

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЕЛИЗАРОВ СЕРГЕЙ ГЕОРГИЕВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА
НАНОПОЛИАЦЕТИЛЕНА И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С
ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА

(01.04.21 – лазерная физика)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва — 2006 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
Цель работы	11
Задачи работы	12
Защищаемые положения.....	12
Научная новизна	12
Структура и объем работы	13
Апробация работы	14
ГЛАВА 1. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ И ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНВИНИЛЕНОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ...	16
1.1. Основные модели КРС и поглощения света полиацетиленами.....	16
1.2. Спектроскопия КРС полипарафениленвиниленов.....	26
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА СПЕКТРОСКОПИИ СВЕТОРАССЕЙЯНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА	30
2.1. Спектрометр комбинационного рассеяния света	30
2.2. Калибровочные и тестовые эксперименты	38
2.3. Измерение поглощения и рассеяния света в тонких пленках	41
2.4. Основные результаты.....	50
ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА НАНОПОЛИАЦЕТИЛЕНА.....	52
3.1. Нанополиацетилен.....	52
3.2. Экспериментальное исследование КРС в НПА.....	53
3.3. Модель распределения по длинам сопряжения в ПА	58
3.4. Поглощение света и КРС на цепи ПА	63
3.5. Модель неоднородного уширения в поглощении и КРС ПА.....	69
3.6. Сопоставление модели и эксперимента	73
3.7. Обсуждение результатов моделирования и эксперимента.....	82
3.8. Основные результаты.....	91
ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ, СВЕТОРАССЕЙЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА	93
4.1. Донорно-акцепторные композиции на основе МЕН-PPV	93
4.2. Поглощение света в смеси МЕН-PPV/TNF.....	95
4.3. Светорассеяние в пленках смеси МЕН-PPV/TNF	99
4.4. КРС в смесях МЕН-PPV/TNF	107
4.5. Обсуждение.....	114
4.6. Основные результаты.....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	121
ЛИТЕРАТУРА	124
ПРИЛОЖЕНИЕ	141

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование π -сопряженных (проводящих или полупроводниковых) полимеров является перспективной и бурно развивающейся областью науки на стыке физики конденсированных сред и химии высокомолекулярных соединений. К настоящему моменту разработаны светоизлучающие диоды с органической излучающей средой [1]. Широко обсуждаются возможности создания лазеров на тонких пленках полимеров [2]. π -сопряженные полимеры играют заметную роль в современной органической микроэлектронике [3,4]. Работы в данной области удостоены Нобелевской премии 2000 г., присужденной Хигеру, МакДиармиду и Ширакаве за «открытие и разработку проводящих полимеров» [5].

Структура сопряженных полимеров

Сопряженные полимеры (СП) – один из наиболее активно исследуемых классов органических материалов с выраженными электронными свойствами. Скелет молекулы СП образован группой атомов углерода, соединенных сильными σ -связями и относительно слабыми π -связями (см. Рис. 1) [6]. Орбитали p -электронов соседних атомов углерода существенно перекрываются, в результате π -электронное облако оказывается делокализованным на многие периоды цепи. Эти особенности делают возможной высокую

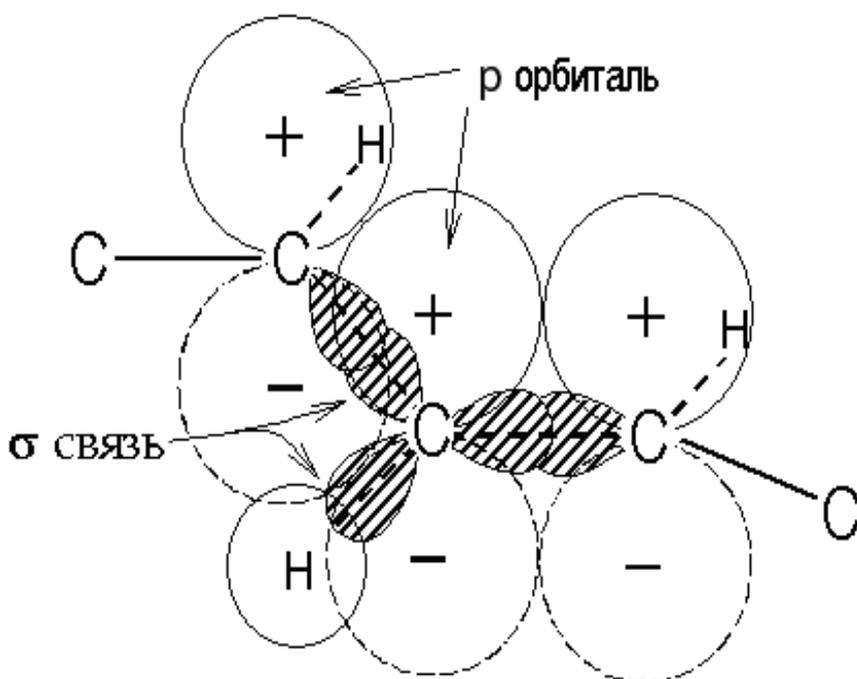


Рис. 1. Конфигурация электронных облаков фрагмента цепи сопряженного полимера.

электрическую проводимость полимера, существование коллективных возбужденных состояний цепи, быструю передачу возбуждения по полимерной цепи, например, после поглощения кванта света.

Люминесцирующие и нелюминесцирующие сопряженные полимеры

СП можно разделить на два класса по способу релаксации низшего дипольно-активного электронного возбуждения: люминесцирующие СП (ЛСП), в которых доминирующий канал релаксации – испускание кванта света, и нелюминесцирующие СП (НЛСП), в которых высока вероятность безызлучательной релаксации. ЛСП являются перспективными материалами для создания органических светоизлучающих диодов [7], НЛСП обещают широкие возможности в качестве нелинейно-оптических материалов, оптической памяти, базовых элементов “органического” компьютера [8] и т.д.

Хотя химическая структура представителей первого и второго классов СП схожа, их физические свойства существенно различаются. В классе НЛСП синтезированы образцы с удельной массовой проводимостью на уровне металлов [9], обнаружена рекордно высокая (10^{-7} СГС) и быстрая (100 фс) нелинейность третьего порядка в области прозрачности [10]. В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) НЛСП обнаружена сильная зависимость положения пиков колебательных мод от энергии возбуждения, не наблюдаемая в ЛСП [11]. В классе ЛСП, в свою очередь, оказалась возможной подстройка спектра люминесценции от красной до синей области спектра [12,13]. Смеси ЛСП с фуллеренами оказались очень эффективными органическими материалами для преобразования солнечной энергии [14]. Подчеркнем, что спектроскопия КРС показала себя как исключительно информативный метод исследования обоих классов СП [11].

Эффективная длина сопряжения

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 π -сопряженной цепи молекулы, выраженную в количестве сопряженных углерод-углеродных связей. Цепь считается π -сопряженной если р-орбитали каждого атома углерода перекрываются с р-орбиталями двух соседних атомов углерода (см. Рис. 1). Для коротких линейных сопряженных молекул понятие длины сопряжения весьма наглядно и как правило совпадает с длиной молекулы. Изображенные на Рис. 2 транс-сфероиден и транс- β -каротин имеют 10 и 11 сопряженных двойных связей, соответственно [15].

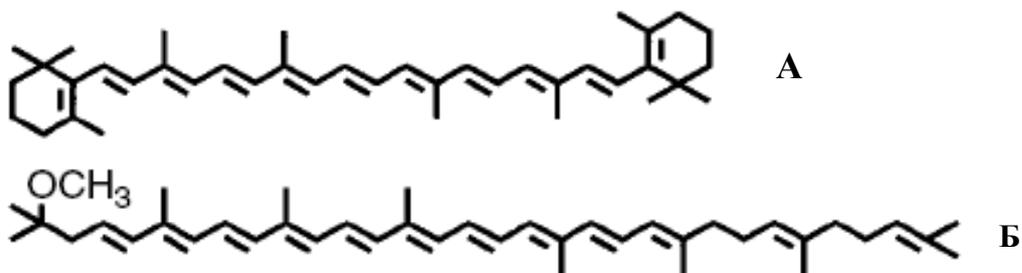


Рис. 2. Химические структуры А – транс-β-каротина (длина сопряжения 11 двойных связей), Б – транс-сфероидена (длина сопряжения 10 двойных связей).

Формально, в рамках молекулярного подхода, СП это молекула с бесконечной длиной сопряжения. К такой системе можно придти, рассматривая сопряженную молекулу длины n , при n , стремящемся к бесконечности [16,17]. Однако, как указывается в работах [18-20], 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 (ЭфДС) [19].

Под ЭфДС фрагмента цепи СП, содержащего дефекты сопряжения, будем понимать длину сопряжения соответствующей модельной сопряженной молекулы, эквивалентной данному фрагменту цепи СП с точки зрения взаимодействия с оптическим излучением. ЭфДС зависит главным образом от масштаба делокализации π -электронов вдоль сопряженной цепи [19]. ЭфДС зависит не от количества мономерных звеньев в полимерной цепи, которое обычно превышает тысячи [21], а определяется концентрацией дефектов сопряжения в СП.

Полиацетилены и нанополиацетилен

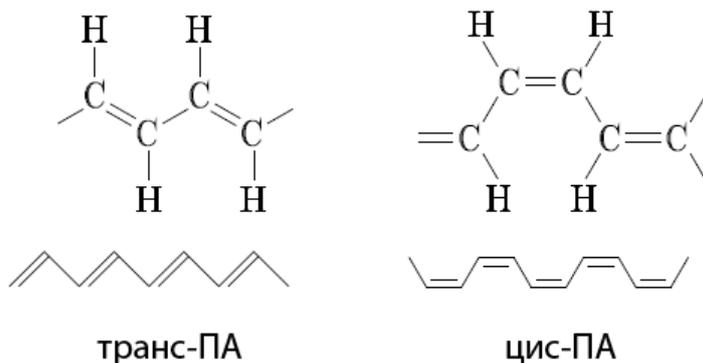


Рис. 3. Химическая структура и схематическое изображение сопряженной цепи ПА.

На Рис. 3 представлена химическая структура и схематическое изображение сопряженной цепи полиацетилена (ПА) – одного из наиболее активно изучаемых НЛСП. Полагают, что, как химически простейший СП, ПА может служить модельным объектом для всего класса НЛСП. Существуют два изомера ПА: транс-ПА и цис-ПА, см. Рис. 3. Под действием света или температуры менее устойчивый цис изомер постепенно переходит в более устойчивую транс форму. Оба изомера ПА принадлежат к классу НЛСП, но именно транс-ПА наиболее привлекателен как объект исследования [22-25]. Это связано с большим значением интеграла перекрытия орбиталей р-электронов соседних атомов углерода в транс-ПА относительно цис-ПА и, соответственно, большей делокализацией π -электронов вдоль сопряженной цепи.

ПА получают в результате реакции полимеризации [26]. Считается, что в процессе синтеза образуются дефекты структуры, связанные с обрывами цепей, частичной цис-транс изомеризацией цепи, включением ионов катализатора, загрязнением образцов кислородом и т.п. Одномерная π -сопряженная цепь крайне чувствительна к подобного рода дефектам, что проявляется в значительном сокращении ЭфДС. Поэтому образцы ПА содержат фрагменты цепи ПА различной ЭфДС, причем распределение по ЭфДС априори не известно.

В 1991 году в Институте Химической Физики имени Н.Н. Семенова РАН В.М. Кобрянским синтезирована новая форма ПА, названная нанополиацетиленом (НПА) [27]. НПА относится к категории “растворимых форм ПА” – композициям наночастиц ПА в матрице насыщенного полимера. НПА, как отмечено в работах [23-25,28,29], присуща малая концентрация дефектов, узкое распределение по ЭфДС. Спектр поглощения НПА имеет выраженную колебательную структуру, аналогичную наблюдаемой в спектрах поглощения полиенов. Показано, что сечение КРС на валентных углерод-углеродных колебаниях в транс-НПА на несколько порядков выше, чем в структуре алмаза [22]. Эти свойства делают НПА одним из наиболее интересных материалов в классе НЛСП. Для объяснения особенностей КРС в НПА предложена модель когерентных электрон-решеточных колебаний в сопряженной цепи транс-НПА [29].

Комбинационное рассеяние света

Одним из высокоинформативных оптических методов исследования СП является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС отражают многообразие связей атомов, функциональные группы и элементы химической структуры молекулы. Положения и интенсивности линий КРС могут быть чувствительны к взаимодействию исследуемой молекулы с окружением.

В спектрах КРС СП проявляются в основном моды π -сопряженного остова, положение и интенсивность которых весьма чувствительна к ЭфДС [16]. Колебания боковых заместителей и концевых фрагментов обычно не наблюдаются.

Дисперсия КРС в ПА

Одной из основных особенностей КРС в транс-ПА является выраженная дисперсия колебательных мод, соответствующих валентным колебаниям С=С и С-С связей π -сопряженного остова полимерной молекулы, далее мод ν_1 и ν_3 , соответственно. Эффект дисперсии заключается в зависимости положения, ширины и формы линий КРС мод ν_1 и ν_3 от энергии фотона возбуждения (см. Рис. 4). Характерный диапазон смещений пика КРС колебательных мод ν_1 и ν_3 составляет 30 см^{-1} при изменении энергии возбуждения с 1 до 2.5 эВ [30]. Предложен ряд моделей [19,20,31-34], объясняющих дисперсию КРС ПА как следствие неоднородного уширения из-за присутствия в образце цепей с разными свойствами. В качестве такого свойства выбирают ЭфДС, ширину запрещенной зоны или связанную с ней величину. Результаты приведенных выше работ существенно зависят от “качества” анализируемых образцов и предположений о виде неоднородного уширения.

