для пленки.

## 4.5. Основные результаты и выводы Главы 4

- 1. Определён гидродинамический радиус макромолекул МЕН-РРV ( $M_w$ =420 000 г/моль) в разбавленном растворе (C < 1.5 г/л) в хлорбензоле  $R_{20}$ =35±5нм. Показано, что в полуразбавленном растворе МЕН-РРV (C > 1.5 г/л) в хлорбензоле динамика перепутанных сопряженных цепей может быть разделена на быструю диффузионную динамику внутри блобов размером  $\xi$ =14.4±0.7нм и медленную субдиффузионную ( $\beta$ <1, в частности  $\beta \approx 0.55$  при углах рассеяния > 90°) динамику, характеризуемую зависимостью обратного времени релаксации от волнового вектора  $\Gamma_s(q) \propto Aq^4$  с A=(1.0±0.1)10<sup>-19</sup> см<sup>4</sup>/с.
- В донорно-акцепторных смесях полупроводникового полимера MEH-PPV с органическим акцептором TNF обнаружено четыре качественно различных типа динамики молекул в зависимости от концентраций полимера и акцептора.
- 3. В разбавленном растворе МЕН-РРV при концентрации TNF ниже 0.8 г/л, формирование КПЗ между сопряженными сегментами разных полимерных клубков приводит к образованию агрегатов с гидродинамическим радиусом ≈ 300 нм. Агрегаты нестабильны и распадаются через несколько дней, что можно объяснить тем, что мольная доля акцептора в смеси ниже пороговой, концентрация КПЗ мала и, соответственно, количество сшивок в агрегатах мало.
- 4. В разбавленном растворе МЕН-РРV при концентрации TNF выше 0.8 г/л, формирование КПЗ между сопряженными сегментами разных полимерных клубков приводит к образованию агрегатов с гидродинамическим радиусом ≈ 100 нм. Агрегаты стабильны, поскольку при мольной доле
акцептора выше пороговой концентрация КПЗ велика и, соответственно, количество сшивок между сопряженными сегментами исходно изолированных макромолекул велико.

- 5. В полуразбавленном растворе полупроводникового полимера МЕН-РРV при концентрации акцептора ниже 0.8 г/л, формирование КПЗ между сопряженными сегментами приводит к ограничению их флуктуационных движений и преобладанию мелкомасштабных корреляций на характерных масштабах ≈100 нм.
- 6. В полуразбавленном растворе MEH-PPV при концентрации акцептора TNF выше 0.8 г/л, формирование КПЗ между приводит сопряженными сегментами К доминированию крупномасштабных корреляций на характерных пространственных масштабах  $\approx$  5 мкм, что может быть объяснено формированием кластеров планаризованных сопряженных сегментов.
- Различия динамики в полуразбавленном растворе смеси MEH-PPV:TNF при разных концентрациях акцептора объяснены включением положительной обратной связи (см. Гл.3) при концентрации акцептора в смеси выше ≈ 0.8 г/л.
- 8. Динамика в полуразбавленном растворе донорно-акцепторной смеси MEH-PPV:TNF может быть описана в рамках функции Кольрауша-Вильямса-Ватта и, также как и в чистом растворе полимера, может быть разделена на быструю диффузионную динамику блобов размером  $\xi$ =13.7±0.6нм и медленную субдиффузионную ( $\beta$ <1, в частности  $\beta \approx 0.55$  при углах рассеяния > 90°) динамику, характеризуемую зависимостью обратного времени релаксации от волнового вектора  $\Gamma_s(q) \propto Aq^4$  с A=(8.0±0.3)×10<sup>-20</sup> см<sup>4</sup>/с.

# Глава 5. Гипердиффузионная динамика в растворах композиций MEH-PPV:TNF и фуллерена C<sub>60</sub>

В данной главе будут проанализированы данные ДРС для растворов, заметно поглощающих лазерное излучение на длине возбуждения ДРС. волны Данные приведены для мощности лазерного излучения P = 100%. В Гл.4 было отмечено, что форма АКФ поглощающих ДАК зависит от мощности лазера. Поэтому в предыдущей главе для того, чтобы изучать динамику полимерных молекул в растворе, мощность лазерного излучения уменьшалась до тех пор, пока форма АКФ переставала от нее зависеть. В этой главе будут исследованы причины зависимости АКФ от мощности в поглощающих растворах. Для этого будут использованы данные ДРС для смесей MEH-PPV:TNF при мольных долях акцептора в смеси выше пороговой (см. Главу 3), и будет проводиться ИХ сопоставление с данными ДРС для чистого полимера, в котором поглощение на длине волны возбуждения ДРС (633 нм) в 30 раз меньше, чем в указанных ДАК (Табл. 2). Также для установления причин зависимости АКФ от мощности лазерного излучения будет использован раствор фуллерена С<sub>60</sub>.

### 5.1. Растворы композиций MEH-PPV:TNF

На Рис. 28а представлены данные ДРС для полуразбавленных растворов чистого полимера ( $C_0=4$  г/л) и для смеси МЕН-РРV :TNF=1:0.15 при мощности лазерного излучения P=100%. Отметим, что данные АКФ были приведены ранее в Гл.4 (Рис. 25) в двойном логарифмическом масштабе, здесь они представлены в полулогарифмическом масштабе, поскольку внимание в данной главе сфокусировано на изучении АКФ заметно поглощающей смеси

при высоких лазерных мощностях. Результат обработки с помощью программного пакета CONTIN для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 также приведен на вставке Рис. 28а. Однако, в данном случае ошибка аппроксимации CONTIN достигала 40%, поэтому приведенные АКФ будут проанализированы в рамках аппроксимации функцией КВВ [89; 92]. Соответствующие аппроксимирующие кривые КВВ (ф-ла (27)) представлены на Рис. 28а. Подробный анализ результатов аппроксимации КВВ для чистого МЕН-РРУ был проведен в разделе 4.3. Было показано, что в чистом полуразбавленном растворе наблюдается субдиффузионная динамика. Быстрая релаксация соответствует диффузионным кооперативным флуктуациям внутри блобов,

(a)

(б)



Рис. 28. (а) АКФ для чистого полимера (незакрашенные квадраты) и для смеси (закрашенные квадраты), измеренные при значениях волнового вектора *q*=0.005 нм<sup>-1</sup> (*θ*=20°) и лазерной мощности *P*=100%. Сплошные кривые представляют собой аппроксимации с помощью функции КВВ с параметрами *β* = 0.96 для чистого МЕН-РРV и *β* = 2 для смеси. На вставке представлено распределение по временам релаксации для смеси, полученное с помощью программного пакета CONTIN. (б) АКФ для смеси МЕН-РРV:TNF=1:0.45, измеренные при различных лазерных мощностях и при значении волнового вектора *q*=0.0075 нм<sup>-1</sup> (*θ*=30°). На вставке приведены АКФ чистого полимера, измеренные при различных лазерных мощностях и при *q*=0.022 нм<sup>-1</sup> (*θ*=90°). Сплошные кривые –

аппроксимации АКФ с помощью функции КВВ.

(a)





Рис. 29. Пространственные спектры обратного времени медленной релаксации (Γ<sub>s</sub>) и параметра вытянутости β для смесей MEH-PPV:TNF для разных лазерных мощностей.
 Обратное время медленной релаксации Γ<sub>s</sub> в зависимости от волнового вектора q для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 (а) и для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.2 (б). Сплошные прямые представляют собой аппроксимации Γ<sub>s</sub>(q)=Vq со скоростями V, указанными на графиках.

На левой вставке представлены данные для мощности лазера P = 9% вместе с их аппроксимацией  $\Gamma_s(q) = Vq$  (скорость V указана на графике) и для мощностей лазера P = 5%и 1.5% вместе с аппроксимациями функциями  $\Gamma_s = Aq^4$  с параметрами  $A = 8^{\times}10^{-20}$  and  $4^{\times}10^{-20}$ 

см<sup>4</sup>/с, соответственно. На правой вставке представлены зависимости  $\Gamma_s$  от  $q^4$  для мощностей лазера P = 5% и 1.5% вместе с их аппроксимациями линейными функциями. Параметр  $\beta$  в зависимости от q для смеси MEH-PPV :TNF=1:0.45 (в) и для смеси MEH-

**PPV:TNF=1:0.5** (Γ).

 $\Gamma_s(q) \propto q^4$ , что приписано а медленная описывается законом взаимосвязанным движениям перепутанных цепей полупроводникового полимера. Форма АКФ чистого полимера значительно изменяется при добавлении акцептора: как видно на Рис. 28а, АКФ в смеси спадает к нулю быстрее, чем АКФ в чистом быть высокой может с точностью (≈ 3%) полимере И функцией KBB (27),аппроксимирована содержащей сжатую экспоненциальную функцию ( $\beta > 1$ ). Спектр времен релаксации для смеси, полученный с помощью CONTIN, содержит две релаксационные моды: быструю  $(1/\Gamma_{f})$ , и медленную  $(1/\Gamma_{s})$ . Параметры релаксационных мод ( $\Gamma_f$ ,  $\Gamma_s$ ), полученные с помощью CONTIN и функции КВВ, совпадают в программного пакета пределах ошибки.

На Рис. 28б показаны АКФ для смеси, измеренные при разных лазерных мощностях, и их аппроксимации функцией КВВ. Важно, что АКФ для чистого полимера не зависит от мощности лазерного излучения (вставка Рис. 28б), в отличие от АКФ смеси. Вначале будут обсуждены данные для P = 100%, а результаты, полученные для P < 100%, будут представлены в конце данного раздела.

На Рис. 29 приведены пространственные спектры обратных времен медленной релаксации  $\Gamma_s(q)$  и параметра медленной моды  $\beta(q)$  для смесей MEH-PPV:TNF с разной мольной долей акцептора в смеси x=0.15 и 0.2. Пространственные спектры обратных времен быстрой релаксации  $\Gamma_f(q)$  для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 были приведены для разных лазерных мощностей на вставке Рис. 27г. Результаты для быстрой релаксации для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.2 полностью аналогичны. Было показано (раздел 4.3.), что быстрая релаксация в смеси не зависит от мощности лазерного излучения, не меняется при добавлении акцептора, и, также как и в чистом полимере, приписана кооперативным флуктуациям внутри блобов.

Пространственные спектры обратных времен медленной релаксации  $\Gamma_s$  (q) в смесях хорошо аппроксимируются линейной функцией от q ( $\alpha=1$ ,  $\Gamma_s=Vq$ ) при q<0.023 нм<sup>-1</sup> (Рис. 29а и б), что является свидетельством наличия в смеси баллистического движения рассеивателей со средними скоростями V=19 и 29 мкм/с для МЕН-PPV:TNF=1:0.15 и MEH-PPV:TNF =1:0.2, соответственно. Видно, что с увеличением мольной доли акцептора скорость баллистического движения также растет. Можно полагать, что данное отличие соответствует разному поглощению в смеси на длине волны q > 0.023 HM<sup>-1</sup> 2). возбуждения ДРС (633 HM) (Табл. При пространственный спектр  $\Gamma_s$  отклоняется вверх от линейной функции. Это может быть свидетельством того, что при больших проявляется движений, векторах рассеяния вклад которые характеризуются  $\alpha > 1$ .

Медленная динамика в чистом полимере ( $\Gamma_{s\infty} q^4$  см. Рис. 27в) и в донорно-акцепторной смеси ( $\Gamma_{s\infty} q$ ) при P=100% проявляется поразному: в растворе МЕН-РРV медленная релаксация приписывается дальним корреляциям взаимосвязанных движений перепутанных  $\pi$ сопряженных смесей, тогда как в смеси медленное движение оказывается баллистическим. Баллистическое движением отличается от обычного диффузионного движения [93; 97; 98]: смещение рассеивателей при баллистическом движении растет линейно со временем *t*, тогда как при диффузии оно растет как  $t^{1/2}$ . Баллистическое движение в экспериментах по динамическому рассеянию света ранее наблюдалось в ряде систем [93; 98; 99; 100; 101; 102; 103]. Также, во всех этих системах линейная зависимость  $\Gamma(q)$  сопровождалась АКФ, описываемой сжатой экспоненциальной функцией с параметром  $\beta$  в диапазоне 1.3–2 [93; 98; 103; 104; 106].

Полностью аналогичная ситуация наблюдается и в донорноакцепторных смесях MEH-PPV:TNF. На Рис. 29в и г представлены значения  $\beta$  в зависимости от *q* для смесей MEH-PPV:TNF=1:0.15 и MEH-PPV:TNF=1:0.2, соответственно. При наименьшем значении q= 0.005 нм<sup>-1</sup> (угол рассеяния  $\theta = 20^{\circ}$ ), медленная динамика характеризуется гауссовской АКФ, т.е.  $\beta=2$ . С ростом q значения  $\beta$ монотонно уменьшаются от 2 до значений, меньших единицы ( $\approx 0.6$ ). Значения  $\beta$  становятся меньше единицы при q < 0.023 нм<sup>-1</sup> и при дальнейшем росте q уменьшаются до  $\approx 0.6$ , что свидетельствует о переходе к субдиффузии. При больших углах рассеяния  $\theta$  (малые пространственные масштабы) численные значения  $\beta$  совпадают в пределах ошибки для чистого полимера и для смеси. Также, при больших углах  $\Gamma(q)$  отклоняется от линейной зависимости в сторону меньших времен релаксации. Можно предположить, что АКФ рассеяния в смесях отражает вклад двух типов динамики: субдиффузионной ( $\beta < 1$ ,  $\alpha > 2$ ) [105], характерной для раствора полимера, и гипердиффузионной ( $\beta > 1$ ,  $\alpha < 2$ ) [105], чистого проявляющейся в донорно-акцепторной смеси. При малых векторах  $(q < 0.023 \text{ нм}^{-1})$  доминирующей оказывается рассеяния q гипердиффузионная динамика ( $\beta > 1$  и  $\alpha = 1$ ), тогда как при больших  $(q > 0.023 \text{ нм}^{-1})$  начинает проявляться векторах рассеяния q субдиффузионная динамика ( $\beta < 1$  и  $\alpha > 1$ ).

В отличие от раствора чистого полимера, форма АКФ в смесях зависит от мощности лазера (Рис. 27б). На Рис. 29а-г представлены параметры медленной динамики в ДАК для разных лазерных мощностей. Скорости баллистического движения уменьшаются с уменьшением лазерной мощности. При значениях лазерной мощности 5% и 1.5%, зависимость  $\Gamma_s$  от q перестает быть линейной, и аппроксимация данных функцией  $\Gamma_s(q) \propto Aq^{\alpha}$  дает  $\alpha \approx 4$ , что в точности совпадает с результатом для чистого полимера (Рис.

27). При таких низких мощностях пространственный спектр параметра  $\beta$  в смесях также становится похож на аналогичный для чистого полимера: при любых q значения  $\beta < 1$  и при увеличении q спадают до величины  $\approx 0.6$ . Таким образом, для любых углов рассеяния при низких лазерных мощностях, так же как и при больших углах рассеяния для P=100%, медленная динамика в смеси становится аналогичной медленной динамике в чистом полимере. Отличия медленной молекулярной динамики в смеси и в чистом полимере обсуждались в разделе 4.3.

Важно, что при P=100% вклад быстрой релаксации в смесях на порядок величины меньше, чем вклад медленной релаксации (A=0.1 в ф-ле (27)), тогда как в чистом полимере их вклады сравнимы по величине (A=0.4). Медленный канал релаксации в смесях при P=100% оказывается преобладающим, тогда как при уменьшении Pвклад быстрой релаксации растет, и при низких мощностях (P=5% и 1.5%) вклады быстрой и медленной релаксации оказываются сравнимы по величине (A=0.4), что аналогично результатам чистого полимера.

### 5.2. Раствор фуллерена С<sub>60</sub>

На Рис. 30а представлены АКФ для раствора фуллерена  $C_{60}$ , измеренные при разных лазерных мощностях, и их аппроксимации функцией КВВ (27). На вставке Рис. 30а показаны распределения по размерам, рассчитанные с помощью программного пакета CONTIN. Можно видеть, что спектр, полученный с помощью программного пакета CONTIN, содержит только одну узкую моду при *P*=100%. Однако, ошибка данного метода для *P*=100%, также как и для ДАК, достигала ~ 40%. Поэтому была использована аппроксимация АКФ

с помощью функции КВВ. Было получено, что амплитуда быстрой релаксации в (27)  $A \approx 10^{-4}$ , что указывает на единственный тип релаксации в растворе. Данный факт согласуется с наличием единственной моды в спектре CONTIN.

На Рис. 30б и в представлены пространственные спектры величин характеризующих медленную релаксацию ( $\beta$  и  $\Gamma_s$ ) для различных лазерных мощностей. При малых q (q < 0.023 нм<sup>-1</sup>) и  $P \ge$ 5%, динамика в С<sub>60</sub> очень похожа на динамику полимера в смеси МЕН-РРV:TNF=1:0.15. Во-первых, величина  $\Gamma_s$  линейно зависит от q, что свидетельствует о баллистическом движении. Во-вторых, значение параметра  $\beta$ , как и в полимерной смеси, достигает двух при наименьшем q. В-третьих, при уменьшении мощности лазерного излучения скорость баллистического движения и значения параметра  $\beta$  уменьшаются (Рис. 30б и в), как и в полимерной смеси. Однако, присутствует ряд отличий динамики флуктуации в полимерной смеси и в растворе фуллерена. Во-первых, при больших q (q > 0.023) нм<sup>-1</sup>) зависимость  $\Gamma_s(q)$  в C<sub>60</sub> отклоняется в сторону меньших  $\Gamma_s$ , в отличие от больших Г<sub>s</sub> для полимерной смеси. Во-вторых, в C<sub>60</sub> значение  $\beta$  остается большим или равным единицы при любых значениях q и P. В-третьих, при наименьшей лазерной мощности зависимость  $\Gamma_s(q)$  в C<sub>60</sub> хорошо аппроксимируется квадратичной функцией  $\Gamma_s(q) = Dq^2$  (правая вставка, Рис. 30в), а значения параметра  $\beta$  оказываются равными 1 и не зависящими от q. Данные особенности свидетельствуют о переходе от гипердиффузионной к обычной диффузионной динамике при уменьшении лазерной С **MEH-PPV:TNF** мощности. другой стороны, смеси В гипердиффузионная динамика переходит в субдиффузионную при уменьшении мощности. Пространственный спектр для С<sub>60</sub> проявляет квадратичную зависимость  $\Gamma_s = Dq^2$  с коэффициентом диффузии D =



Рис. 30. Данные ДРС для С<sub>60</sub>. (а) АКФ, измеренные при q=0.005 нм<sup>-1</sup> и при разных лазерных мощностях. Сплошные кривые представляют собой аппроксимации с помощью функции КВВ. На вставках представлены распределения по корреляционным длинам  $\xi$  и по гидродинамическим радиусам  $R_{zo}$ , полученные с помощью программного пакета CONTIN, для P=100% и 1.5%, соответственно. Параметры  $\beta$  (б) и  $\Gamma_s$  (в) в зависимости от волнового вектора q. Сплошные прямые представляют собой линейные аппроксимации  $\Gamma_s(q)=Vq$  со скоростями V, указанными на графиках. На левой вставке представлены данные для P = 9% и 5% вместе с их линейными аппроксимациями  $\Gamma_s(q)=Vq$  (скорости Vуказаны на графике) и для P = 1.5% вместе с аппроксимацией функцией  $\Gamma_s(q)=Dq^2$ . На правой вставке представлена зависимость обратного времени медленной релаксации  $\Gamma_s$  от  $q^2$  для мощности лазера P = 1.5% вместе с аппроксимацией линейной функцией  $\Gamma_s(q^2)=Dq^2$ , коэффициент диффузии D указан на графике. (г) АКФ, измеренные при q=0.005 нм<sup>-1</sup> и при P=100% для  $C_{60}$  и для смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15, приведенные в координатах ln  $I(t^2)$ 

вместе с их аппроксимациями линейными функциями.