Заметим, что, несмотря на широкий теоретический и экспериментальный материал по КРС в ПА [17,20,31,35-40], дискуссии о распределении по ЭфДС и дисперсии КРС в ПА не прекращаются [19,41].

Высокое качество и упорядоченная структура НПА [25,28,42] по отношению к наиболее известным формам ПА, приготовленным по методике Ширакавы [43] или дурхемовскому методу [44], делают НПА весьма интересным объектом для изучения рассмотренных выше особенностей КРС.

Таким образом, исследование НПА методом спектроскопии КРС является АКТУАЛЬНОЙ задачей.

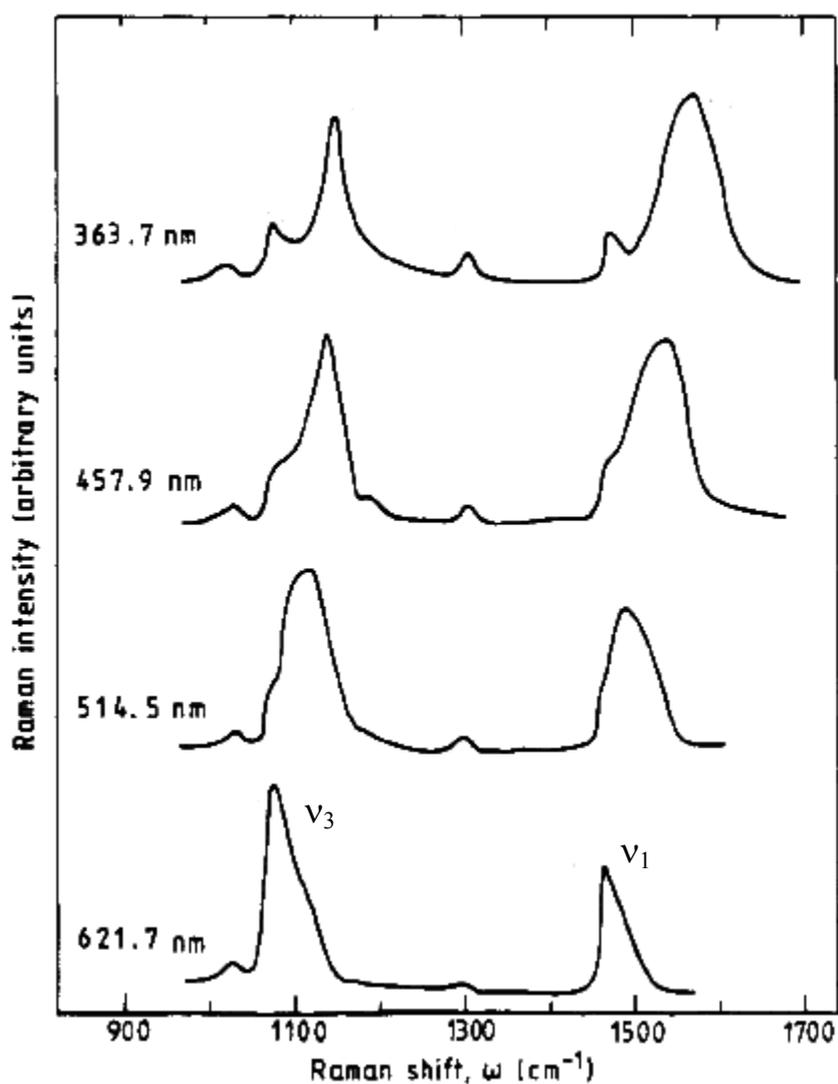


Рис. 4. Спектры КРС транс-ПА при нескольких длинах волн возбуждения. Приведены данные из работы [45].

Полипарафениленвинилен

Полипарафениленвинилен (polyparaphenylenevinylene, далее PPV) относится к классу ЛСП. Активные исследования этого материала начались после открытия в 1991 году группой Френда электролюминесценции в нем [46]. С тех пор, как были синтезированы растворимые формы PPV [47], этот материал весьма интенсивно изучается как рабочий слой органических светоизлучающих диодов. Одна из наиболее известных форм растворимого PPV – поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен винилен], далее МЕН-PPV. Химическая структура МЕН-PPV показана на Рис. 5.

Макет типичного солнечного элемента на базе СП приведен на Рис. 6. Рабочим слоем служит объемная смесь двух компонент: люминесцирующего СП – донора электронов, например МЕН-PPV, и электронного акцептора, например фуллерена C₆₀. Такую двухкомпонентную смесь называют донорно-акцепторной композицией (ДАК). После поглощения кванта света в ДАК начинается процесс фотоиндуцированного разделения зарядов. Акцептор, находящийся непосредственно вблизи полимерной цепи, необходим для эффективной диссоциации экситона, возбуждаемого на полимере, на электронно-дырочную пару [49]. В результате диссоциации на полимере формируется дырка, а на акцепторе – электрон. Полагают, что за электронную проводимость в ДАК отвечают молекулы акцептора, за дырочную проводимость – цепи СП. После разделения зарядов электроны и дырки двигаются по соответствующей компоненте ДАК к электродам, см. Рис. 6. Так происходит фотоиндуцированная генерация зарядов в типичном макете солнечного элемента на основе СП. Донорно-акцепторное (ДА) взаимодействие в наиболее известных ДАК на основе СП проявляется только в возбужденном электронном состоянии донора или акцептора.

Межмолекулярные комплексы с переносом заряда на основе СП

Фотоиндуцированный перенос электрона с сопряженного полимера на молекулу акцептора может служить эффективным способом генерации свободных зарядов. Несколько иной способ преобразования энергии фотона в свободные заряды возможно реализовать на основе слабого межмолекулярного комплекса с переносом заряда (КПЗ), образованного в основном электронном состоянии ДАК. 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 [50]. Такие КПЗ демонстрируют ряд интересных особенностей, одна из которых – появление полосы поглощения света в смеси, обычно в видимой области спектра, за счет поглощения непосредственно КПЗ [51]. Подобное свойство в случае КПЗ на основе СП смогло бы помочь “подстроить” 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.

Несмотря на это, КПЗ сопряженных полимеров практически не изучались. Нам известно только два исследования, в первом авторы сообщают о формировании КПЗ между цепью полигексилтиофена и молекулами кислорода [52], во втором, с помощью фототепловых методик, обнаружено слабое поглощение в смеси растворимых производных PPV и C₆₀ ниже 2 эВ [137].

Морфология ДАК на основе СП

Хорошо известно, что морфология рабочего слоя солнечного элемента является важным фактором, влияющим на сбор зарядов, образовавшихся в ДАК после поглощения света и функционирование солнечного элемента в целом [53-55]. В большинстве исследованных ДАК наблюдается заметное разделение фаз донора и акцептора на микро и нано масштабах [56,57]. Образование в ДАК кластеров из молекул одного типа обычно связывают с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ними. Поэтому взаимодействие между донором и акцептором в основном электронном состоянии ДАК может влиять на условия образования кластеров молекул донора или акцептора и, следовательно, на морфологию ДАК. Таким образом формирование КПЗ основном электронном состоянии ДАК может быть использовано для оптимизации степени разделения фаз донора и акцептора.

Перечисленные аргументы показывают, что исследование КПЗ в ДАК на основе МЕН-PPV является АКТУАЛЬНОЙ научной задачей, имеющей важное практическое значение для разработки новых материалов для органической фотовольтаики.

Цель работы

Таким образом, целями данной работы является:

1. Исследование нанополиацетилена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и разработка модели, описывающей основные особенности спектров поглощения и КРС полиацетиленов.
2. Исследование возможностей формирования слабого межмолекулярного комплекса с переносом заряда в основном электронном состоянии в композиции растворимой формы полипарафениленвинилена с органическим акцептором методами спектроскопии КРС, светорассеяния и поглощения света.

Задачи работы

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Разработка на базе оптомеханической части двойного монохроматора ДФС-52 спектрометра для спектроскопии КРС растворов и пленок СП. Проведение необходимых калибровочных и тестовых экспериментов.
2. Разработка методики оценки вкладов поглощенного и рассеянного света в оптическую толщину пленок ДАК на основе СП.
3. Получение спектров КРС НПА в стоксовой и антистоксовой областях при возбуждении в видимой области спектра.
4. Разработка модели, описывающей основные особенности спектров поглощения и КРС НПА.
5. Исследование пленок и растворов смеси МЕН-PPV с органическим акцептором методами спектроскопии КРС, светорассеяния и поглощения света.

Защищаемые положения

1. Модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения объясняет основные экспериментальные особенности поглощения и комбинационного рассеяния света транс-полиацетиленами, включая тонкую структуру спектра поглощения и дисперсию резонансного комбинационного рассеяния света на валентных колебаниях углерод-углеродных связей в стоксовой и антистоксовой областях.
2. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, лазерного светорассеяния и оптического поглощения показано, что сопряженный полимер может образовывать слабый межмолекулярный комплекс с переносом заряда в основном электронном состоянии с органическим акцептором в твердой фазе.

Научная новизна

1. Впервые получены спектры комбинационного рассеяния света транс-нанополиацетилена в антистоксовой области на длинах волн возбуждения 488, 514 и 532 нм.
2. Предложена и апробирована модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения в транс-полиацетиленах.

3. Разработан лазерный метод для оценки вкладов поглощенного и рассеянного света в оптическую толщину тонких пленок донорно-акцепторных композиций на основе сопряженных полимеров.
4. Впервые показано, что сопряженный полимер может образовывать слабый межмолекулярный комплекс с переносом заряда в основном электронном состоянии с органическим акцептором в твердой фазе.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа содержит 142 страницы основного текста, 63 рисунка, 8 таблиц, 66 формул и 137 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 теоретических и экспериментальных исследований ПА методом спектроскопии КРС. Представлены наиболее значимые модели, объясняющие особенности КРС в ПА. Так же в ГЛАВЕ 1 приведен краткий обзор основных результатов исследования PPV и его производных методом спектроскопии КРС. Рассмотрены изменения в спектрах КРС, возникающие при легировании полимера.

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

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты спектроскопии КРС НПА. Предложена и обоснована модель экспоненциального распределения по ЭфДС. На основе предложенной модели интерпретированы вид спектра поглощения НПА и дисперсия резонансного КРС НПА в стоксовой и антистоксовой областях.

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты исследования растворов и пленок смеси МЕН-PPV/TNF методами спектроскопии оптического поглощения, светорассеяния и КРС. Показано, что МЕН-PPV может образовывать слабый межмолекулярный КПЗ в основном электронном состоянии с TNF.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

В ПРИЛОЖЕНИИ приведен расчет вероятностей переходов в цепи Маркова, результаты которого используются в главе 3.

Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, доложены и обсуждены на 14 научных конференциях и семинарах:

Международная конференция по лазерам, их применениям и технологиям (Москва, 22-27 июня 2002 года) [58],

Международная конференция “Спектроскопия в специальных приложениях” (Украина, Киев, 18-21 июня 2003 года) [59,60],

Вторая международная конференция по лазерной оптике для молодых ученых в рамках XI международной конференции по лазерной оптике (Санкт-Петербург, 30 июня - 4 июля 2003 года) [61],

III Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2003» (Санкт-Петербург, 20-23 октября 2003 года) [62],

15-я международная конференция по фотохимическим преобразованиям и накоплению солнечной энергии (Франция, Париж, 4-9 июля 2004) [63],

Всемирный полимерный конгресс MACRO 2004 (Франция, Париж, 4-9 июля 2004) [64],

Европейская весенняя конференция по материаловедению E-MRS 2004 (Франция, Страсбург, 24-28 мая 2004 года) [65,66],

16-й семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2004 (Австрия, Бад Гастен, 14-20 марта 2004 года) [67],

XI международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2004» (Москва, 13 апреля 2004 года) [68],

17-й семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2005 (Австрия, Раурис, 13-19 марта 2005 года) [69],

XII международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005» (Москва, 2005 год) [70],

Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (ICONO/LAT 2005) (Санкт-Петербург, 11-15 мая 2005 года) [71-73],

Европейский полимерный конгресс (Москва, 27-30 июня 2005 года) [74,75],

Европейский конгресс по материалам и технологиям (Чехия, Прага, 5-8 сентября 2005 года) [76].

По результатам выступлений опубликовано 19 печатных работ в соответствующих сборниках трудов конференций.

По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ в реферируемых журналах Доклады Академии Наук [77], Письма в ЖЭТФ [78], Synthetic Metals [79,80] и Высокомолекулярные соединения [81].