 $(0.98\pm0.04)$  × 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/c, что соответствует среднему гидродинамическому радиусу диффундирующих частиц 240±14 нм в соответствии с формулой Стокса–Эйнштейна (18). При наименьшем значении Р (1.5%) распределение по размерам, полученное с помощью программного пакета CONTIN, содержит только одну широкую моду, максимум которой соответствует гидродинамическому радиусу  $\approx 430$  нм (вставка Рис. 30a) с шириной на полувысоте около 1000 нм, что свидетельствует о сильной полидисперсности в растворе фуллерена. Данная мода может быть приписана к рассеянию на флуктуациях концентрации агрегатов фуллерена [139; 140; 141] и, возможно, каким-либо углеродным примесям с гидродинамическими радиусами в диапазоне 200–1200 Эти большие частицы дают значительный вклад в сигнал HM. рассеяния ДРС даже при их малой концентрации, поскольку интенсивность рассеянного сигнала пропорциональна третьей степени размера рассеивателей [39]. Диаметр молекулы фуллерена составляет 0.7 нм; поэтому, регистрация сигнала рассеяния на флуктуациях концентрации отдельных молекул фуллерена возможна, только если раствор фуллерена будет монодисперсным, в противном случае выделить сигнал, приписываемый отдельным молекулам фуллерена, невозможно на фоне сигнала рассеяния, вызванного крупными частицами. Данный факт объясняет отсутствие быстрой моды при аппроксимации АКФ с помощью функции КВВ ( $A \approx 10^{-4}$  в ф-ле (27)), которая могла бы быть приписана диффузионной релаксации отдельных молекул фуллерена.

Можно заключить, что с уменьшением лазерной мощности проявляется собственная динамика молекул вещества: крупномасштабные флуктуации перепутанных π-сопряженных цепей в полимерной смеси и диффузионная релаксация агрегатов фуллерена в растворе C<sub>60.</sub>

#### 5.3. Лазерно-индуцированная конвекция

Медленная релаксация в образцах полимера и фуллерена очень похожа: в обоих растворах наблюдается гипердиффузионная динамика, сопровождаемая баллистическим движением. Важно, что гипердиффузия проявляется в растворах с принципиально различной структурой молекул: перепутанные цепи сопряженного полимера и агрегаты фуллерена.

Скорость баллистического движения V зависит от мощности лазерного излучения Р: она уменьшается при уменьшении Р и в растворе полимерной смеси, и в растворе фуллерена. На Рис. 31 показан рост скорости баллистического движения с ростом Р для образцов с разным поглощением на длине волны возбуждения ДРС (633 нм): С<sub>60</sub> и смесей MEH-PPV:TNF с разным содержанием акцептора. На основании представленных зависимостей естественно предположить, что баллистическое движение, прежде всего, вызвано воздействием на образец лазерного излучения, а именно, поглощением образцов на длине волны возбуждения ДРС. Поглощение всех образцов и соответствующие баллистические скорости приведены в Табл. 2. Поглощение в чистом полимере на длине волны 633 нм более чем в 30 раз меньше, чем в других образцах, поэтому в чистом полимере баллистического движения не наблюдается. Как следует из Табл. 2, чем выше поглощение в образце, тем выше скорость баллистического движения. Можно ожидать, что поглощение в образце приводит локальному нагреву, что в свою очередь вызывает конвекционный поток. Лазерное флуктуациях излучение рассеивается на концентрации, обусловленных конвекцией. Можно полагать, что баллистическое движение является конвекционным, вызванным температурным



Рис. 31. Скорости баллистического движения в зависимости от лазерной мощности для смесей MEH-PPV:TNF и С<sub>60</sub>. Линии проведены для удобства представления.

градиентом, появляющимся в результате поглощения лазерного Тогда измеренные скорости баллистического движения пучка. являются скоростями конвекции. Чем ниже мощность лазерного излучения, тем меньше поглощаемая мощность, тем меньше температурный градиент, вызывающий конвекцию, и тем меньше соответствующая скорость конвекции. В гравитационном поле более нагретые области перемещаются вверх, где они остывают И направляются вниз, формируя конвективный замкнутый поток [49]. Только те компоненты конвекционной скорости, которые лежат в плоскости, определяемой волновыми векторами входного И рассеянного пучков, оказывают влияние на сигнал рассеяния (см. Рис. 10) [49]. Движущая сила конвекции, т.е. индуцированный лазерным излучением температурный градиент, будет подробно проанализирован следующем разделе 5.4. В на основании фазовую экспериментов, демонстрирующих самомодуляцию лазерного пучка в поглощающей среде.

	MEH-	MEH-PPV	MEH-PPV	C <sub>60</sub>
	PPV	:TNF=	:TNF =	
		1:0.15	1:0.2	
α (633 нм), см <sup>-1</sup>	(1.0±0.1)	0.30±0.02	0.40±0.03	0.50±0.02
	×10 <sup>-2</sup>			
V при <i>P</i> =100%, мкм/с	-	27±2	29±2	65±5
$\frac{\partial n}{\partial T} \frac{1}{\kappa} x 10^{-1}$ , см/Вт	-	1.1±0.1	-	1.7±0.1
$\Delta n (r)^{\times} 10^{-5}$	-	1.3±0.2	-	3.5±0.4
<i>ΔТ,</i> К	-	0.10±0.01	-	0.20±0.02

Табл. 2. Коэффициенты поглощения, соответствующие конвекционные (баллистические) скорости, соотношение (∂n/∂T)/к, локальное приращения показателя преломления Δn и температуры ΔT для различных образцов.

АКΦ Ha Рис. 30г показаны для С<sub>60</sub> и смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15, приведенные в координатах  $\ln I$  (t<sup>2</sup>). Видно, что эти зависимости являются прямыми, что подтверждает гауссову форму АКФ при q=0.005 нм<sup>-1</sup>. Как показано ниже, гауссова АКФ (т.е. гипердиффузия с  $\beta = 2$ ), наблюдаемая при малых векторах рассеяния (а значит, на больших пространственных масштабах) и в полимерной в растворе фуллерена, смеси, и появляющаяся вместе С баллистическим движением, также является следствием наличия конвекции в образце.

Ранее было показано [111; 112; 113], что АКФ, связанные с детерминированным движением, сопровождаемым случайными типами движений (например, диффузия в сдвиговом потоке), при линейном градиенте скоростей рассеивателей в потоке и ненулевой проекции градиента на направление волнового вектора могут соответствовать фурье-образу пространственного профиля интенсивности лазерного пучка [116]. В наших экспериментах

лазерный пучок имеет гауссов профиль. Поскольку в экспериментах наблюдается гауссова АКФ, можно предположить, что профиль скоростей конвекции в рассеивающем объеме аналогичен профилю скоростей в линейном сдвиговом потоке. Данный вывод находится в соответствии с результатами ДРС по изучению конвекции в поглощающих растворах коллоидных частиц [49]. В соответствии с моделью, представленной в работе [112], разница максимальной и в потоке соответствует минимальной скоростей измеряемым баллистическим скоростям. Известно [112; 116], что величина проекции градиента скоростей на направление волнового вектора обратно пропорциональна продолжительности АКФ и может быть оценена, как отношение баллистической скорости (~ 5-60 мкм/с) к диаметру лазерного пучка (150 мкм) и в нашем случае лежит в диапазоне 0.02–1 с<sup>-1</sup>.

#### 5.4. Тепловая фазовая самомодуляция

В соответствии с описанным выше, конвекция, появляющаяся в результате локального нагрева жидкого образца, является основной гипердиффузионной наблюдаемой причиной динамики, В экспериментах ДРС. В данном разделе на основе экспериментов по фазовой самомодуляции – наблюдении профиля лазерного пучка, прошедшего через поглощающий образец, в дальней зоне, - будут подробно проанализированы условия, приводящие к конвекции. Из измерений расходимости лазерного пучка в дальней зоне можно оценить приращение локальное температуры, вызывающее конвекцию.

Наблюдалось, что в дальней зоне лазерного пучка, прошедшего через поглощающие растворы полимерной смеси или фуллерена, появляются концентрические кольца. Данное явление

хорошо известно, как эффект тепловой линзы, появляющейся в поглощающей среде в результате эффекта фазовой самомодуляции [142]. Зависимость показателя преломления ОТ температуры вследствие поглощения пучка, имеющего гауссов профиль интенсивности, приводит к неравномерному фазовому сдвигу внутри апертуры пучка, что в свою очередь вызывает появление ряда концентрических колец [49]. Температурный градиент вызывает конвекционное движение рассеивателей из более нагретых областей в менее нагретые [49; 50]. Вид лазерного пучка в дальней зоне, прошедшего через растворы полимерной смеси или фуллерена, представлен на Рис. 32, из которого видно, что пучок в дальней зоне меняется co временем: непосредственно после прохождения поглощающий лазерного излучения через раствор пучок симметричен, время наблюдаемые а через некоторое интерференционные кольца в верхней части апертуры пучка расплываются (Рис. 32г и е) или совсем пропадают (Рис. 32б). Явление изменения во времени формы концентрических колец наблюдалось и ранее [49; 143; 144]. Данный факт непосредственно свидетельствует о присутствии в образцах конвективного движения [143]: Земли области В гравитационном поле нагретые выталкиваются наверх, и температурный градиент сверху пучка становится более плавным, чем снизу или сбоку [49]. Поэтому конвективный направленный поток, вверх, нарушает интерференционную картину в верхней половине апертуры пучка. Поднимаясь наверх, нагретые области охлаждаются и возвращаются обратно со стороны нижней половины апертуры пучка, образуя конвективный поток (см. Рис. 10) [49]. Поэтому с нижней стороны апертуры пучка температурный градиент оказывается более резким, и интерференционная картина остается четкой. Время установления стационарной несимметричной картины является временем

установления стационарного градиента температур. В наших экспериментах оно составляло ≈ 1с. В соответствии с формулой [143]:

$$\tau_p = \frac{a_2^2 \rho c_p}{8\kappa},\tag{36}$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности раствора,  $\rho$  – плотность раствора,  $c_p$  – теплоемкость при постоянном давлении, время установления равновесия может быть оценено для наших образцов. В данной формуле будет использовано значения радиуса пучка  $a_2$ , применяемое в экспериментах по наблюдению концентрических колец, поскольку время  $\tau_p$  может быть измерено только из этих экспериментов. Поскольку концентрация вещества мала в наших растворах (< 0.5 %), для оценки времени можно использовать



Рис. 32. Фотографии лазерного пучка в дальней зоне, прошедшего через растворы фуллерена С<sub>60</sub> (а-г) и полимерной смеси MEH-PPV:TNF=1:0.45 (д-е). Фотографии (а), (в) и (д) соответствуют моменту включения лазерного пучка, тогда как фотографии (б), (г) и (е) соответствуют установившейся картине. Данные (в-е) были получены с использованием фокусирующей линзы, помещенной перед кюветой с образцом, а данные (а-б) без нее.

численные значения указанных величин для растворителя – хлорбензола. Пользуясь следующими значениями  $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-3}$  Вт/см·К,  $\rho$ =1.11 г/см<sup>3</sup>,  $c_p = 1.33$  кДж/(кг·К),  $a_2 = 800$  мкм, получено значение  $\tau \approx 0.8$ с, которое совпадает с наблюдаемым в эксперименте, что подтверждает проведенные выше рассуждения.

Из анализа дифракционной картины в дальней зоне можно оценить фокусное расстояние тепловой линзы, наведенной лазерным пучком [145; 146]:

где N – число интерференционных колец в дальней зоне,  $l_{\partial} = ka^2/2$  – дифракционная длина лазерного пучка. Из Рис. 32а и б видно, что  $N \approx 4$ ; используя значения  $a_2 = 800$  мкм и  $k \approx 10^{-2}$  нм<sup>-1</sup>, можно получить  $F_{\mu\pi} \approx 20$  см. Полученное значение фокусного расстояния в 15 раз меньше расстояния между образцом и экраном, поэтому профиль пучка на расстоянии  $\approx 3$ м от кюветы можно рассматривать как профиль лазерного пучка в дальней зоне. Также может быть оценено пороговое значение мощности P (мВт) для данного раствора, необходимое для наведения конвекции в поглощающем образце [143]:

$$P > 2.2 \frac{\nu \chi \kappa n_0}{g \beta a_1^3 \alpha} , \qquad (38)$$

где v – кинематическая вязкость раствора,  $\chi$  – коэффициент температуропроводности раствора,  $\beta$  – коэффициент теплового расширения, g – ускорение свободного падения,  $n_o$  – показатель преломления раствора. Все величины должны быть подставлены в (38) в системе СГС. В данной формуле будет использовано значения радиуса пучка  $a_1$ , применяемое в экспериментах ДРС, поскольку важно сравнить критическое значение мощности с полученными в разделах 5.1 и 5.2 значениями мощности, при которых вклад

конвекции становится пренебрежимо мал и начинает проявляться собственная динамика молекул вещества В растворе. Для полимерной смеси MEH-PPV:TNF=1:0.15 это происходит при мощности  $\leq 5\%$  (1 мВт) (Рис. 29в), а для фуллерена при  $P \leq 1.5\%$  (0.3) мВт); отметим, что для фуллерена при P = 5% (1 мВт) уже наблюдается конвекция (Рис. 30в). Поскольку в используемых растворах концентрация вещества мала (< 0.5%), для оценки мощности, также как И для оценки времени установления равновесного состояния, могут быть использованы параметры растворителя (хлорбензола). Используя численные значения  $v = 10^{-3}$ MΠa·c·cm<sup>3</sup>/Γ,  $\chi = 4.3 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/c,  $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-3}$  BT/cm·K,  $\beta = 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>,  $\alpha$  – cm. Табл. 2 для MEH-PPV:TNF и для  $C_{60}$ , g = 980 см/с<sup>2</sup>,  $n_o = 1.5$ , получены значения *P*>0.9 мВт и *P*>0.54 мВт для MEH-PPV:TNF и для C<sub>60</sub>, соответственно. Данные значения находятся в полном соответствии критических мощностей, co значениями полученных ИЗ экспериментов ДРС, что подтверждает конвекционную природу наблюдаемого баллистического движения.

Далее, основываясь на измерениях угла расходимости в зависимости от мощности лазерного излучения, оценим приращения температуры в растворе. Угол расходимости пучка  $\theta$  после прохождения через поглощающий образец зависит от поглощенной в образце мощности  $P_a=P(1-e^{-\alpha x})$  как [143]:

$$\theta = \theta_0 + \frac{\partial n}{\partial T} \frac{P_a}{\pi a_2 \kappa}, \qquad (39)$$

где  $\theta_0 \approx 0.6$  мрад – исходный угол расходимости лазерного пучка.

Поскольку лазерное излучение меняет показатель преломления среды, среда обладает нелинейностью. Показатель преломления в нелинейной среде задается как  $n(r)=n_0+n_2I(r)=n_0+\Delta n$ , где  $n_0$  – показатель преломления в отсутствии лазерного излучения, а  $n_2$  – нелинейный показатель преломления среды, I(r) – интенсивность



Рис. 33. Изменение угла расходимости лазерного пучка θ-θ<sub>0</sub> в зависимости от поглощенной мощности P<sub>a</sub> для MEH-PPV:TNF=1:0.45 (незакрашенные квадраты) и для фуллерена C<sub>60</sub> (закрашенные квадраты). Линии представляют собой аппроксимации в соответствии с ф-лой (39) с параметрами (∂n/∂T)(1/πa<sub>K</sub>) = 0.23±0.01 рад<sup>·</sup>Вт для полимерной смеси и

 $(\partial n/\partial T)(1/\pi a\kappa) = 0.26 \pm 0.03$  рад/для фуллерена.

лазерного излучения. Локальное приращение показателя преломления в радиальном направлении  $\Delta n$  может быть рассчитано [144]:

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{P_a}{4\pi l\kappa}, \qquad (40)$$

где *l* оптическая длина пути. На Рис. 33 представлены значения изменения расходимости  $\Delta \theta = \theta \cdot \theta_0 (P_a)$  для растворов MEH-PPV:TNF и фуллерена и их аппроксимации в соответствии с (39). Показатель преломления хлорбензола также был учтен при расчете  $\theta$ .  $(\partial n/\partial T)/\kappa$ Соответствующие величины  $\Delta n$ оцененные И С использованием следующих численных значений *a*<sub>2</sub>=0.8 мм, *l*=5 мм, приведены в Табл. 2. Величины  $\Delta n$  и  $(\partial n/\partial T)/\kappa$ , полученные для фуллерена близки к величинам, полученным для С<sub>60</sub> в толуоле ранее [144]. Значения  $\Delta n$  в полимерной смеси меньше, чем в растворе фуллерена, что находится в соответствии с ее более низким поглощением. Чем меньше поглощение, тем ниже температурный

градиент и меньше локальное изменения показателя преломления. Локальное изменение температуры *ДТ* можно оценить из соотношения:

$$\Delta T = \frac{\Delta n}{(\partial n / \partial T)(1/\kappa)} \cdot \frac{1}{\kappa}.$$
(41)

Поскольку в используемых растворах концентрация вещества мала (< 0.5 %), для оценки  $\Delta T$ , может быть использовано значение  $\kappa = 0.128$ Вт/м<sup>\*</sup>К (при 20°) для хлорбензола. Рассчитанные величины приведены в Табл. 2. Можно заключить, что нагревание на 0.1-0.2 К вызывает конвекционное движение со скоростями 5 – 60 мкм/с. Скорости конвекции были определены как скорости баллистического движения. В работе [49] авторы измеряли изменение температуры в разных точках поглощающих растворов непосредственно с использованием термопары и получили, что конвекционная скорость  $\approx 1$  мм/с вызвана изменением температуры на  $\approx 6$  К. Таким образом, соотношения  $V/\Delta T$ , полученные в данной работе (0.2 мм/(с·К)) и авторами работы [49] (≈0.17 мм/(с·К)), очень близки друг другу. В работе [147] были произведены оценки изменения температуры при лазерном нагреве различных органических растворителей. Отметим, что соотношения  $\alpha P/\Delta T$ , полученные в данной работе ( $\approx 10 \text{ MBt/(cm^{-1})}$ <sup>1</sup>·К)) и авторами работы [147] (≈10.7 мВт/(см<sup>-1</sup>·К)), также очень близки друг другу.

## 5.5.Гипердиффузионная динамика

Было обнаружено, что гипердиффузионная динамика, сопровождаемая баллистическим движением, в растворе фуллерена проявляется в большей степени по сравнению с раствором полимерной смеси. Во-первых, зависимость параметра  $\beta$  в полимерной смеси спадает к 1 быстрее, чем в растворе фуллерена

(Рис. 29в и Рис. 30б). Во-вторых, характерные конвекционные скорости в растворе фуллерена значительно выше, чем в полимерной смеси в широком диапазоне лазерных мощностей (Рис. 31). Втретьих, конвекция становится несущественной В растворе фуллерена при более низкой лазерной мощности (1.5%), чем в полимерной смеси (5%). Эти отличия могут быть отнесены, прежде всего, к различию в поглощении образцов (Табл. 2). Однако, хотя поглощение фуллерена в 1.5 раза выше, чем поглощение в полимерной смеси MEH-PPV:TNF=1:0.45, баллистические скорости отличаются в 2.5 раза. Поэтому кроме различия в поглощении, должны быть еще какие-либо причины, определяющие отличия гипердиффузионной динамики в образцах. Такой причиной может быть различная молекулярная структура образцов. Действительно, агрегаты фуллерена могут свободно диффундировать в растворе [139; 140; 141], тогда как сопряженные цепи полимера перепутаны так, что их флуктуации взаимосвязаны. Можно предположить, что конкуренция конвекции с собственной динамикой молекул в растворе приводит к упомянутым различиям: отдельные агрегаты фуллерена вовлекаются в конвекцию легче, чем перепутанные взаимосвязанные полимерные цепи. Поэтому гипердиффузионная динамика, сопровождаемая баллистическим движением, в растворе фуллерена выражена в большей степени.



Рис. 34. Геометрия векторов рассеяния и скорости баллистического движения.

Было обнаружено, что в обоих образцах зависимость  $\Gamma_s(q)$ , измеренная при больших лазерных мощностях (100% и 28%), при углах рассеяния  $\theta > 90^{\circ}$  отклоняется от линейной функции. Вклад от конвекционного движения, приводящего к линейной зависимости соответствующую АКФ пропорционален скалярному  $\Gamma_{s}(q),$ В  $\vec{q}\cdot\vec{V}$ , (Рис. 34) произведению И (20)). Поскольку вектор конвекционной скорости перпендикулярен волновому вектору входного лазерного излучения [49], чем больше угол рассеяния, тем меньше вклад конвекционного движения в сигнал ДРС: векторы  $\vec{q}$  и  $\vec{V}$ почти коллинеарны при малых  $\theta$ , близких к нулю, и перпендикулярны при  $\theta$  = 180° (Рис. 34). Поэтому, при больших углах рассеяния ( $\theta > 90^{\circ}$ ) вклад от конвекции в сигнал рассеяния становится мал, и собственные движения молекул в растворе начинают проявляться на фоне более слабого вклада конвекции, что и приводит к отклонению  $\Gamma_s(q)$  от линейной функции. Однако, данное отклонение различно в полимерной смеси и растворе фуллерена: зависимость  $\Gamma_s(q)$ , измеренная при больших лазерных мощностях (100% и 28%), отклоняется от линейной функции в сторону более быстрых времен релаксации в полимерной смеси (Рис. 29а), а в растворе фуллерена в сторону более медленных времен релаксации (Рис. 30в). Противоположное отклонение зависимости  $\Gamma_{s}(q)$  в полимерной смеси и растворе фуллерена можно объяснить различной собственной динамикой молекул. Медленная динамика перепутанных цепей, описываемая зависимостью  $\Gamma_s \propto q^4$  в чистом полимере (Рис. 27в), начинает проявляться в полимерной смеси при больших q (Рис. 29а и б). Отклонение в растворе фуллерена (Рис. 30в) сложнее приписать собственной динамике агрегатов, поскольку нет достаточной информации о структуре рассеивателей, среди которых кроме агрегатов фуллерена могут быть примеси. Более подробный анализ пространственного спектра  $\Gamma_s(q)$  при больших 131

векторах рассеяния в растворе фуллерена требует дополнительных исследований.