ГЛАВА 1. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ И ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНВИНИЛЕНОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Основные модели КРС и поглощения света полиацетиленами

Проведем краткий обзор и анализ основных моделей, описывающих взаимодействие света с полиацетиленами. Особое внимание обратим на особенности поглощения света и КРС в полиацетилене, предсказываемые рассматриваемыми моделями. Здесь и далее по тексту будем называть полиацетиленом (ПА) реальные образцы полиацетилена, исследуемые в экспериментах, в противоположность бесконечной идеальной сопряженной цепи полиацетилена, отвечающей химической формуле $(\text{CH})_x$, которую будем называть “сопряженной цепью ПА”.

1.1.1. Модель бимодального распределения (МБиР)

Модель бимодального распределения по длинам сопряжения (МБиР) представлена в работе [82] и развита в работах [83,84]. Достаточно полное описание МБиР дано в работе [20]. Модель успешно применялась для описания полиенов, различных форм ПА и его изотопически замещенной формы $(\text{CD})_x$ [36,38,85].

1.1.1.1. Основная идея модели

В МБиР предполагается, что ПА состоит из сопряженных цепей различной длины. Распределение по длинам сопряжения представлено двумя гауссовыми функциями: одна центрирована относительно длинных цепей, которые, по мнению авторов, образовались в результате полимеризации при синтезе ПА, вторая центрирована относительно коротких цепей и отвечает за фрагменты, возникшие в ходе цис-транс изомеризации синтезированного полимера. Такое распределение по длинам сопряжения названо авторами бимодальным. Все свойства полиеновой цепи заданной длины рассчитываются в приближении модели Хюкеля [6].

1.1.1.2. Допущения и алгоритм расчета

Основными расчетными формулами в МБиР являются:

$$I(\omega_i) = \sum_{n=1}^N (P_1(n) \cdot I_1(\omega_i, n) + P_2(n) \cdot I_2(\omega_i, n)), \quad (1.1)$$

$$P_{ph}(\omega_i, \Omega) = \sum_{n=1}^N \sum_{s=1}^2 (P_1(n) \cdot S_{1,s}(\omega_i, \Omega, n) + P_2(n) \cdot S_{2,s}(\omega_i, \Omega, n)),$$

$$P_1(n) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma_1^2}} \cdot e^{-\frac{(n-N_1)^2}{2 \cdot \sigma_1^2}} \cdot G, \quad P_2(n) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma_2^2}} \cdot e^{-\frac{(n-N_2)^2}{2 \cdot \sigma_2^2}} \cdot (1-G), \quad (1.2)$$

где:

$I(\omega_i), I_{1,2}(\omega_i, n)$ – коэффициент поглощения ПА на частоте ω_i , коэффициент поглощения коротких полиенов длины n на частоте ω_i и длинных полиенов длины n на частоте ω_i , соответственно,

N – максимальная длина сопряжения,

$P_{1,2}(n)$ – гауссовы функции распределения по длине сопряжения n для коротких и длинных полиенов,

$N_{1,2}$ – наиболее вероятная длина полиена в распределениях $P_{1,2}(n)$,

$\sigma_{1,2}^2$ – дисперсия распределений $P_{1,2}(n)$,

G – вклад коротких полиенов в распределение по длинам сопряжения,

$P_{ph}(\omega_i, \Omega)$ – вид спектра КРС ПА при возбуждении на ω_i и наблюдении на отстройке Ω от ω_i ,

$S_{1/2,s}(\omega_i, \Omega, n)$ – вид спектра КРС моды ν_1 или ν_3 , ($s=1$ или 2 соответственно) полиена длины n при возбуждении на ω_i и наблюдении на отстройке Ω от ω_i .

Длинными полиенами в модели называются полиены с $n > 30$. Для таких полиенов выполнен расчет матричных элементов электронно-колебательных переходов и величин $I_2(\omega_i, n)$ и $S_{2,s}(\omega_i, \Omega, n)$. Для частот колебательных мод получено соотношение:

$$\Omega_\nu(n) = \Omega_\nu^\infty + \frac{D_\nu}{n^2}, \quad (1.3)$$

где $\Omega_\nu(n)$ – частота колебательной моды ν полиена длины n ,
 Ω_ν^∞ – частота колебательной моды ν полиена бесконечной длины,
 D_ν – коэффициент, определяемый из модели.

Для коротких полиенов ($3 < n < 30$) в рамках модели Хюкеля определены волновые функции в одноэлектронном приближении с учетом перекрытия соседних π -орбиталей и электронно-колебательного взаимодействия. Для частот колебательных мод коротких полиенов приняты соотношения вида:

$$\Omega_\nu(n) = \Omega_\nu^\infty + \frac{D_\nu}{n}. \quad (1.4)$$

1.1.1.3. Достоинства модели

К сильным сторонам МБиР можно отнести точный и аккуратный расчет в рамках подхода Хюкеля всех характеристик полиенов, необходимых для моделирования спектров поглощения и КРС ПА в присутствии неоднородного уширения. Другое достоинство модели – введение достаточно наглядного распределения по длинам сопряжения. Сделанный выбор распределения по длинам сопряжения оказался весьма удачным, о чем свидетельствует обширный экспериментальный материал, накопленный и обработанный авторами МБиР.

1.1.1.4. Недостатки модели

Существенным недостатком МБиР, на наш взгляд, является слабая обоснованность с физической точки зрения бимодального распределения по длинам сопряжения. Представляется возможным обосновать предположение о наличии “коротких” и “длинных” сопряженных фрагментов в некоторых формах ПА, но гауссов характер распределения по длинам сопряжения “коротких” и “длинных” сопряженных фрагментов неочевиден.

Другим недостатком МБиР можно назвать большое (пять) количество варьируемых параметров распределения по длинам сопряжения, подбираемых для каждого набора экспериментальных данных. Эти подгоночные параметры не могут быть независимо определены из каких-либо экспериментальных соображений, что придает модели гибкость, не обоснованную с физической точки зрения.

1.1.1.5. Некоторые характерные результаты

Для сравнения с экспериментом в ГЛАВЕ 3 выпишем характерный для МБиР набор параметров бимодального распределения, полученный в работе [86] для пленок транс-ПА:

$$\begin{aligned} N_1 &= 100, \\ \sigma_1 &= 50, \\ N_2 &= 15, \\ \sigma_2 &= 7, \\ G &= 0.75, \\ \gamma &= 0.1 \text{ эВ} \quad - \text{однородная ширина электронного состояния,} \\ \Delta_n &= 12 \text{ см}^{-1} \quad - \text{однородная ширина колебательного состояния.} \end{aligned} \tag{1.5}$$

1.1.2. Модель амплитудных мод (МАМ)

Модель амплитудных мод (МАМ), называемая в англоязычной литературе Amplitude Mode Model, представлена в работах [31,35,87]. Теоретические аспекты МАМ освещены также в следующих работах: [40,45] – рассмотрение КРС активных мод ПА в рамках МАМ, [30] – объяснение изотопических сдвигов линий КРС ПА в МАМ. МАМ также применялась в работе [88] для объяснения формы и положения линий КРС ПА при различных значениях давления, в работах [39,89] для классификации дефектов в ПА и их влияния на моды в КРС и ИК поглощении и в работе [90] для объяснения влияния температуры на моды в КРС и ИК поглощении ПА. Наиболее полное описание МАМ дано в работе [31], на которую мы будем опираться в дальнейшем рассмотрении.

1.1.2.1. Основная идея модели

МАМ основана на рассмотрении ПА как бесконечной димеризованной цепи, обладающей свойствами одномерного полупроводника. Основное состояние такой цепи, в соответствии с теоремой Пайерлса [138], соответствует некоторой амплитуде димеризации u , где u – полуразность между длинами соседних С-С и С=С связей. Ширина оптической щели $2\Delta_d$ димеризованной цепи зависит от u . В простейшем случае, без учета электрон-электронных взаимодействий, $2\Delta_d = 8 \cdot \beta \cdot u$, где β – константа, отвечающая за электрон-фононное взаимодействие в линейном приближении. Колебания С-С и С=С связей изменяют u , следовательно, модулируют $2\Delta_d$. В МАМ вводится параметр связи $\tilde{\lambda}$, который отвечает за

перенормировку частот колебательных мод ω вследствие димеризации относительно их значений ω_0 при $u=0$:

$$2 \cdot \tilde{\lambda} = \frac{\omega^2}{\omega_0^2}. \quad (1.6)$$

В МАМ предполагается, что ПА состоит из цепей сопряженного полимера с различным значением $\tilde{\lambda}$. Вводится распределение $P(\tilde{\lambda})$, определяющее содержание в ПА цепей с заданным $\tilde{\lambda}$. Введя таким образом неоднородное уширение, авторы моделируют спектры поглощения, КРС и фотоиндуцированного поглощения различных форм ПА и его изотопически замещенных производных.

1.1.2.2. Основные расчетные формулы

Соотношение (1.6) МАМ может быть обобщено на случай ряда колебательных мод:

$$\prod_{n=1}^{N_m} \frac{\omega_n^2}{\omega_0^2} = 2 \cdot \tilde{\lambda}, \quad (1.7)$$

где N_m – количество колебательных мод в рассматриваемой системе.

Соотношение (1.7) называется “правилом произведения” и может быть записано в виде (1.8), который допускает прямую экспериментальную проверку.

$$\prod_{n=1}^{N_m} \omega_n^2 = const. \quad (1.8)$$

В рамках МАМ получено следующее выражение для сечения резонансного КРС:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \sim \frac{\lambda}{E_g^2(\tilde{\lambda}_\omega)} \cdot \left| f \left(\frac{\hbar \cdot \omega_L}{E_g^2(\tilde{\lambda}_\omega)} \right) \right|^2 \cdot P(\tilde{\lambda}_\omega), \quad (1.9)$$

- где ω_L – частота фотона возбуждения КРС,
 $P(\tilde{\lambda}_\omega) \cdot d\tilde{\lambda}_\omega$ – доля цепей ПА от их общего количества с параметром связи лежащим в пределах $(\tilde{\lambda}_\omega; \tilde{\lambda}_\omega + d\tilde{\lambda}_\omega)$,
 $E_g(\tilde{\lambda}_\omega)$ – ширина запрещенной зоны цепей ПА с параметром связи $\tilde{\lambda}_\omega$,
 $f(x)$ – аналитическая функция, обладающая резким максимумом при $x=1$, точное выражение для $f(x)$ приведено в работе [31].

Наиболее важное следствие формулы (1.9) – предсказываемый МАМ достаточно необычный вид спектров КРС ПА. Каждая линия КРС в МАМ может иметь два пика, один – основной, он соответствует максимуму функции распределения $P(\tilde{\lambda}_\omega)$ и не зависит от ω_L ; второй – сопутствующий, соответствует резонансу функции $f(x)$ в выражении (1.9), положение этого пика зависит от ω_L .

1.1.2.3. Достоинства модели

Уникальное достоинство МАМ – ее простота и наглядность, а так же применимость к любым димеризованным одномерным цепочкам. Полученное в МАМ правило произведения (1.7) позволяет проверять некоторые следствия из модели, не делая никаких предположений о виде распределения по λ .

1.1.2.4. Недостатки модели

Недостатком МАМ является несоответствие модели экспериментальным данным по поглощению света и КРС на длинных полиенах, таких как, например, транс- β -каротин и транс-сфероиден, химически близких к транс-ПА. В работах [15,17,91] показано, что спектры поглощения этих молекул имеют выраженную колебательную структуру, что противоречит МАМ. Отметим, что такая колебательная структура спектра поглощения наблюдалась и в некоторых формах транс-ПА [27].

МАМ основана на приближении бесконечной цепи, поэтому не описывает короткие фрагменты цепей ПА, наличие которых в ПА не вызывает сомнения [20]. Заметим, что именно на коротких фрагментах цепей ПА (см. работы [38,92]) обычно проводится проверка моделей такого типа.

Наконец, в МАМ вклад в интенсивность КРС цепей с любым возможным $\tilde{\lambda}_\omega$ по порядку одинаков, хотя во всех численных расчетах (см., например, [93]) указывается, что

интенсивность КРС очень быстро растет с увеличением длины сопряженного фрагмента цепи.

1.1.2.5. Некоторые характерные результаты

В рамках МАМ возможно прямое вычисление функции распределения $P(\tilde{\lambda})$ по экспериментальным данным спектроскопии возбуждения КРС в соответствии с выражением (1.9). Характерное для МАМ распределение $P(\tilde{\lambda})$ для пленки транс-ПА Ширакавы приведено на Рис. 7.