Ранее, при изучении методом ДРС поглощающих образцов [49; 50; 51] было показано, что конвекция приводит к осцилляциям в соответствующей АКФ, которые описаны на основе модели, предложенной в [49] (ф-ла (20)). Относительная амплитуда осцилляций составляла 15% [49] и 10% [50], тогда как полученные скорости были равны 1 мм/с [49] и 0.4 мм/с [50], соответственно. В настоящей работе были получены скорости конвекции в диапазоне 5-60 мкм/с, которые на порядок величины меньше скоростей, полученных ранее [49; 50] с использованием модели (20). Поскольку осцилляции в наших АКФ обнаружены не были, модель, предложенную в работах [49; 50; 51], нельзя применить к данным, полученным в нашей работе. В результате проведенного в данной работе исследования показано, что влияние конвекции на АКФ рассеяния может быть интерпретировано В терминах гипердиффузионной динамики, сопровождаемой баллистическим движением.

При уменьшении лазерной мощности Р до 5% (1 мВт) для смеси MEH-PPV:TNF и 1.5 % (0.3 мВт) для С<sub>60</sub> гипердиффузионная динамика перестает доминировать в поглощающих образцах, в то время как собственная динамика молекул растворенного вещества проявляется в обоих образцах, благодаря ослаблению лазерноиндуцированной конвекции. Таким образом, метод ДРС позволяет собственную динамику молекул исследовать растворенного вещества при таких мощностях лазерного излучения, при которых отсутствует лазерно-индуцированная конвекция. Указанные значения мощностей 1 мВт для смеси и 0.3 мВт для фуллерена, в 2 соответствии с коэффициентами поглощения Табл. ИЗ соответствуют значениям поглощенной мощности  $P_a^c \approx 0.2$  мВт для

смеси и  $P_a^{\phi} \approx 0.1$  мВт для фуллерена. Отличия рассчитанных значений  $P_a$  для смеси и для фуллерена связаны с разной структурой молекул двух растворов: чтобы вовлечь молекулы в конвекционный поток, раствору отдельных агрегатов молекул фуллерена требуется поглотить меньшую мощность, чем раствору перепутанных полимерных цепей.

В полимерной смеси при  $P_a < P_a^c$  динамика становится субдиффузионной, что аналогично динамике перепутанных сопряженных полимерных цепей в чистом полимере, где поглощение на 633 нм пренебрежимо мало (Табл. 2). Отличия динамики, наблюдаемые в смеси и в чистом полимере, обсуждались в разделе 4.3.

В растворе фуллерена при  $P_a < P_a^{\phi}$  динамика становится диффузионной, указывая на присутствие крупных частиц со средним гидродинамическим радиусом  $\approx 430$  нм.

## 5.6. Основные результаты и выводы Главы 5

- В растворах МЕН-PPV:TNF и С<sub>60</sub>, в которых поглощенная мощность на длине волны возбуждения ДРС P<sub>a</sub> > 0.2 и 0.1 мВт, соответственно, наблюдается гипердиффузионная динамика, сопровождаемая баллистическим движением.
- 2. Показано, что причиной гипердиффузионной динамики в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера MEH-PPV:TNF и в растворе фуллерена C<sub>60</sub> является лазерноиндуцированная конвекция в растворе. Конвекция проявляется в данных ДРС как баллистическое движение с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с в зависимости от поглощения образца лазерной мощности. Рассеяние флуктуациях И на концентрации, конвекцией. вызванных оказывается

доминирующим по сравнению с рассеянием, связанным с собственными молекулярными движениями растворенного вещества.

- Из зависимости от поглощенной мощности угла расходимости в дальней зоне пучка, прошедшего через поглощающую среду, было определено, что конвекция с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с может быть вызвана разностью температур 0.1 - 0.2 К.
- 4. Метод ДРС дает возможность исследовать собственную динамику молекул в растворе при малых лазерных мощностях (*P* < 0.3 мВт для фуллерена и *P* < 1 мВт для полимерной смеси): субдиффузионную для полимерной смеси МЕН-PPV:TNF (взаимосвязанные движения перепутанных цепей сопряженного полимера) и диффузионную (диффузия агрегатов С<sub>60</sub>) для фуллерена.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертации заключаются в следующем:

- (1) При исследовании методом лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света растворов донорно-акцепторных смесей MEH-PPV:TNF и фуллерена  $C_{60}$ , поглощающих лазерное излучение на длине волны возбуждения ДРС, наблюдается гипердиффузионная динамика рассеивателей, сопровождаемая их баллистическим движением, при таких лазерных мощностях, при которых в растворе развивается лазерно-индуцированная конвекция. Конвекция проявляется в данных ДРС как баллистическое движение с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с в зависимости от мощности лазерного излучения и коэффициента поглощения в растворе. Показано, что конвекция с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с связана с разностью температур 0.1—0.2 К в области фокуса лазерного пучка. При этом рассеяние света, связанное с конвекцией, оказывается доминирующим по сравнению с рассеянием, связанным с собственными молекулярными движениями В образце.
- (2) Метод лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света дает возможность исследовать собственную динамику молекул В растворах, поглощающих лазерное излучение на длине волны лазерного возбуждения, при такой мощности лазерного излучения, при которой лазерноиндуцированная конвекция в растворе не наблюдается, что показано на примере взаимосвязанных движений перепутанных цепей сопряженного полимера в смеси полуразбавленного раствора полимера MEH-PPV:TNF и диффузии агрегатов фуллерена С<sub>60</sub>.

- (3) Методом лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в разбавленном растворе смеси полимера МЕН-РРУ полупроводникового с органическим акцептором TNF при низкой концентрации акцептора (<0.8 г/л) обнаружены нестабильные агрегаты (время жизни — несколько дней) с гидродинамическим радиусом ≈300 нм, а при высокой концентрации акцептора (>0.8 г/л) – стабильные агрегаты с гидродинамическим радиусом  $\approx 100$  нм. В обоих случаях появление агрегатов объяснено формированием комплексов с переносом заряда MEH-PPV-TNF-MEH-PPV, действующих как сшивки между сопряженными сегментами исходно изолированных макромолекул. При низкой концентрации акцептора (<0.8 г/л), количество сшивок в агрегатах мало, что приводит к нестабильным агрегатам, тогда как при высокой концентрации акцептора (>0.8 г/л), количество сшивок в агрегатах велико, что обеспечивает стабильность агрегатов.
- (4) Методом корреляционной лазерной спектроскопии молекулярного рассеяния света в полуразбавленном растворе смеси полупроводникового полимера MEH-PPV с органическим акцептором TNF при концентрации акцептора ниже 0.8 г/л обнаружено ограничение флуктуационных движений перепутанных полимерных цепей по сравнению с раствором чистого полимера и преобладание мелкомасштабных корреляций (корреляционная длина ~100 нм). При высокой концентрации (>0.8)крупномасштабные акцептора г/л) корреляции (корреляционная длина  $\approx 5$  мкм) доминируют, что приписано формированию кластеров планаризованных сопряженных сегментов полимера. Изменения динамики макромолекул в обоих случаях объяснено формированием между перепутанными сопряженными сегментами полимера комплексов с переносом

заряда MEH-PPV–TNF–MEH-PPV, действующих как сшивки полимерных цепей. Различия в динамике объяснены включением положительной обратной связи (см. (2)) при концентрации акцептора в смеси выше ≈ 0.8 г/л.

- (5) Автокорреляционная функция интенсивности рассеяния в растворах чистого полимера MEH-PPV и смеси MEH-PPV:TNF описывается с помощью функции Кольрауша-Вильямса-Ватта. В обоих случаях быстрая релаксация приписана диффузионным движениям внутри блобов, а медленная субдиффузионной динамике перепутанных сопряженных цепей с параметром вытянутости функции КВВ  $\beta$ <1, в частности  $\beta$ ≈0.55 при углах рассеяния более 90°. Обратное время медленной релаксации характеризуется зависимостью от волнового вектора  $\Gamma_s(q) \propto Aq^4$  с A=(1.0±0.1)×10<sup>-19</sup> см<sup>4</sup>/с для чистого полимера и A=(8.0±0.3)×10<sup>-20</sup> см<sup>4</sup>/с для полимерной смеси.
- (6) В растворах смесей полупроводникового полимера МЕН-РРУ с органическим акцептором TNF наблюдается скачкообразное увеличение оптического поглощения полосы комплекса с переносом заряда, образованного между MEH-PPV и TNF, и скачкообразный сдвиг максимума полос ≈1585 см<sup>-1</sup> и ≈966 см<sup>-1</sup> спектра КР полимера при определенной концентрации акцептора (≈0.8 г/л) в смеси. Перечисленные пороговые особенности приписаны скачкообразному росту концентрации КПЗ В растворе смеси. Рассчитано значение коэффициента экстинкции КПЗ в растворе  $\varepsilon_{CTC}^{s} = (28 \pm 3) \cdot 10^{3} \text{ см}^{-1} \text{M}^{-1}$  на длине волны 633 нм и показано, что оно не зависит от концентрации компонент раствора. Продемонстрировано, что «константа ассоциации» КПЗ зависит от концентраций компонент раствора и, таким образом, является функцией ассоциации КПЗ. Получены

значения функции ассоциации КПЗ от 1.5 до 45 М<sup>-1</sup> в зависимости от концентраций полимера и акцептора в смеси.