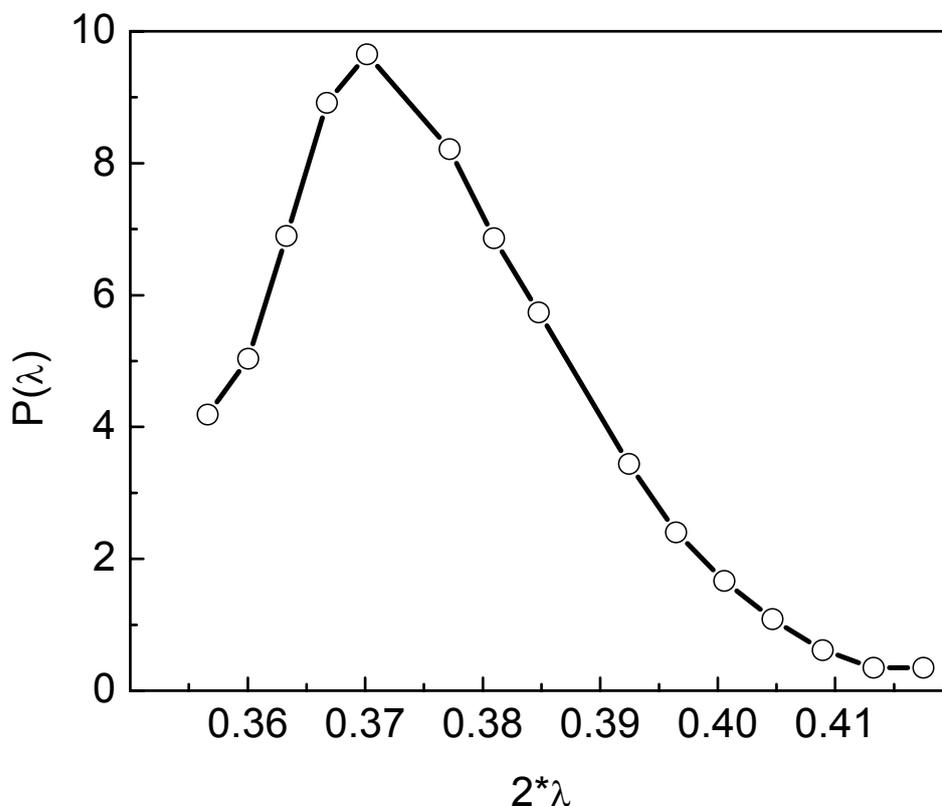


Рис. 7. Характерный вид распределения $P(\lambda)$ по значениям параметра связи λ транс-ПА рассчитанный в рамках МАМ. Приведены данные из работы [31], FIG. 11.

1.1.3. Базовая модель электронно-колебательного взаимодействия

В работе [32] представлена развитая Закарайя и Майсурадзе теория, названная авторами базовой моделью электронно-колебательного взаимодействия (МЭКВ), показано ее применение для объяснения спектра возбуждения КРС в ПА.

1.1.3.1. Основная идея модели

МЭКВ относится к классу моделей, в которых неоднородное уширение введено через эмпирическую константу, описывающую флуктуации ширины запрещенной зоны вследствие взаимодействия цепи ПА с окружением. Зависимость сечения КРС на колебаниях углерод-углеродных связей от длины волны возбуждения в МЭКВ определяется поглощением света полимерной цепочкой. При моделировании спектра поглощения света учитывается поглощение на всех колебательных подуровнях возбужденного электронного состояния, сглаженное влиянием неоднородного уширения.

1.1.3.2. Допущения и алгоритм расчета

Основная формула для расчета сечения резонансного КРС $S_{n_g}(\omega)$ в МЭКВ:

$$S_{n_g}(\omega) \approx \mu_{eg}^4 \cdot \left| \sum_{k_e} \frac{\langle 0_g | k_e \rangle \cdot \langle k_e | n_g \rangle}{\omega - \omega_{eg} - \varepsilon_{k_e} + i \cdot \Gamma_{k_e}} \right|^2, \text{ где} \quad (1.10)$$

$|0_g\rangle, |n_g\rangle$ – колебательные волновые функции в основном и n_g -м возбужденном колебательном состоянии, соответственно, основного электронного состояния,

$|k_e\rangle$ – колебательная волновая функция в возбужденном электронном состоянии с энергией ω_{eg} , находящимся в резонансе с основным электронным состоянием,

ε_{k_e} – колебательная энергия состояния $|k_e\rangle$ по отношению к рассматриваемому электронному переходу с энергией ω_{eg} ,

μ_{eg}, Γ_{k_e} – дипольный момент и константа затухания рассматриваемого электронного перехода.

Выражение (1.10) усредняется по распределению ширин запрещенных зон ω_{eg} , которое задается гауссовым законом вблизи среднего значения $\overline{\omega_{eg}}$ с параметром распределения σ_G . Введение неоднородного уширения такого вида авторы объясняют учетом влияния флуктуаций окружения цепи ПА, которое, по их мнению, должно приводить к модуляции ширины щели. Заметим, что такое усреднение означает переход от однородно уширенного лоренцева контура поглощения для электронных переходов к неоднородно

уширенному контуру линии поглощения, описываемому функцией Фойгта, которая может быть представлена как свертка распределений Лоренца и Гаусса.

Важным фактором, влияющим на $S(\omega)$, авторы считают изменение равновесной ядерной конфигурации вследствие электронного возбуждения. Колебательные моды в МЭКВ описываются в гармоническом приближении. Эффекты дисперсии колебательных частот не рассматриваются. Для ПА учтены колебательные моды ν_1 и ν_3 и, соответственно, две нормальные координаты Q_1 и Q_2 .

Подгонка МЭКВ под экспериментальные данные осуществляется минимизацией функционала квадрата разности теоретического и экспериментального спектров возбуждения КРС. При минимизации варьируются смещения нормальных координат Q_{10} , Q_{20} в возбужденном электронном состоянии и однородное и неоднородное уширения Γ_G и σ_G электронного перехода с энергией ω_{eg} .

1.1.3.3. Достоинства модели

К достоинствам модели можно отнести учет вклада всех колебательных подуровней возбужденного электронного состояния и малое число эмпирических параметров, введенных для описания колебательной подсистемы.

1.1.3.4. Недостатки модели

В МЭКВ недостаточно используются известные особенности ПА: в модели отсутствуют такие общепринятые параметры, характеризующие сопряженную цепь, как длина сопряжения, интеграл перекрытия атомных орбиталей и т.п. В МЭКВ отсутствует эффект дисперсии колебательных мод.

Анализ работы [32] показывает, что используемый авторами МЭКВ экспериментальный материал, по-видимому, недостаточен для стабильной работы расчетного алгоритма минимизации функционала относительно значений однородного и неоднородного уширений. Это приводит к большому разбросу полученных в работе значений σ_G и Γ_G .

1.1.3.5. Некоторые характерные результаты

Для растворимой формы транс-ПА в МЭКВ получены следующие значения параметров, отвечающих за неоднородное и однородное уширения в спектрах поглощения транс-ПА:

$\sigma_G=441 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_G=331 \text{ см}^{-1}$ – расчет по данным возбуждения КРС колебательной моды ν_3 ,
 $\sigma_G=563 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_G=32 \text{ см}^{-1}$ – то же для колебательной моды ν_1 .

Для пленки транс-ПА в МЭКВ получено:

$\sigma_G=1943 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_G=27 \text{ см}^{-1}$ – расчет по данным возбуждения КРС колебательной моды ν_3 .

1.1.4. Модель горячей люминесценции

Как показано выше, основные гипотезы, объясняющие дисперсию КРС в ПА, основаны на введении неоднородного уширения. Но в литературе представлена и иная точка зрения [37], согласно которой резонансное КРС в ПА может быть интерпретировано как горячая люминесценция.

Соотношение люминесценции и резонансного КРС неоднократно обсуждалось, например, в работах [94,95]. Горячая люминесценция, т.е. излучательная рекомбинация нетермализованных электронно-дырочных пар, может происходить в одномерном полупроводнике ПА по аналогии с классическими полупроводниками (см. Главу 7 монографии [96]). Такой процесс может происходить через каскадное испускание экситоном фононов, что выглядит в спектре излучения как пики, сдвинутые в длинноволновую область на частоты, кратные энергиям фононов. Причем, в отличие от рассмотрения по теории возмущений, интенсивности многофононных пиков в модели горячей люминесценции сравнимы, они проявляются во всей области спектра, пока энергия выходящего резонанса выше ширины запрещенной зоны (см. параграф 7.2 в [96]). Именно так выглядят обертона резонансного КРС в НПА, в работе [23] экспериментально обнаружены 9 интенсивных обертонов и их комбинаций при возбуждении КРС на 488 нм. Предложенный в работе [37] подход также позволяет качественно объяснить дисперсию КРС ПА в стоксовой области.

Как указано в работе [95], чтобы доказать или опровергнуть гипотезу о горячей люминесценции в ПА необходимо, во-первых, исследовать КРС и люминесценцию с высоким (<100 фс) временным разрешением, во-вторых, разработать модель, учитывающую рекомбинацию нетермализованных электронно-дырочных пар в ПА. Для исключения влияния неоднородного уширения такая модель должна быть апробирована на сопряженных

системах с весьма узким распределением по ЭФДС. В настоящее время обозначенные выше задачи не решены, поэтому обсуждать более подробно модель горячей люминесценции в ПА мы не будем.

1.2. Спектроскопия КРС полипарафениленвиниленов

1.2.1. Полипарафениленвинилены

Полипарафениленвинилены являются одними из наиболее исследуемых люминесцирующих СП [97-99]. Структура полипарафениленвинилена (PPV) показана на Рис. 8. За π -сопряжение в PPV отвечают совместно бензольные кольца и мостики винильных групп. Период цепи PPV составляет 6,6 Å. Молекула PPV может содержать от десятков мономерных фрагментов до сотен тысяч.

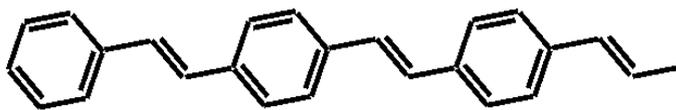


Рис. 8. Структура полимерной цепи PPV.

Наибольшей степени π -сопряжения цепи PPV отвечает максимальное перекрытие р-облаков соседних атомов углерода и плоская конфигурация молекулы. Такая цепь PPV центросимметрична, что приводит к альтернативному запрету в спектрах ИК поглощения и КРС [100]. Однако, из-за отталкивания между атомами водорода, принадлежащими винильным группам и бензольным кольцам, бензольные кольца выходят из плоскости цепи на углы порядка 5° . Это ухудшает сопряжение в цепи полимера и снижает симметрию молекулы, делая ИК моды слабозрешенными в КРС и наоборот [99].

Как указано во ВВЕДЕНИИ, особый практический интерес представляют замещенные модификации PPV, которые благодаря наличию длинных алкильных заместителей обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. Растворимость полимера делает возможным изготовление пленок с использованием дешевых и хорошо отработанных технологий [101].

Одной из наиболее изученных растворимых форм PPV является МЕН-PPV (см. Рис. 5), хорошую растворимость которому придают асимметричные боковые заместители. МЕН-PPV широко используется как компонент рабочей среды в полимерных преобразователях солнечной энергии [14,49]. Смесь МЕН-PPV и фуллерена в твердой фазе – одна из наиболее

активно изучаемых смесей, в которой, как полагают, образуется гетеропереход в объеме [55,56,102,103].

1.2.2. Основные особенности КРС полипарафениленвиниленов

Характерный спектр КРС PPV в твердой фазе представлен на Рис. 9. В отличие от конечных аналогов PPV (транс-стильбен, дистерилбензол, дистерилвинилвинилен и т.п.) [104], спектр КРС PPV представлен несколькими линиями, которые могут быть приписаны (см. работы [98,104-106]) следующим образом:

- $\nu=966 \text{ см}^{-1}$ – колебание С-Н связей винильных групп с выходом из плоскости [99,107],
- $\nu=1174 \text{ см}^{-1}$ – колебание растяжения-сжатия С-С связей совместно с деформационным колебанием (изгиб) С-Н связей бензольного кольца,
- $\nu=1330 \text{ см}^{-1}$ – колебание растяжения-сжатия С=С связей совместно с деформационным колебанием (изгиб) С-Н связей винильных групп,
- $\nu=1550 \text{ см}^{-1}$ – колебание растяжения-сжатия С=С связей бензольного кольца,
- $\nu=1586 \text{ см}^{-1}$ – симметричное колебание растяжения-сжатия бензольного кольца, наиболее интенсивная линия спектра КРС PPV,
- $\nu=1625 \text{ см}^{-1}$ – колебание растяжения-сжатия С=С связей винильных групп.

Интенсивная линия КРС на $\sim 1586 \text{ см}^{-1}$ с двумя более слабыми сателлитами представленная на Рис. 6 – отличительная черта всех форм PPV и его производных.

В отличие от ПА, в полипарафениленвиниленах эффектами дисперсии КРС можно пренебречь [11]. Это не означает, что в полипарафениленвиниленах отсутствует распределение по длинам сопряжения цепей [106], но зависимость положения наиболее сильных линий КРС (например, линии $\sim 1586 \text{ см}^{-1}$) от длины сопряженной цепи в полипарафениленвиниленах слабая или не наблюдается вовсе [104].