(7) Пороговая зависимость концентрации КПЗ в растворе смеси полупроводникового полимера MEH-PPV и органического акцептора TNF от концентрации акцептора в смеси объяснена наличием положительной обратной связи: образование КПЗ приводит к планаризации полимерных цепей, что в свою очередь увеличивает вероятность образования следующего КПЗ рядом с уже образованным.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. Journal of Applied Physics.87 (2000) 4254-4263.
- [2]G. Wegmann, H. Giessen, A. Greiner, R.F. Mahrt, Laser Emission From a Solid Conjugated Polymer: gain Tunability, and Coherence. Physical Review B-Condensed Matter 57 (1998) R4218-R4221.
- [3] Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker, Inc, N -Y and Basel, 1998.
- [4]N. Stutzmann, R.H. Friend, H. Sirringhaus, Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors. Science 299 (2003) 1881-1884.
- [5]A.J. Heeger, Interview in Profile: Alan J. Heeger, Professor of Physics, University of California at Santa Barbara, and 2000 Nobel Laureate in Chemistry. Advanced Materials 14 (2002) 627.
- [6]J. Orenstein, Photoexcitations of conjugated polymers, in, Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker, New-York, 1986, pp. 1297-1335.
- [7]T. Drori, C.X. Sheng, A. Ndobe, S. Singh, J. Holt, Z.V. Vardeny, Below-gap excitation of pi-conjugated polymer-fullerene blends: Implications for bulk organic heterojunction solar cells. Physical Review Letters 101 (2008) 037401.
- [8]J.K. Lee, W.L. Ma, C.J. Brabec, J. Yuen, J.S. Moon, J.Y. Kim, K. Lee, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Processing Additives for Improved Efficiency From Bulk Heterojunction Solar Cells. Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 3619-3623.
- [9]G. Li, V. Shrotriya, J.S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends. Nature Materials 4 (2005) 864-868.
- [10]L.H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Gunes, G. Gobsch, N.S. Sariciftci, Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(Alkylthiophene): Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. Advanced Functional Materials 17 (2007) 1071-1078.
- [11]А.А. Бакулин, А.Н. Ходарев, Д.С. Мартьянов, С.Г. Елизаров, И.В. Головнин, Д.Ю. Паращук, С.А. Арнаутов, Е.М. Нечволодова, Комплексы с переносом заряда сопряженного полимера. Доклады Академии Наук 398 (2004) 774-776.
- [12]D.Y. Paraschuk, S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, A.N. Shchegolikhin, S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, Weak intermolecular charge transfer in the ground state of a  $\pi$ -conjugated polymer chain. JETP Letters 81 (2005) 467-470.
- [13]A.A. Bakulin, S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, D.S. Martyanov, I.V. Golovnin, D.Y. Paraschuk, M.M. Triebel, I.V. Tolstov, E.L. Frankevich, S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, Weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers for plastic solar cells. Synthetic Metals 147 (2004) 221-225.
- [14]V.V. Bruevich, T.S. Makhmutov, S.G. Elizarov, E.M. Nechvolodova, D.Y. Paraschuk, Raman spectroscopy of intermolecular charge transfer complex between a conjugated polymer and an organic acceptor molecule. Journal of Chemical Physics 127 (2007) 104905/104901-104909.
- [15]P. Panda, D. Veldman, J. Sweelssen, J.J.A.M. Bastiaansen, B.M.W. Langeveld-Voss, S.C.J. Meskers, Charge Transfer Absorption for pi-Conjugated Polymers and Oligomers Mixed with Electron Acceptors. Journal of Physical Chemistry B 111 (2007) 5076-5081.

- [16]J.J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal, K. Haenen, J.V. Manca, D. Vanderzande, D.D.C. Bradley, J. Nelson, 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 17 (2007) 451-457.
- [17]K. Vandewal, A. Gadisa, W.D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. Van Severen, L. Lutsen, T.J. Cleij, D. Vanderzande, J.V. Manca, 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 18 (2008) 2064-2070.
- [18]M. Hallermann, S. Haneder, E. Da Como, Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics. Applied Physics Letters 93 (2008) 053307.
- [19]S.G. Elizarov, A.E. Ozimova, D.Y. Paraschuk, S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, Laser Light Scattering as a Probe of Phase Separation in Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films. Proc. SPIE 6257 (2006) 293-302.
- [20]H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Morphology of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. Journal of Materials Chemistry 16 (2006) 45-61.
- [21]O.D. Parashchuk, V.V. Bruevich, D.Y. Paraschuk, Association function of conjugated polymer charge-transfer complex. Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 6021 - 6026.
- [22]V.V. Bruevich, M.O. Osotov, D.Y. Paraschuk, Thermal vibrational disorder of a conjugated polymer in charge- transfer complex. Journal of Chemical Physics 131 (2009) 094906/094901-094905.
- [23]B.J. Schwartz, Conjugated polymers as molecular materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. Annual Review of Physical Chemistry 54 (2003) 141-172.
- [24]R.S. Mulliken, Molecular Compounds and their Spectra. II. Journal of the American Chemical Society 74 (1952) 811-824.
- [25]S.P. McGlynn, J.D. Boggus, Energy Transfer in Molecular Complexes of sym-Trinitrobenzene with Polyacenes. I. General Considerations. J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 5096-5101.
- [26]A.A. Bakulin, S.A. Zapunidy, M.S. Pshenichnikov, P.H.M. van Loosdrecht, D.Y. Paraschuk, Efficient two-step photogeneration of long-lived charges in groundstate charge-transfer complexes of MEH-PPV doped with fullerene. Phys.Chem.Chem.Phys. 33 (2009) 7324-7330.
- [27]A.A. Bakulin, D. Martyanov, D.Y. Paraschuk, P.H.M. van Loosdrecht, M.S. Pshenichnikov, Charge-transfer complexes of conjugated polymers as intermediates in charge photogeneration for organic photovoltaics. Chemical Physics Letters 482 (2009) 99-104.
- [28]A.A. Bakulin, D.S. Martyanov, D.Y. Paraschuk, M.S. Pshenichnikov, P.H.M. van Loosdrecht, Ultrafast Charge Photogeneration Dynamics in Ground-State Charge-Transfer Complexes Based on Conjugated Polymers. Journal of Physical Chemistry B 112 (2008) 13730-13737.
- [29]D. Veldman, O. Ipek, S.C.J. Meskers, J. Sweelssen, M.M. Koetse, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, S.S. Van Bavel, J. Loos, R.A.J. Janssen, Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 7721-7735.
- [30]K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, O. InganaM€s, Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells. Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 11819-11824.

- [31]K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganas, J.V. Manca, On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. Nat Mater 8 (2009) 904-909.
- [32]D.D. Mysyk, I.F. Perepichka, N.I. Sokolov, Electron acceptors of the fluorene series. Part 6.1 Synthesis of 4,5-dinitro-9-X-fluorene-2,7-disulfonic acid derivatives, their charge transfer complexes with anthracene and sensitization of photoconductivity of poly-*N*-(2,3-epoxypropyl)carbazole. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (1997) 537-546.
- [33]B.R. Arnold, A. Euler, K. Fields, R.Y. Zaini, Association Constants for 1,2,4,5-Tetracyanobenzene and Tetracyanoethylene Charge-Transfer Complexes With Methyl-Substituted Benzenes Revisited. Journal of Physical Organic Chemistry 13 (2000) 729-734.
- [34]S.A. Grebenyuk, I.F. Perepichka, A.F. Popov, Evaluation of the parameters of 1:1 charge transfer complexes from spectrophotometric data by non-linear numerical method. Spectrochimica Acta Part A 58 (2002) 2913-2923.
- [35]H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2703-2707.
- [36]O.D. Parashchuk, T.V. Laptinskaya, D.Y. Paraschuk, Macromolecular dynamics of conjugated polymer in donor-acceptor blends with charge transfer complex. Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 3775-3781.
- [37]W. Brown, T. Nicolai, Static and dynamic behavior of semidilute polymer solutions. Colloid. Polym. Sci. 268 (1990) 997-990.
- [38]J. Li, W. Li, H. Huo, S. Luo, C. Wu, Reexamination of the Slow Mode in Semidilute Polymer Solutions: The Effect of Solvent Quality. Macromolecules 41 (2008) 901.
- [39]E. Tarassova, V. Aseyev, A. Filippov, H. Tenhu, Structure of poly(vinyl pyrrolidone) - C-70 complexes in aqueous solutions. Polymer 48 (2007) 4503-4510.
- [40]C.L. Gettinger, A.J. Heeger, J.M. Drake, D.J. Pine, A Photoluminescence Study of Poly(Phenylene Vinylene) Derivatives - The Effect of Intrinsic Persistence Length. Journal of Chemical Physics 101 (1994) 1673-1678.
- [41]P. Stepanek, W. Brown, Multiple Relaxations of Concentration Fluctuations in Entangled Polymer Solutions. Macromolecules 31 (1998) 1889-1897.
- [42]A.N. Semenov, Dynamical correlation function of polymer density fluctuations in concentrated solutions Physica A 166 (1990) 263
- [43]B.J. Schwartz, T.Q. Nguyen, J.J. Wu, S.H. Tolbert, Interchain and Intrachain Exciton Transport in Conjugated Polymers: Ultrafast Studies of Energy Migration in Aligned Meh- Ppv/Mesoporous Silica Composites. Synthetic Metals 116 (2001) 35-40.
- [44]Y.C. Li, C.Y. Chen, Y.X. Chang, P.Y. Chuang, J.H. Chen, H.L. Chen, C.S. Hsu, V.A. Ivanov, P.G. Khalatur, S.A. Chen, Scattering Study of the Conformational Structure and Aggregation Behavior of a Conjugated Polymer Solution. Langmuir 25 (2009) 4668-4677.
- [45]W.C. Ou-Yang, C.S. Chang, H.L. Chen, C.S. Tsao, K.Y. Peng, S.A. Chen, C.C. Han, Micellelike aggregates in solutions of semirigid hairy-rod polymers. Phys. Rev. E 72 (2005) 031802.
- [46]Y.C. Li, K.B. Chen, H.L. Chen, C.S. Hsu, C.S. Tsao, J.H. Chen, S.A. Chen, Fractal Aggregates of Conjugated Polymer in Solution State. Langmuir 22 (2006) 11009-11015.
- [47]A.R. Lepley, pi-Complex Interactions between Trinitrofluorenone and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3577-3582.