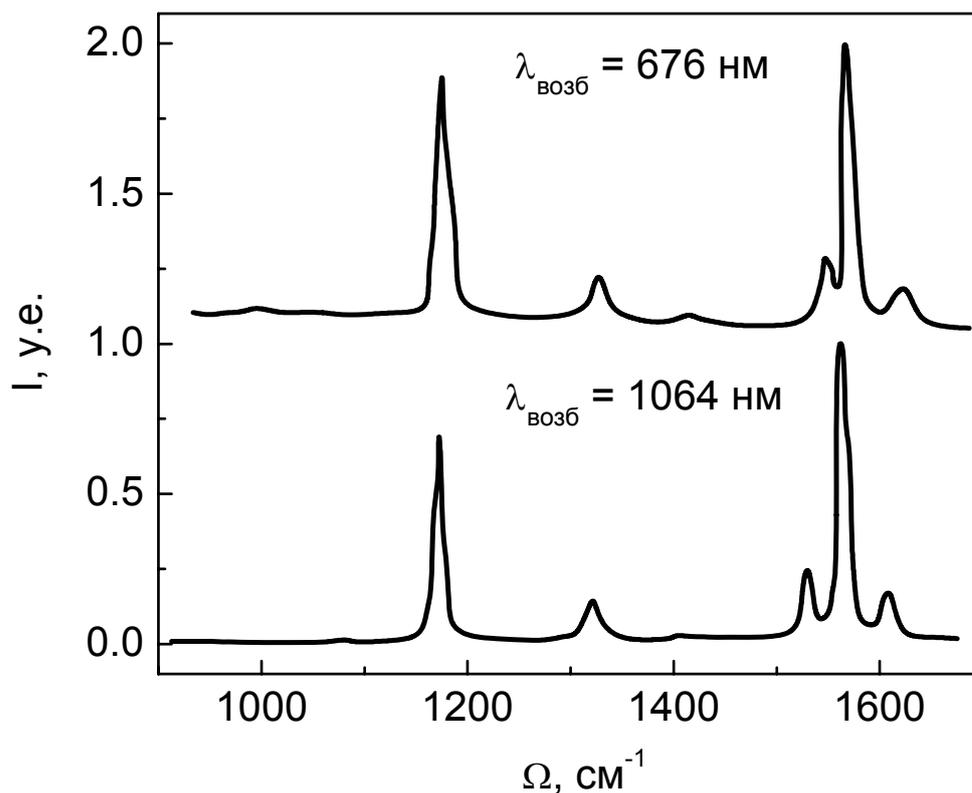


Рис. 9. Спектр КРС PPV в твердой фазе при возбуждении на длинах волн 676 и 1064 нм из работы [106].

1.2.3. Смещение линий в спектрах КРС PPV при легировании

Легирование PPV сильными электронными акцепторами приводит к существенным изменениям в колебательных спектрах. При удалении одного электрона на каждый мономер (легирование FeCl_3) происходит изменение структуры полимера с бензоидной на хиноидную [108], см. Рис. 10. Интенсивная в КРС мода $\sim 1586 \text{ см}^{-1}$ при легировании смещается, причем величина смещения может служить достаточно точным индикатором изменения электронной плотности на бензольных кольцах PPV.

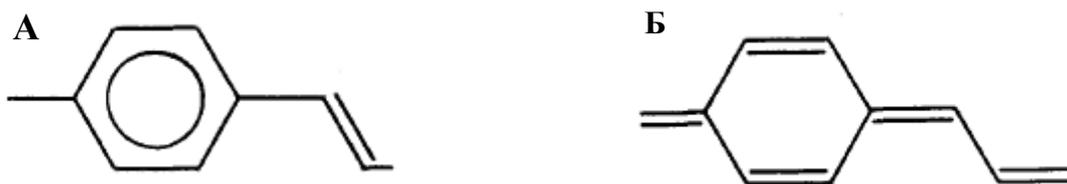


Рис. 10. А - бензоидная структура PPV, Б - хиноидная структура PPV при легировании полимера сильным электронным акцептором.

На Рис. 11 представлены спектры КРС PPV легированного ClO_4 . На спектре КРС при возбуждении на длине волны 1064 нм явно выражена интенсивная линия 1555 cm^{-1} , отвечающая симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп. Такая же линия в нейтральном PPV находится на 1582 cm^{-1} (см. Рис. 9). Т.е. при легировании PPV до уровня, соответствующего удалению одного электрона в расчете на мономерное звено, указанная линия КРС PPV смещается на 27 cm^{-1} в область меньших частот.

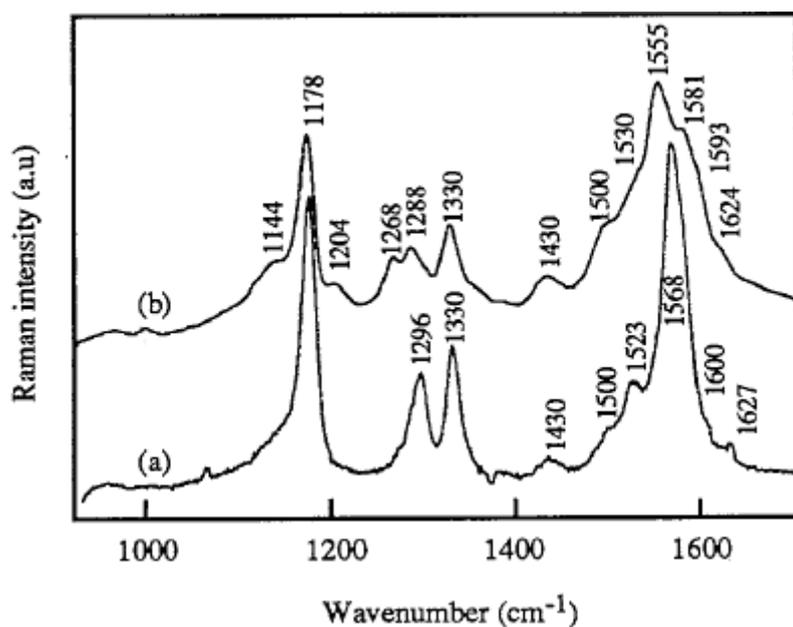


Рис. 11. Спектры КРС PPV легированного ClO_4 из работы [109]. Длины волн возбуждения: (a) - 676 нм, (b) - 1064 нм.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА СПЕКТРОСКОПИИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

2.1. Спектрометр комбинационного рассеяния света

В данной работе для исследования СП методом спектроскопии КРС на базе оптомеханической части двойного монохроматора ДФС-52 производства “ЛОМО” построен КР-спектрометр. Прибор предназначен для изучения спектров КРС растворов и пленок СП в диапазоне длин волн 400–900 нм. Система регистрации спектрометра подходит для работы с непрерывными и импульсными лазерами. Управление работой прибора и накопление экспериментальных данных осуществляется персональным компьютером по заданной пользователем программе.

2.1.1. Технические характеристики

Спектральное разрешение, светосила и уровень рассеянного излучения КР-спектрометра определяются техническими данными блока монохроматизации, приведенными в Табл. 1.

		Дифракционные решетки, штр/мм	
		1800	1200
Относительное отверстие монохроматора		1:6	
Фокусное расстояние зеркальных параболических объективов, мм		600	
Область работы,	нм	400-600	600-900
	см ⁻¹	16667-25000	11111-16667
Длина волны максимальной концентрации энергии, нм		480	750
Минимальная ширина аппаратной функции на полувысоте, см ⁻¹		0,3	0,3
Величина обратной линейной дисперсии, нм/мм		0,39	0,58

Табл. 1. Характеристики оптической части монохроматора ДФС-52.

Для регистрации рассеянного излучения в спектрометре используется охлаждаемый фотоэлектронный умножитель, работающий в режиме счета фотонов. Основные параметры системы регистрации приведены в Табл. 2.

Спектральный диапазон, нм	185-900	
Квантовая эффективность фотокатода в диапазоне 185-800 нм, не менее, %	3	
Темновые отсчеты, не более, с ⁻¹	10	
Длительность строба, нс	10-1000	
Режим работы	непрерывный	стробируемый**
Скорость счета*, с ⁻¹	0 – 10 ⁶	0 – 4*10 ³

Табл. 2. Характеристики системы счета фотонов.

* - определяется для линейности счета не хуже 1%

** - параметры стробирования: $\tau=50-1000$ нс, $\nu < 20$ кГц.

2.1.2. Состав и функциональная схема спектрометра

Спектрометр состоит из следующих блоков (см. Рис. 12):

- Монохроматор – оптомеханическая часть монохроматора ДФС-52, предназначена для выведения на выходную щель заданного участка спектра излучения с входной щели.
- Л – лазерный источник возбуждения КРС.
- БО – блок образцов. В данном блоке располагаются исследуемые образцы, оптика блока обеспечивает фокусировку лазерного излучения на исследуемый образец, собирает рассеянное излучение и проецирует его на входную щель монохроматора. Данный блок содержит фотодетекторы средней мощности и стробирования (не изображены на схеме) для работы БСФ в режиме стробированного счета.
- БРИ – блок регистрации излучения, содержит охлаждаемый ФЭУ, обеспечивает регистрацию рассеянного излучения.
- БСТ – блок термостабилизации, предназначен для поддержания заданной температуры ФЭУ БРИ, является также источником питания для всех устройств БРИ.

- БСФ – блок счета фотонов, предназначен для счета одноэлектронных импульсов, поступающих с ФЭУ. К БСФ подключаются фотоприемники средней мощности и стробирования (не изображены на схеме).
- БУШД – блок управления шаговым двигателем. Управляет шаговым двигателем привода решеток монохроматора.
- ПК – персональный компьютер с установленным программным обеспечением управления спектрометром DFS-52M2.VI. Управляет всеми узлами спектрометра, осуществляет накопление и обработку спектроскопической информации.

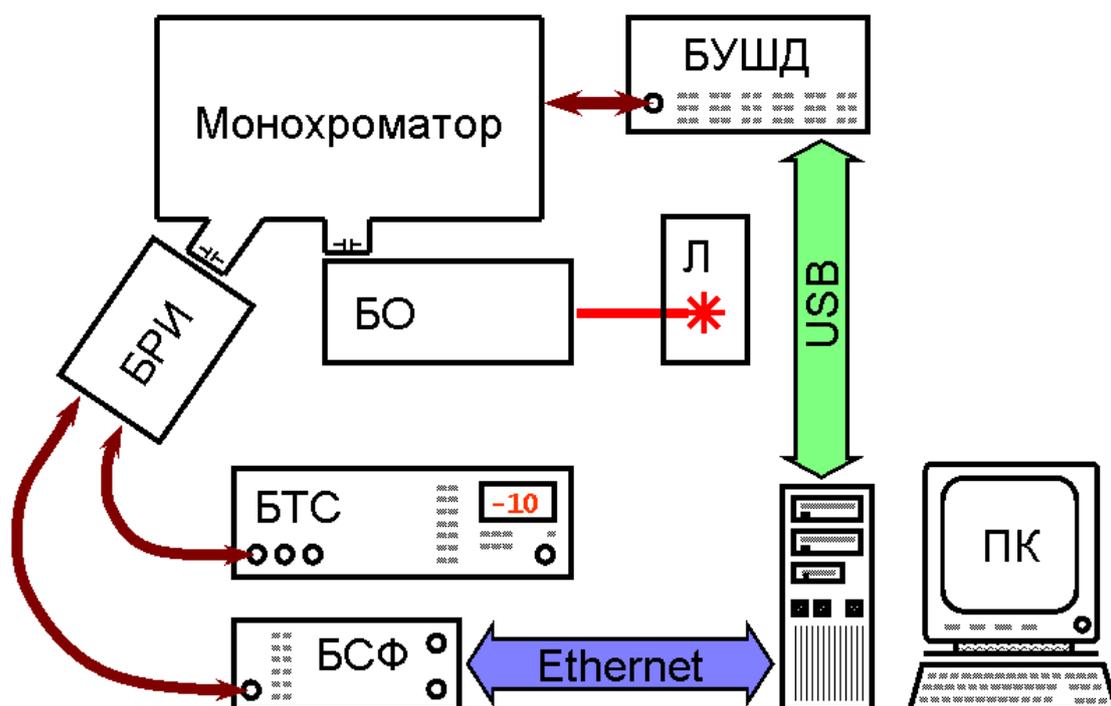


Рис. 12. Функциональная схема спектрометра.

На Рис. 12. приведена функциональная схема спектрометра. Лазерное излучение из Л поступает в БО. Рассеянное на образце излучение фокусируется на входной щели монохроматора. Выделенная монохроматором часть исследуемого спектра передается в БРИ. Сканирование по спектру осуществляется шаговым двигателем под управлением БУШД, поворачивающим дифракционные решетки двойного монохроматора. БУШД подключен к ПК по интерфейсу USB. Электрические импульсы, вырабатываемые БРИ поступают на БСФ. БСФ передает обработанные данные на ПК по каналу Ethernet.

2.1.3. Оптическая схема

2.1.3.1. Оптическая схема монохроматора ДФС-52

Как было указано выше, за основу спектрометра ДФС-52М взята оптомеханическая часть двойного монохроматора ДФС-52 производства “ЛОМО” (см. Рис. 13). Монохроматор построен по симметричной схеме, состоит из двух последовательных ступеней монохроматизации со сложением дисперсии. Излучение со входной щели Щ1, расположенной горизонтально поворачивается в двух плоскостях зеркалами Зр1, направляется на параболическое зеркало Зр2, плоский волновой фронт с зеркала Зр2 направляется на первую из двух плоских дифракционных решеток ДР, установленных на общем поворотном основании. Решетки работают в первом порядке дифракции. Плоский волновой фронт, дифрагировавший на решетке, собирается параболическим зеркалом Зр3 в плоскости промежуточной щели Щ3, в которой формируется изображение входной щели Щ1. Второй каскад монохроматизации работает аналогично первому. В плоскости выходной щели Щ2 формируется изображение промежуточной щели Щ3. Поворотное зеркало Зр6, позволяет направлять свет на Щ2 или в окуляр (не показан на схеме) для визуального контроля прохождения лучом оптической схемы монохроматора. Свет с выходной щели Щ2 попадает на установленный за ней ФЭУ. Все три щели монохроматора радиусные, диапазон раскрытия 0 - 2,2 мм, точность 0,001 мм в диапазоне раскрытия 0 – 0,2 мм и 0,01 мм в диапазоне 0,2 – 2,2 мм. Изображение выходной щели Щ2 проецируется на фотокатод ФЭУ объективом с увеличением 1/20.

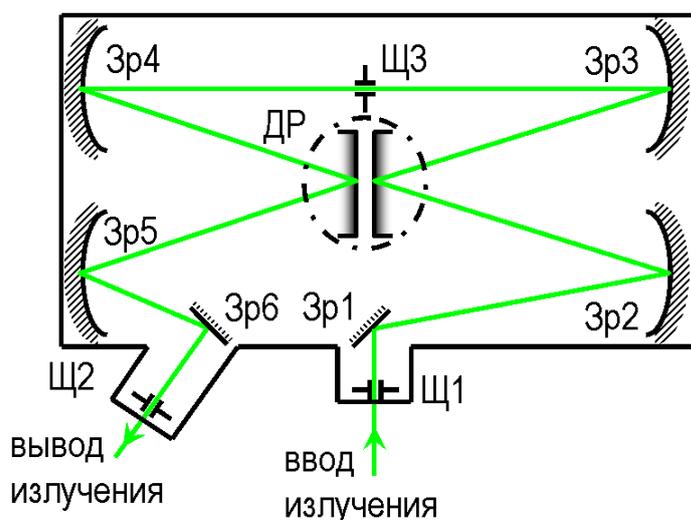


Рис. 13. Оптическая схема монохроматора ДФС-52.

2.1.3.2. Оптическая схема блока образцов

Оптическая схема блока образцов приведена на Рис. 14. Применяемая схема сбора рассеянного излучения “на отражение” удобна для работы с сильно поглощающими растворами и пленками. Фокусирующая лазерное излучение на образец линза составная, представляет пару из цилиндрической и сферической линз, таких, что засвеченная область на образце имеет форму прямоугольника размером 150 мкм х 3 мм, который проецируется полностью на входную щель монохроматора.

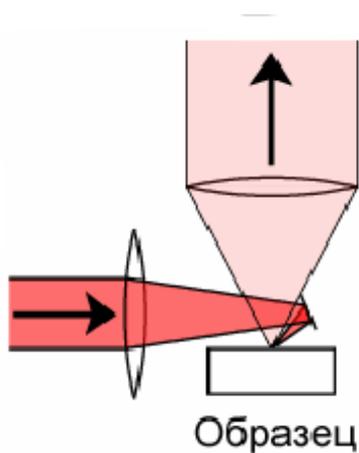


Рис. 14. Оптическая схема сбора рассеянного излучения “на отражение”.

2.1.4. Блок управления шаговым двигателем

БУШД изображен на Рис. 15 и представляет собой компактный многофункциональный микрошаговый контроллер с USB интерфейсом. Он предназначен для местного и/или удаленного управления биполярным шаговым двигателем. БУШД содержит силовой драйвер, интегрированный USB микроконтроллер «все в одном», 3-х портовый USB hub. В устройстве предусмотрены защиты по току, напряжению и температуре. Управление и контроль параметров работы, таких как положение решеток монохроматора, ускорение/замедление, скорость и направление движения осуществляются с персонального компьютера через USB интерфейс. Настройки БУШД могут быть сохранены в энергонезависимой памяти контроллера. Встроенный 3-х портовый USB коммутатор позволяет каскадировать БУШД.

Основные технические характеристики БУШД:

- Точность перемещения: 1, 1/2, 1/4 и 1/8 шага.

- Скорость движения: 2-5000 шагов/с.
- Программируемое ускорение/ замедление: 0–50000 шагов/с².
- Режимы плавного старта/останова.

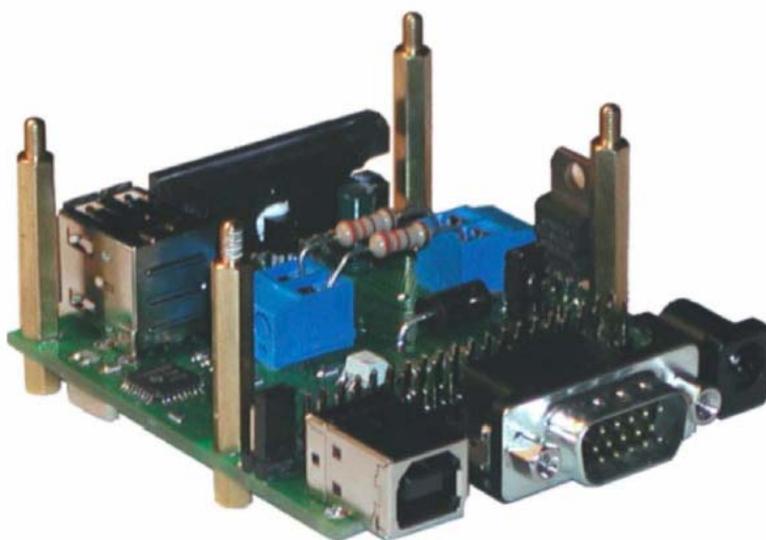


Рис. 15. Внешний вид БУШД.

Взаимодействие ПК и БУШД производится по интерфейсу USB на скорости 12 Мбит/с. Питание логики БУШД осуществляется от ПК через USB. Силовое питание 40 В, 1.5 А подается от отдельного блока питания.

Работа программного обеспечения БУШД производится по следующим правилам. После прихода команды управления (установить скорость вращения, установить дальность вращения, начать движение, прекратить движение, считать текущее положение), команда выполняется, МКК переходит в режим ожидания. Во время вращения ШД, МКК также находится в режиме ожидания, но параллельно опрашивает контакты концевиков и датчик оборотов. При замыкании концевика движение автоматически прекращается, выставляется флаг ошибки – выход за допустимые пределы перемещения. При рассогласовании между датчиком оборотов и количеством шагов перемещения оси ШД более чем на 4 полных шага движение так же прекращается, выставляется флаг ошибки – проскальзывание оси.

2.1.5. Система регистрации рассеянного излучения

Для достижения предельной чувствительности канала регистрации при работе в видимом диапазоне разработан БСФ. Блок предназначен для работы с непрерывными (Ag и

He-Ne лазеры, диодные лазеры ближнего ИК диапазона $\lambda=750, 780, 810$ нм) и импульсными лазерами (II гармоника YAG:Nd лазера в режиме модуляции добротности).

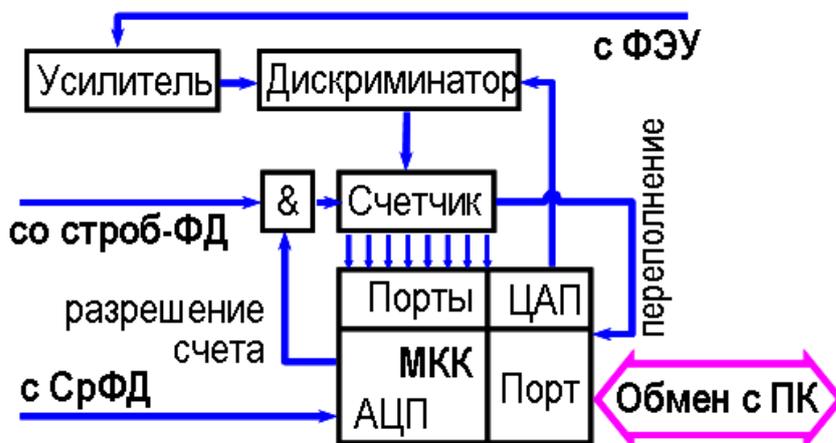


Рис. 16. Блок схема БСФ.

Блок схема БСФ приведена на Рис. 16. Импульсы с ФЭУ, предварительно усиленные инвертирующим предусилителем (расположен в БРИ для снижения уровня помех, выходное сопротивление $R=50$ Ом, коэффициент усиления $K=10$) поступают на вход усилителя ССФ ($K=4$), далее на дискриминатор (формирователь счетных импульсов). Полосы пропускания усилителей более 500 МГц, время срабатывания дискриминатора 3 нс. Порог дискриминации устанавливается ЦАП, интегрированным в МКК БСФ. Диапазон значений порога дискриминации 70-1000 мВ. Нижняя граница определяется порогом устойчивого срабатывания компаратора дискриминатора. Диапазон в 930 мВ разбит в цифровом представлении на 256 уровней, программируемых МКК. Сигнал с фотодетектора канала стробирования переводится встроенным в фотодетектор усилителем и компаратором в прямоугольный импульс разрешения счета (полоса пропускания фотодетектора более 300 МГц). Этот импульс, а так же сигнал разрешения счета с МКК, подаются на схему “И”, которая формирует сигнал разрешения счета для 16-ти разрядного счетчика (время переключения разряда менее 3 нс). 16 разрядов счетчика замкнуты на два 8-разрядных порта МКК. Сигнал переполнения внешнего счетчика запускает внутренний 16-разрядный счетчик МКК. Итого, разрядность счетчика импульсов составляет 32, что соответствует $\sim 4 \cdot 10^9$ импульсов. Сброс внешних счетчиков осуществляется сигналом с МКК (на Рис. 16 не показан).

Функции управления работой БСФ и обмена данными с ПК выполняет 8 разрядный МКК Analog Devices ADuC812. МКК оснащен flash-памятью (многократно перезаписываемая), перепрограммирование осуществляется по стандартному

последовательному интерфейсу. МКК содержит два 12-разрядных ЦАП, 8-ми канальный 12-разрядный АЦП, 512 байт ОЗУ, 8 Кб памяти программ, универсальный последовательный порт.

Работа программного обеспечения БСФ производится по следующим правилам. Через 500 мс после включения питания или перезагрузки МКК (утопленная кнопка на лицевой панели) БСФ готова к работе и ожидает прихода с ПК активизирующей команды. Прием любой команды сопровождается эхо отсылкой принятого управляющего символа обратно в ПК. После прихода команды активизации, МКК отправляет в ПК строку-приветствие и переходит в режим ожидания команды управления. После прихода команды управления (установить время измерения, установить порог дискриминации, считать показания с АЦП, начать счет, прекратить счет, обнулить счетчики, выход из программы и т.п.), команда исполняется, МКК переходит в режим ожидания. Во время счета МКК также находится в режиме ожидания и может выполнять другие команды.

2.1.6. Программное обеспечение DFS-52M2.VI

Управление спектрометром ДФС-52М, запись и первичная обработка спектров осуществляется ПК. Для взаимодействия ПК и аппаратуры спектрометра разработан пользовательский интерфейс DFS-52M2.VI. Программа написана в среде LabView 7.0 для Windows XP. Возможности программы включают:

- 1) Автоматическое тестирование работоспособности подключенного оборудования.
- 2) Автоматическую и ручную калибровку дифракционных решеток, в том числе по реперным линиям, с сохранением калибровочных установок для разных решеток на ПК.
- 3) Автоматизированную запись спектров, с разверткой на экране ПК в процессе измерения.
- 4) Контроль средней мощности лазера возбуждения КРС и соответствующую коррекцию спектров КРС.
- 5) Автоматический расчет погрешностей спектров КРС, при необходимости отбраковку точек, не попадающих в заданный пользователем доверительный интервал.
- 6) Постоянный контроль работоспособности шагового двигателя и механизма поворота решеток.

2.2. Калибровочные и тестовые эксперименты

2.2.1. Калибровка спектрометра по линиям плазмы He-Ne лазера

Калибровка спектрометра проведена по линиям плазмы He-Ne лазера, см. Рис. 17. Калибровка линейна с точностью лучше 5 см^{-1} во всем рабочем диапазоне.