- [48]A.A. Bakulin, A.N. Khodarev, D.S. Martyanov, S.G. Elizarov, I.V. Golovnin, D.Y. Paraschuk, S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, Charge Transfer Complexes of a Conjugated Polymer. Doklady Chemistry 398 (2004) 204-206.
- [49]W. Schäertl, C. Roos, Convection and thermodiffusion of colloidal gold tracers by laser light scattering. Phys. Rev. E 60 (1999) 2020 2028.
- [50]A. Sehgal, T. A. P. Seery, Anomalous Dynamic Light Scattering from Solutions of Light Absorbing Polymers. Macromolecules 32 (1999) 7807-7814.
- [51]H. Oikawa, H. Nakanishi, K. Takeda, Dynamic Near-Infrared Light Scattering from Blue-Colored Polystyrene Latex. J. Macromol. Sci.—Phys., B 39 (2000) 15–26
- [52]О.Д. Паращук, Образование комплекса с переносом заряда сопряженного полимера: «функция ассоциации» и схлопывание распределения полимерных клубков по размерам, in, «Ломоносов-2008», Материалы докладов 8-11 апреля Москва, Россия, 2008, pp. 175-176.
- [53]O.D. Paraschuk, T.V. Laptinskaya, D.Y. Paraschuk, Transformation of MEH-PPV conformation upon formation of charge transfer complex with organic acceptor: probing by dynamic light scattering, in, The 8th International Symposium on Functional  $\pi$ -electron Systems, Abstract Book, Graz, Austria, 2008, pp. P-185.
- [54]O.D. Paraschuk, V.V. Bruevich, T.V. Laptinskaya, D.Y. Paraschuk, Dramatic change in conformation of MEH-PPV in donor-acceptor blends: towards controlling morphology of organic bulk heterojunctions, in, Proceedings of the 21th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, QUANTSOL 2009, Rauris, Austria, March 7-14, 2009, On-line proceedings <u>http://www.quantsol.org/qu09\_pub.htm</u>, 2009.
- [55]O.D. Parashchuk, T.V. Laptinskaya, V.V. Bruevich, A.Y. Sosorev, D.Y. Paraschuk, Conformation changes of MEH-PPV in donor-acceptor blends: towards controlling morphology of organic bulk heterojunctions, in, International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2010)/International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2010), 23-26 August, 2010, Kazan, Russia, 2010, pp. ITuU12-69.
- [56]O.D. Parashchuk, T.V. Laptinskaya, D.Y. Paraschuk, Laser dynamic light scattering in donor-acceptor blend of semiconductor polymers in, Advanced Laser Technologies Conference ALT'10, 11 -16 September, Egmond aan Zee, the Netherlands, 2010, p.71.
- [57]О.Д. Паращук, А.Ю. Сосорев, В.В. Бруевич, Д.Ю. Паращук, Пороговое образование межмолекулярного комплекса переноса заряда полупроводникового полимера. Письма в ЖЭТФ 91 (2010) 379-384.
- [58]L. Salem, The molecular orbital theory of conjugated systems, New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., 1966.
- [59]M. Schott, M. Nechtschein, Introduction to conjugated and conducting polymers, in: J.-P. Farges, (Ed.), Organic Conductors: Fundamentals and Applications, CRC Press, New York, 1994, pp. 495-538.
- [60]R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, Electroluminescence in Conjugated Polymers. Nature 397 (1999) 121-128.
- [61]B. Crone, A. Dodabalapur, Y.-Y. Lin, R.W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H.E. Katz, W. Lin, Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. Nature 403 (2000) 521--523.
- [62]J. Rissler, Effective conjugation length of p-conjugated systems Chem. Phys. Lett. 395 (2004) 92.

- [63]L.D. Freo, A. Painelli, A. Girlando, Z.G. Soos, Electronic defects and conjugation length in mesoscopic pi-systems. Synth. Met. 116 (2001) 259.
- [64]D.D.C. Bradley, A.R. Brown, P.L. Burn, J.H. Burroughes, R.H. Friend, A.B. Holmes, K.D. Mackay, R.N. Marks, Light-Emission from Poly(Para-Phenylene Vinylene) A Comparison Between Photoluminescence and Electroluminescence. Synthetic Metals 43 (1991) 3135-3141.
- [65]P.L. Burn, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.H. Friend, A.B. Holmes, Studies on the Efficient Synthesis of Poly(Phenylenevinylene) (Ppv) and Poly(Dimethoxy Phenylenevinylene) (Dimethoxy-Ppv). Synthetic Metals 41 (1991) 261-264.
- [66]C.J. Brabec, S.E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A.J. Janssen, N.S. Sariciftci, Organic Photovoltaic Devices Produced From Conjugated Polymer/Methanofullerene Bulk Heterojunctions. Synthetic Metals 121 (2001) 1517-1520.
- [67]N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. Science 258 (1992) 1474-1476.
- [68]S.P. McGlynn, Energetics of molecular complexes. Chem. Rev. 58 (1958) 1113-1156.
- [69]G. Ruani, C. Fontanini, M. Murgia, C. Taliani, Weak Intrinsic Charge Transfer Complexes: a New Route for Developing Wide Spectrum Organic Photovoltaic Cells. Journal of Chemical Physics 116 (2002) 1713-1719.
- [70]D.Y. Paraschuk, S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, A.N. Shchegolikhin, S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, Weak intermolecular charge transfer in the ground state of a π-conjugated polymer chain. Письма в ЖЭТФ 81 (2005) 583-586.
- [71]S. Hotta, K. Waragai, A new class of charge-transfer complexes: preparation of oligothiophene-TCNQ salts. Synthetic Metals 32 (1989) 395-397.
- [72]B. Xu, D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, Preparation of Charge-Transfer Complexes Based on Thiophene and Paraphenylene Oligomers as Electron-Donors. Synthetic Metals 42 (1991) 2319-2322.
- [73]M.S.A. Abdou, F.P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, nteraction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3alkylthiophenes). J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 4518.
- [74]L. Goris, K. Haenen, M. Nesladek, P. Wagner, D. Vanderzande, L. De Schepper, J. D'Haen, L. Lutsen, J.V. Manca, Absorption phenomena in organic thin films for solar cell applications investigated by photothermal deflection spectroscopy. Journal of Materials Science 40 (2005) 1413-1418.
- [75]R.S. Mulliken, Molecular compounds and their spectra . III. The interaction of electron donors and acceptor. . The Journal of Physical Chemistry 56 (1952) 801-822.
- [76]G. Dennler, N.S. Sariciftci, C. Brabec, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, in, Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, Second Edition, 2007, pp. 455.
- [77]S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. Chemical Reviews 107 (2007) 1324-1338.
- [78]C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Plastic Solar Cells. Advanced Functional Materials 11 (2001) 15-26.
- [79]V.V. Bruevich, T.S. Makhmutov, S.G. Elizarov, E.M. Nechvolodova, D.Y. Paraschuk, Ground State of  $\pi$ -Conjugated Polymer Chains Forming an Intermolecular Charge-Transfer Complex As Probed by Raman Spectroscopy. Journal Of Experimental And Theoretical Physics 132 (2007) 469-478.