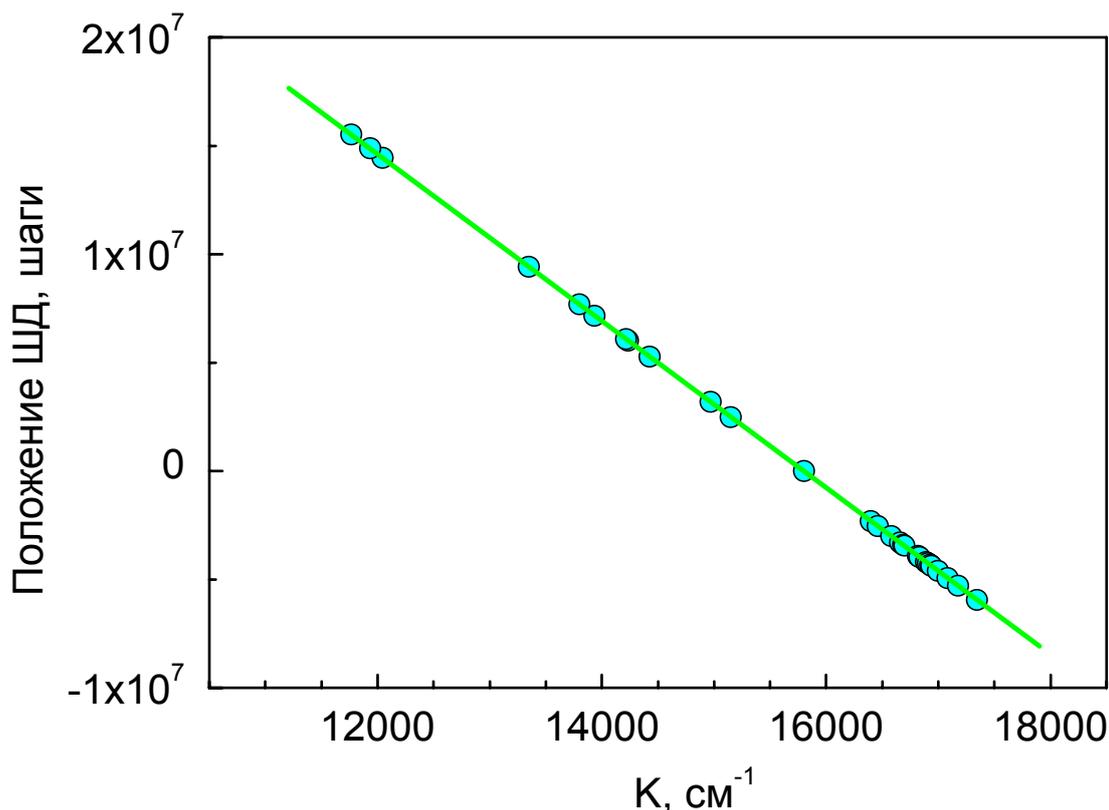


Рис. 17. Калибровка спектрометра ДФС-52. Точки соответствуют линиям излучения гелия или неона.

2.2.2. Тестовые эксперименты в антистоксовой области

Для проверки корректности работы спектрометра в антистоксовой области, а также для отработки техники измерения спектров КРС в стоксовой и антистоксовой областях, были проведены измерения ряда известных из литературы линий КРС нескольких непоглощающих материалов. По результатам измерения интенсивности КРС в тестовых образцах в стоксовой и антистоксовой областях определены термодинамические температуры образцов. Полученные температуры сравнены с результатами прямых измерений, полученных с помощью термопарного термометра.

В тестовых экспериментах использовались следующие источники излучения:

- 488 нм, 7 мВт – “синяя” линия непрерывного аргонового лазера,
- 514 нм, 8 мВт – “зеленая” линия непрерывного аргонового лазера,
- 532 нм, 15 мВт – вторая гармоника непрерывного YAG:Nd лазера с диодной накачкой.

Были выбраны следующие тестовые образцы:

1. Природный минерал кальцит - CaCO_3 , кристалл 10x20x30 мм. Исследовалась интенсивная линия КРС на отстройке $\Omega=1086 \text{ см}^{-1}$, ширина линии $\Delta\Omega=5 \text{ см}^{-1}$, линия отвечает полносимметричному колебанию группы CO_3 .
2. Ниобат лития – LiNbO_3 , пластина шириной 1 мм вырезанная вдоль оптической оси. Исследовалась интенсивная линия КРС на отстройке $\Omega=872 \text{ см}^{-1}$, ширина линии $\Delta\Omega=22 \text{ см}^{-1}$.

После измерения спектры КРС нормировались на функцию спектральной чувствительности установки. Производилось вычитание фона на основе значений сигнала на участках спектра, в которых заведомо отсутствует сигнал КРС. Производилась аппроксимация исследуемого пика гауссовой функцией, для узких относительно аппаратной функции монохроматора или неоднородно уширенных линий и лоренцевой функцией, для однородно уширенных линий, собственная ширина которых превышает ширину аппаратной функции монохроматора. Ширина аппаратной функции Ω_{dev} для каждой исследуемой линии указана на Рис. 18 и Рис. 19.

Для каждой исследуемой линии рассчитаны величины:

- Ω_s, Ω_{as} – положение стоксовой/антистоксовой линии,
- $\Delta\Omega_s, \Delta\Omega_{as}$ – ширина стоксовой/антистоксовой линии,
- S_s, S_{as} – интегральная интенсивность стоксовой/антистоксовой линии.

Во всех расчетах производился пересчет из числа фотоотсчетов в интенсивность излучения. Для расчета интенсивности линии КРС производилось интегрирование вдоль контура полученной на ДФС-52М линии КРС. Температура рассчитывалась в соответствии с распределением Больцмана, на основании соотношения:

$$\frac{I_s}{I_{as}} = \left(\frac{\nu_0 + \Omega}{\nu_0 - \Omega} \right)^4 \times e^{\frac{-h\Omega}{kT}}, \quad (2.1)$$

где

- I_s – интенсивность стоксовой компоненты,
- I_{as} – интенсивность антистоксовой компоненты,
- ν_0 – частота возбуждающего КРС излучения,
- Ω – частота исследуемой КРС активной моды,
- T – температура.

На Рис. 18 приведен спектр КРС кристалла кальцита в стоксовой и антистоксовой областях при возбуждении на длине волны 488 нм. Температура, рассчитанная в соответствии с (2.1) по интегральным значениям S_s и S_{as} , составила 32 ± 5 °С. Температура образца, измеренная термопарой равна 27 ± 1 °С.

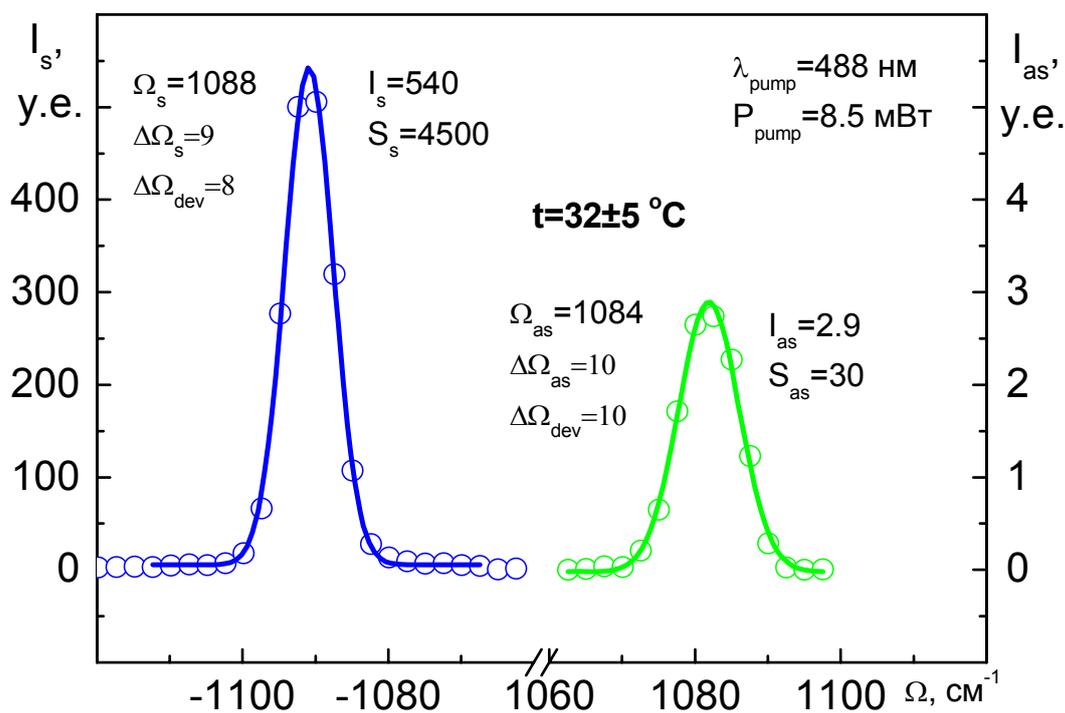


Рис. 18. КРС в кальците, возбуждение на длине волны 488 нм.

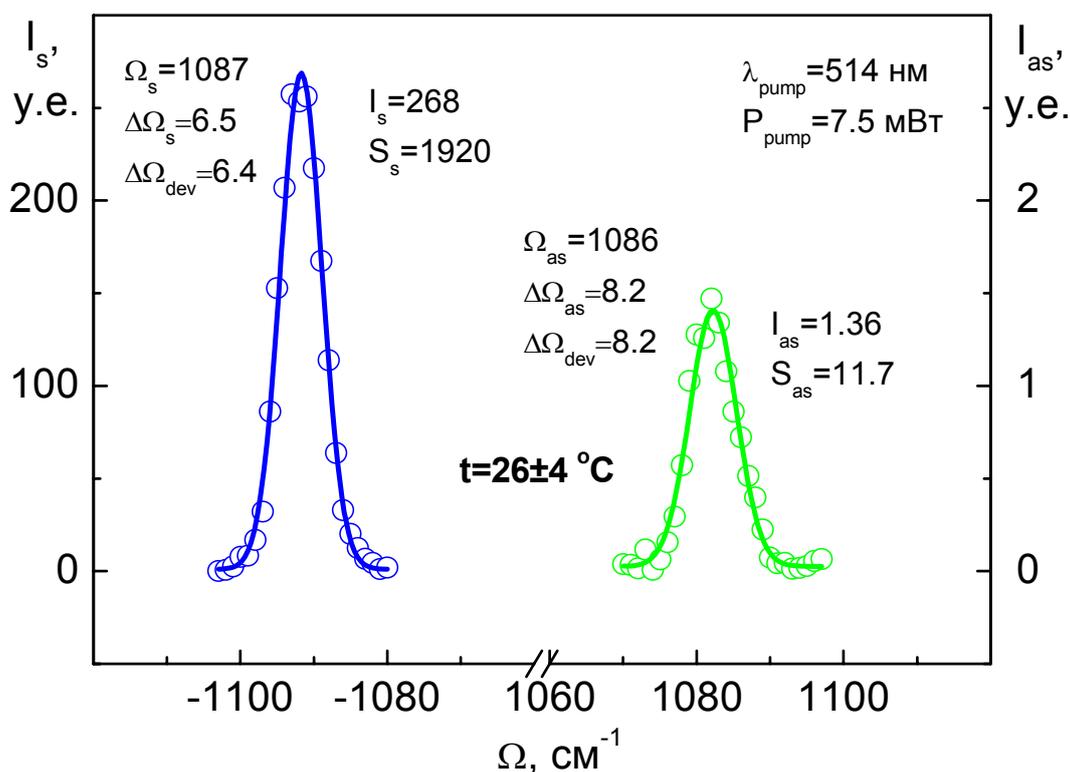


Рис. 19. КРС в кальците, возбуждение на длине волны 514 нм.

На Рис. 19 приведен спектр КРС кристалла кальцита в стоксовой и антистоксовой областях при возбуждении на длине волны 514 нм. Эффективная температура, рассчитанная в соответствии с (2.1) по интегральным значениям S_s и S_{as} , составила 26 ± 4 °C. Температура образца, измеренная термопарой равна 26 ± 1 °C.

Все проведенные тестовые эксперименты показали соответствие положений линий с литературными данными с точностью $2-3$ cm^{-1} , рассчитанные в соответствии с (2.1) температуры с точностью до 5 °C совпадают с данными прямых измерений. Это позволяет утверждать, что разработанный спектрометр КРС пригоден для спектроскопии КРС в стоксовой и антистоксовой областях.

2.3. Измерение поглощения и рассеяния света в тонких пленках

Спектрофотометры обычно измеряют оптическое пропускание образца T , далее на основе этих данных вычисляют оптическую толщину τ в соответствии с соотношением $\tau = -\ln(T)$. Пренебрегая рассеянием и считая образец однородным, можно записать: $\tau = \alpha d$, где α – натуральный показатель поглощения, d – толщина образца. Так вычисляют α из данных спектрофотометрических измерений. Если в образце присутствует светорассеяние, то

оптическая толщина, измеряемая с помощью спектрофотометра, может быть представлена в виде $\tau = \alpha d + \tau_\sigma$, где τ_σ – оптическая толщина, обусловленная светорассеянием. Т.е. знание только величины T не дает возможности корректно определить αd для рассеивающих пленок. Отметим, что в ряде случаев возможно представление: $\tau_\sigma = \sigma d$, где σ – натуральный показатель рассеяния.

В данной работе рассматриваются пленки донорно-акцепторных композиций (ДАК), которые представляют собой смесь полимера – (Д)онор электронов и небольших органических молекул – (А)кцептор электронов. В пленке возможно либо формирование КПЗ, что приводит к возникновению оптически однородного поглощающего в рассматриваемом спектральном диапазоне слоя, либо разделение фаз Д и А, которое может приводить к появлению оптической неоднородности и, как следствие, светорассеянию.

2.3.1. Определение оптической толщины пленки

Рассмотрим оптически однородный поглощающий слой, сформированный при образовании КПЗ в пленке ДАК (см. Рис. 20). Тогда в соответствии с законом Бугера:

$$T_\alpha = e^{-\tau_\alpha}, \quad (2.2)$$

где T_α – оптическое пропускание пленки толщины d (см. Рис. 20),
 $\tau_\alpha = \alpha \cdot d$ – оптическая толщина пленки, связанная с поглощением света,
 α – натуральный показатель поглощения материала пленки.