- [80]M. Baitoul, J.P. Buisson, S. Lefrant, B. Dulieu, J. Wery, M. Lapkowski, Spectroelectrochemical and structural studies of p-doped poly(p-phenylene vinylene). Synthetic Metals 84 (1997) 623-624.
- [81]S. Lefrant, E. Perrin, J.P. Buisson, H. Eckhardt, C.C. Han, Vibrational studies of polyparaphenylene-vinylene (PPV). Synthetic Metals 29 (1989) 91-96.
- [82] Г. Камминс, Э. Пайк, ред., Оптическая спектроскопия смешения и корреляции фотонов, Мир, Москва, 1978.
- [83]Л.В. Левшин, А.М. Салецкий, Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия., Издательство Московского Университета, Москва, 1994.
- [84]B. Chu, Laser Light Scattering 2nd ed., Academic Press: New York, 1991.
- [85]A.Yu. Grosberg, A.R.Khokhlov, Statistical Physics of Macromolecules, AIP PRess, NY 1994.
- [86]W. Brown, K. Mortensen, Comparison of correlation lengths in semidilute polystyrene solutions in good solvents by quasi-elastic light scattering and small-angle neutron scattering. Macromolecules 21 (1998) 420.
- [87]J.E.W. Martin, J. Odinek, J., Decay of density fluctuations in gels. Phys. Rev. A 43 (1991) 858-872.
- [88]M. Shibayama, M. Okamoto, Dynamic light scattering study on gelatin aqueous solutions and gels. Journal of Chemical Physics 115 (2001) 4285-4291.
- [89]M. Shibayama, S. Ozeki, T. Norisuye, Real-time dynamic light scattering on gelation and vitrification. Polymer 46 (2005) 2381-2388.
- [90]M. Shibayama, T. Karino, Y. Domon, K. Ito, Complementary use of small-angle neutron scattering and dynamic light scattering studies for structure analysis and dynamics of polymer gels. Journal of Applied Crystallography 40 (2007) S43-S47.
- [91]A.N. Semenov, Relaxation of long-wavelength density fluctuations In a concentrated polymer solution. Sov.Phys. JETP 63 (1986) 717
- [92]C. Esquenet, P. Terech, F. Boue, E. Buhler, Structural and Rheological Properties of Hydrophobically Modified Polysaccharide Associative Networks. Langmuir 20 (2004) 3583.
- [93]L. Cipelletti, S. Manley, R.C. Ball, D.A. Weitz, Universal Aging Features in the Restructuring of Fractal Colloidal Gels. Physical Review Letters 84 (2000) 2275.
- [94]E. Tarassova, V. Aseyev, H. Tenhu, S. Klenin, Poly(vinyl pyrrolidone)-C-70 complexes in aqueous solutions. Polymer 44 (2003) 4863-4870.
- [95]M. Adam, M. Delsanti, Dynamical behavior of semidilute polymer solutions in a .THETA. solvent: quasi-elastic light scattering experiments. Macromolecules 18 (1985) 1760.
- [96]B. Ewen, D. Richter, B. Farago, B. Stühn, Neutron spin echo investigations on the segmental dynamics in semidilute polymer solutions under Θ- and good solvent conditions J. Non-Cryst. Solids 172-174 (1994) 1023.
- [97]L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D.A. Weitz, E.E. Pashkovski, M. Johansson, Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter. Faraday Discussions 123 (2003) 237-251.
- [98]H.Y. Guo, G. Bourret, M.K. Corbierre, S. Rucareanu, R.B. Lennox, K. Laaziri, L. Piche, M. Sutton, J.L. Harden, R.L. Leheny, Nanoparticle Motion within Glassy Polymer Melts. Physical Review Letters 102 (2009).
- [99]M.L. Ruegg, A.J. Patel, S. Narayanan, A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, H. Watanabe, N.P. Balsara, Condensed exponential correlation functions in multicomponent polymer blends measured by X-ray photon correlation spectroscopy. Macromolecules 39 (2006) 8822-8831.
- [100]P. Falus, S. Narayanan, A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, Crossover from stretched to compressed exponential relaxations in a polymer-based sponge phase. Physical Review Letters 97 (2006).
- [101]R.A. Narayanan, P. Thiyagarajan, S. Lewis, A. Bansal, L.S. Schadler, L.B. Lurio, Dynamics and internal stress at the nanoscale related to unique thermomechanical behavior in polymer nanocomposites. Physical Review Letters 97 (2006).
- [102]S. Narayanan, D.R. Lee, A. Hagman, X.F. Li, J. Wang, Particle dynamics in polymer-metal nanocomposite thin films on nanometer-length scales. Physical Review Letters 98 (2007).
- [103]C. Caronna, Y. Chushkin, A. Madsen, A. Cupane, Dynamics of Nanoparticles in a Supercooled Liquid. Physical Review Letters 100 (2008) 055702-055704.
- [104]M. Bellour, A. Knaebel, J.L. Harden, F. Lequeux, J.P. Munch, Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions. Physical Review E 67 (2003).
- [105]A. Fluerasu, A. Moussaid, A. Madsen, A. Schofield, Slow dynamics and aging in colloidal gels studied by x-ray photon correlation spectroscopy. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics) 76 (2007) 010401-010404.
- [106]A. Madsen, R.L. Leheny, H. Guo, M. Sprung, O. Czakkel, Beyond simple exponential correlation functions and equilibrium dynamics in x-ray photon correlation spectroscopy. New Journal of Physics 12 (2010) 055001.
- [107]K. Laszlo, A. Fluerasu, A. Moussaid, E. Geissler, Deswelling kinetics of PNIPA gels. Soft Matter 6 (2010) 4335–4338.
- [108]A. Duri, L. Cipelletti, Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. Europhysics Letters 76 (2006) 972-978.
- [109]J.-P. Bouchaud, A. Georges, Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications. Phys. Rep. 195 (1990) 127.
- [110]J.P. Bouchaud, E. Pitard, Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels. European Physical Journal E 6 (2001) 231-236.
- [111]M. Hoppenbrouwers, W. van de Water, Dynamic light scattering in shear flow. Phys. Fluids 10 (1998) 2128.
- [112]G.G. Fuller, J.M. Rallisonp, R.L. Schmidt, L.G. Leal, The measurement of velocity gradients in laminar flow by homodyne light-scattering spectroscopy. J. Fluid Mech. 100 (1980) 555-576.
- [113]B.J. Ackerson, N.A. Clark, Dynamic light scattering at low rates of shear. J. Physique 42 (1981) 929-936.
- [114]D. Beysens, M. Gbadamassi, L. Boyer, Light-Scattering Study of a Critical Mixture with Shear Flow. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1253.
- [115]N.A. Clark, B.J. Ackerson, Observation of the Coupling of Concentration Fluctuations to Steady-State Shear Flow. Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1005.
- [116]R.T. Foister, T.G.M. Van de Ven, Diffusion of Brownian particles in shear flows. J. Ftuid Mech. 96 (1980) 106-132.
- [117]T.Q. Nguyen, V. Doan, B.J. Schwartz, Conjugated Polymer Aggregates in Solution: Control of Interchain Interactions. Journal of Chemical Physics 110 (1999) 4068-4078.
- [118]J.H. Chen, C.S. Chang, Y.X. Chang, C.Y. Chen, H.L. Chen, S.A. Chen, Gelation and Its Effect on the Photophysical Behavior of Poly(9,9-dioctylfluorene-2,7diyl) in Toluene. Macromolecules 42 (2009) 1306-1314.
- [119]T.P. Nguyen, V.H. Tran, P. Destruel, D. Oelkrug, Optical spectroscopic investigations of phenylene vinylene oligomers. Synthetic Metals 101 (1999) 633-634.

- [120]P.S. Wang, H.H. Lu, C.Y. Liu, S.A. Chen, Gel formation via physical crosslinking in the soluble conjugated polymer, poly [2-methoxy-5-(2ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene], in solution by addition of alkalies. Macromolecules 41 (2008) 6500-6504.
- [121]К.П. Тамаров, Курсовая работа 2-го курса, МГУ им. М.В.Ломоносова (2010), Термостабилизированная ячейка для оптических измерений, in, Москва, 2010.
- [122]P. Zakharov, S. Bhat, P. Schurtenberger, F. Scheffold, Multiple scattering suppression in dynamic light scattering based on a digital camera detection scheme. Appl. Opt. 45 (2006) 1756-1764.
- [123]W. Schärtl, Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- [124]G.D.J. Phillies, Suppression of multiple scattering effects in quasielastic light scattering by homodyne cross-correlation techniques. J. Chem. Phys. 74 (1981) 260-262.
- [125]T. Norisuye, T. Morinaga, Q. Tran-Cong-Miyata, A. Goto, T. Fukuda, M. Shibayama, Comparison of the gelation dynamics for polystyrenes prepared by conventional and living radical polymerizations: a time-resolved dynamic light scattering study. Polymer 46 (2005) 1982 –1994.
- [126]W. Brown, Dynamic Light Scattering, the Methods and Applications, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [127]F. Brochard, P.G. de Gennes, Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents. Macromolecules 10 (1977) 1157.
- [128]T. Matsunaga, M. Shibayama, Gel point determination of gelatin hydrogels by dynamic light scattering and rheological measurements. Phys.Rev. E 76 (2007) 030401.
- [129]N. Osaka, S. Takata, T. Suzuki, H. Endo, M. Shibayama, Comparison of heatand pressure-induced gelation of  $\beta$ -lactoglobulin aqueous solutions studied by small-angle neutron and dynamic light scattering. Polymer 49 (2008) 2957
- [130]А.В. Кудрявцев, Дипломная работа, МГУ им. М.В. Ломоносова (2010). Спектроскопия комбинационного рассеяния растворов комплексов с переносом заряда полупроводникового полимера, in, Москва, 2010.
- [131]A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi, Infrared and Raman studies of poly(pphenylenevinylene) and its model compounds. Journal of Physical Chemistry 96 (1992) 1490-1494.
- [132]J. Wang, D.L. Wang, E.K. Miller, D. Moses, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Photoluminescence of Water-Soluble Conjugated Polymers: Origin of Enhanced Quenching by Charge Transfer. Macromolecules 33 (2000) 5153-5158.
- [133]P.G. De Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- [134]E.J. Amis, C.C. Han, Cooperative and self-diffusion of polymers in semidilute solutions by dynamic light scattering. Polymer 23 (1982) 1403.
- [135]Y. Einaga, A. Itaya, M. Takaoka, Coupling of mutual diffusion to viscoelasticity in moderately concentrated polyisobutylene solutions. Polymer 43 (2002) 4869–4877.
- [136]M. Okamoto, T. Norisuye, M. Shibayama, Time-resolved dynamic light scattering study on gelation and gel-melting processes of gelatin gels. Macromolecules 34 (2001) 8496-8502.
- [137]T. Tanaka, L.O. Hocker, G.B. Benedek, Spectrum of light scattered from a viscoelastic gel. J. Chem. Phys. 59 (1973) 5151.

- [138]K. Becker, E. DaComo, J. Feldmann, F. Scheliga, E. ThornCsanyi, S. Tretiak, J.M. Lupton, How Chromophore Shape Determines the Spectroscopy of Phenylene-Vinylenes: Origin of Spectral Broadening in the Absence of Aggregation. Journal of Physical Chemistry B 112 (2008) 4859-4864.
- [139]T.P. Martin, U. N\u00e4her, H. Schaber, Z. U., Clusters of fullerene molecules. Phys. Rev. Lett 70 (1993) 3079–3082.
- [140]W.J. Blau, H.J. Byrne, D.J. Cardin, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, Large infrared nonlinear optical response of C<sub>60</sub>. Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1423–1425
- [141]R.V. Honeychuck, T.W. Cruger, J. Milliken, Molecular weight of C<sub>60</sub> in solution by vapor pressure osmometry. J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 3034.
- [142]Y.R. Shen, Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience; First Edition edition 1984.
- [143]S.A. Akhmanov, D.P. Krindach, A.V. Migulin, A.P. Sukhorukov, R.V. Khokhlov, IEEE J. Quant. Electron. 4 (1968) 568.
- [144]M. Ahmed, T. Riffat, Laser-Induced thermal blooming in C<sub>60</sub> Toluene. Journal Of Modern Optics 51 (2004) 1663-1670.
- [145]М.Б. Виноградова, О.В. Руденко, А.П. Сухоруков, Теория волн, 2 изд., М., , 1990.
- [146]S.A. Akhmanov, A.P. Sukhorukov, R.V. Khokhlov, Self-focusing, selfdefocusing and self-modulation of laser beams. in.: Laser handbook 2 (1972) 1151.
- [147]J. Gordon, R. Leite, R. Moore, S. Porto, J. Whinnery, Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. J. Appl. Phys. 36 (1965) 3-8.

В заключение я выражаю искреннюю благодарность преподавателям и сотрудникам кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ и международного лазерного центра МГУ за благоприятную и дружескую атмосферу, которая окружала меня во время выполнения работы.

Хочу отдельно поблагодарить моего научного руководителя T.B. Лаптинскую за знакомство с методом корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния и неоценимую помощь на всех этапах работы; Д.Ю. Паращука за помощь в постановке задачи, плодотворные дискуссии и помощь, оказанную на всем протяжении выполнения работы; М.С. Пшеничникова за поддержку и интересные дискуссии по материалам диссертации, В.В. Бруевича за проведение экспериментов ПО комбинационному рассеянию И ПОМОЩЬ В С.А.Запуниди интерпретации результатов; за плодотворные дискуссии; И.В. Головнина за помощь в проведении эксперимента; В.А.Дьякова за помощь в освоении методики приготовления образцов; М.А.Ананьеву за проведение части экспериментов по динамическому светорассеянию; А.Ю.Сосорева за живое обсуждение результатов эксперимента; и всех студентов, аспирантов и сотрудников нашей группы за создание удивительно теплой и дружеской атмосферы.

Также искренне благодарю всех членов моей семьи за неоценимые поддержку и помощь, оказанные в течение всего периода выполнения работы.

148