Перепишем формулу (2.2) в более удобном для проведения дальнейших расчетов виде. Пусть ρ – молярная плотность поглощающей пленки. S_f – площадь рассматриваемого участка пленки (см. Рис. 20). Тогда $\tau_\alpha = \alpha \cdot d = (\alpha/\rho) \cdot ((S_f \cdot d \cdot \rho)/S_f) = (\alpha/\rho) \cdot A_\alpha$, где $A_\alpha = (S_f \cdot d \cdot \rho)/S_f$ – количество молей поглощающего вещества в пленке, приходящихся на единицу площади пленки. Обозначим $a = \alpha/\rho$, тогда:

$$\tau_\alpha = a \cdot A_\alpha. \quad (2.3)$$

Заметим, что a в выражении (2.3) зависит от свойств пленки и не зависит от ее геометрических размеров.

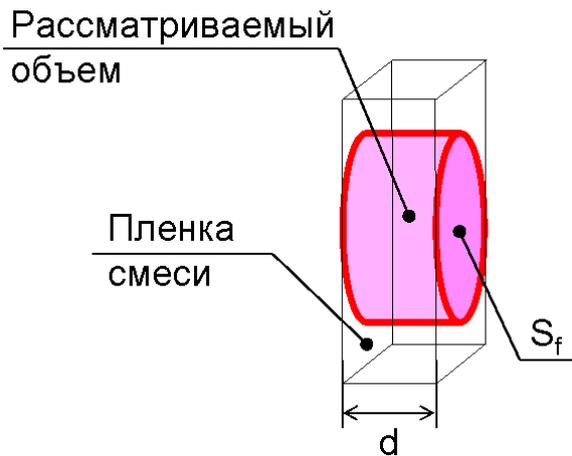


Рис. 20. Поглощение света КПЗ в пленке ДАК.

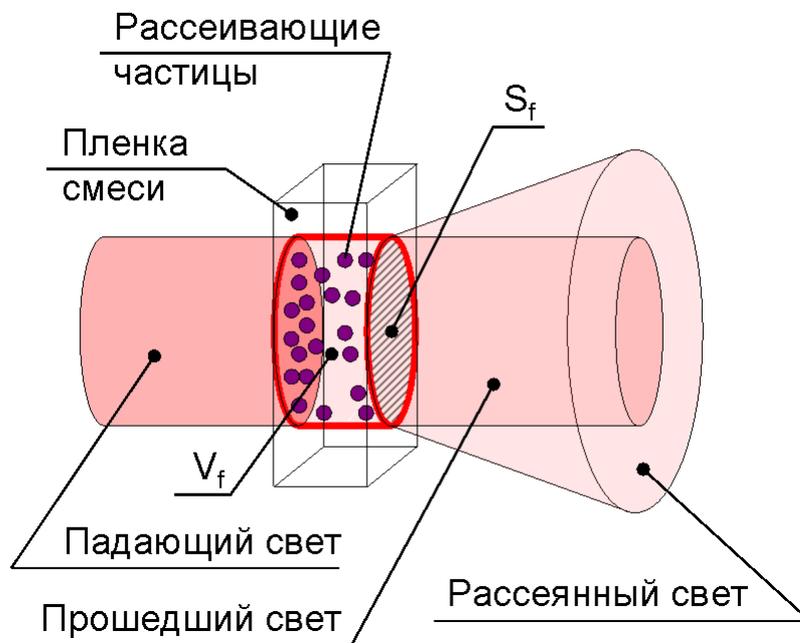


Рис. 21. Рассеяние света в тонкой пленке с неоднородным распределением светорассеивающих частиц.

Рассмотрим теперь светорассеивающую непоглощающую пленку ДАК (см. Рис. 21). Утверждение о возможности представления оптической толщины связанной с рассеянием в виде $\tau_\sigma = \sigma d$, вообще говоря, не верно. Это связано с неизвестным заранее видом распределения светорассеивающих неоднородностей по толщине пленки. Более того, как будет показано в ГЛАВЕ 4, часть оптических неоднородностей может находиться на поверхности пленки. Покажем, что и в этом случае, при некоторых предположениях

относительно свойств светорассеивающих частиц в пленке ДАК, могут быть получены соотношения, аналогичные формулам (2.2) и (2.3) для поглощения света.

Предположим, что рассеяние света в пленке происходит на некоторых светорассеивающих частицах (см. Рис. 21), причем все рассеивающие частицы одинаковы. Рассмотрим освещенный падающим светом участок пленки площадью S_f и объемом V_f содержащий $n_\sigma = A_\sigma \cdot S_f$ светорассеивающих частиц (см. Рис. 21), где A_σ – количество светорассеивающих частиц на единицу площади поверхности пленки. Выберем из n_σ любое малое количество светорассеивающих частиц dn_σ так, что вероятность рассеяния падающего на площадь S_f света выбранными частицами $d\Pi_\sigma \ll 1$. Так как вероятности взаимодействия падающего света со всеми частицами в V_f равны, то $d\Pi_\sigma = b_s \cdot dn_\sigma$, где b_s – коэффициент пропорциональности, физический смысл которого при $d\Pi_\sigma \ll 1$ – вероятность рассеяния фотона из потока падающего света при содержании в V_f одной светорассеивающей частицы. Сделав замену $b = b_s \cdot S_f$, получим $d\Pi_\sigma = b \cdot dA_\sigma$. В последнем соотношении исключены величины, зависящие от S_f . Физический смысл b – вероятность рассеяния фотона из потока падающего света при содержании в V_f одной светорассеивающей частицы на единицу площади пленки.

Пусть мощность падающего на пленку света равна P_0 . Её изменение при прохождении света через пленку вследствие взаимодействия с dn_σ светорассеивающих частиц $dP = -P \cdot d\Pi_\sigma = -P \cdot b \cdot dA_\sigma$. Так как вероятности взаимодействия света со всеми частицами в V_f независимы, то полученное соотношение может быть проинтегрировано, тогда мощность прошедшего света $P(A_\sigma) = P_0 \cdot \exp(-b \cdot A_\sigma)$. Следовательно, оптическое пропускание пленки

$$T_\sigma = e^{-\tau_\sigma}, \quad (2.4)$$

где

$$\tau_\sigma = b \cdot A_\sigma. \quad (2.5)$$

Отметим, что в соотношениях (2.4) и (2.5) не сделано никаких предположений о характере распределения светорассеивающих частиц в пленке. Соотношения (2.4) и (2.5) не налагают никаких ограничений на кратность рассеяния: возможно как однократное, так и многократное рассеяние.

2.3.2. Идея эксперимента

Для независимого определения τ_α и τ_σ в спектральном диапазоне, в котором возможно поглощение света КПЗ, в настоящей работе предложен простой метод, схема которого приведена на Рис. 22. Тонкая пленка смеси, нанесенная на прозрачную подложку (образец), освещается коллимированным лазерным лучом мощностью P_0 . Мощность света P_a , прошедшего сквозь образец, измеряется широкоапертурным фотоприемником PD . Затем измеряется P_d – мощность на PD прошедшего образец света при установленной заглушке, помещенной перед фотоприемником (см. Рис. 22). Заглушка закрывает фотоприемник от прямого лазерного излучения так, что фотоприемник детектирует главным образом рассеянный свет. Экспериментальная установка откалибрована на длине волны, на которой поглощение света пленками смеси пренебрежимо мало, что позволило рассчитать τ_α и τ_σ для ряда пленок ДАК при различных соотношениях Д:А в области поглощения света КПЗ.

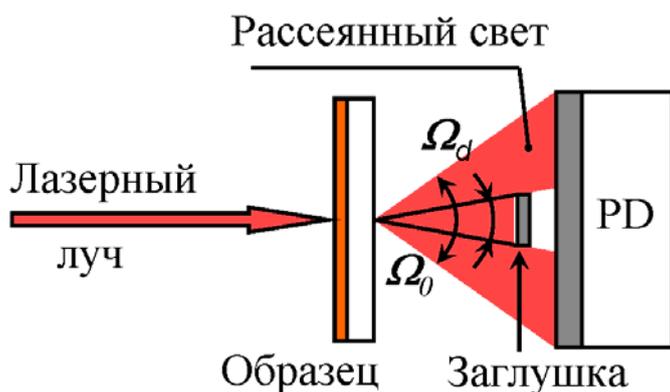


Рис. 22. Схема эксперимента. Ω_0 – телесный угол под которым фотоприемник PD виден из точки рассеяния на образце, Ω_d – телесный угол под которым «заглушка» видна из точки рассеяния на образце.

2.3.3. Рассеяние света на кластерах акцептора

Предположим, что рассеяние света в рассматриваемых пленках ДАК является в основном результатом дифракции света на кластерах акцептора с размером светорассеивающего кластера, не зависящим от Д:А соотношения (Предположение I). Это предположение будет обосновано в ГЛАВЕ 4.

Будем считать, что все световые лучи, собранные PD (см. Рис. 22) прошли в образце одинаковый оптический путь, т.е. τ_α не зависит от θ (см. Рис. 23) в пределах Ω_0 (Предположение II). Это предположение не является принципиальным, но позволяет значительно упростить расчеты.

Обоснуем Предположение II: максимальный телесный угол, под которым лучи рассеянные на образце достигают фотоприемник для данной экспериментальной установки составляет $\Omega_0 = \pi/4$, что соответствует отклонению этих лучей от оптической оси на $\theta_0 = \arccos(1 - \Omega_0/2\pi) = 0.5$ рад. (см. Рис. 22 и Рис. 23). Максимальная разница в длине оптического пути лучей в пленке определяется фактором $1/\cos(\theta_{0f})$, где θ_{0f} находится из закона Снеллиуса $\sin(\theta_{0f}) = \sin(\theta_0)/n$. Типичное значение коэффициента преломления для пленок PPV составляет 1.8 [110], тогда $1/\cos(\theta_{0f}) \approx 1.04$. Следовательно, с точностью 5% мы можем полагать, что все световые лучи, собранные фотоприемником, прошли одинаковые световые пути внутри образца.

2.3.4. Основные соотношения

Для расчета количества рассеянного света, собранного PD , введем эффективность светосбора K , определяемую как отношение мощности рассеянного света, собранного фотоприемником без заглушки, к полной мощности света, рассеянного в телесный угол 4π стерадиан:

$$K = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \Phi(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \Phi(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta}, \quad (2.6)$$

где $\Phi(\theta, \varphi)$ – индикатриса рассеяния (см. Рис. 23). Существенно, что в формуле (2.6) не учитывается прямая засветка фотоприемника лазерным излучением.

Для расчета количества рассеянного света в присутствии заглушки, введем параметр S , как отношение мощности рассеянного света, собранного PD в присутствии заглушки, к мощности рассеянного света собранного PD в отсутствие заглушки:

$$S = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_d}^{\theta_0} \Phi(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \bigg/ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_0} \Phi(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta, \quad (2.7)$$

где θ_d – полярный угол (см. Рис. 23), соответствующий телесному углу Ω_d (см. Рис. 22). В формуле (2.7) учтен только рассеянный свет.

Используя формулы (2.4), (2.6) и (2.7), найдем мощность света, измеренную PD при установленной заглушке в случае непоглощающего образца:

$$P_d = P_0 \cdot T \cdot (1 - e^{-\tau_\sigma}) \cdot K \cdot S, \quad (2.8)$$

где T учитывает потери от однократных отражений в образце на границах раздела сред воздух/пленка/стекло/воздух.

Мощность света, измеренного PD без заглушки, в случае непоглощающего образца:

$$P_a = P_0 \cdot T \cdot (1 - e^{-\tau_\sigma}) \cdot K + P_0 \cdot T \cdot e^{-\tau_\sigma}, \quad (2.9)$$

где первый член – мощность рассеянного света, собранного фотоприемником без заглушки, второй член – мощность прямого (не рассеянного) лазерного пучка, ослабленного в образце.

Из формул (2.8) и (2.9) выразим τ_σ и K для непоглощающей светорассеивающей пленки через измеряемые P_0 , P_d и P_a :

$$\tau_\sigma = -\ln\left(\frac{P_a - P_d/S}{T \cdot P_0}\right), \quad K = \frac{P_d}{P_0 \cdot T \cdot S + P_d - P_a \cdot S}. \quad (2.10)$$

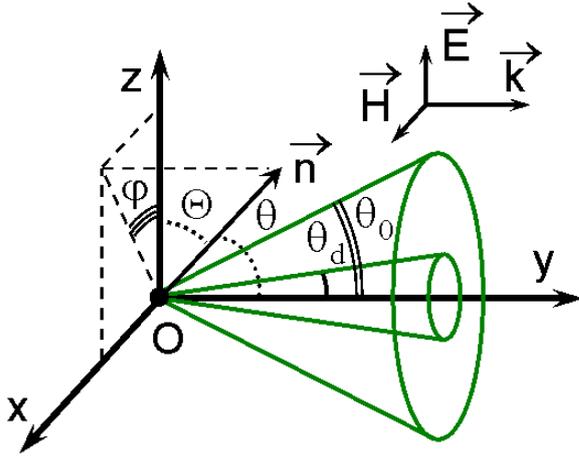


Рис. 23. Диаграмма рассеяния света. Система координат XYZ соответствует системе координат \vec{H} , \vec{k} , \vec{E} падающей волны. Вектор \vec{n} указывает направление рассеяния, O – рассеивающая точка на образце, θ_0 – угол между осью OZ и \vec{n} , θ_d – угол между OY и \vec{n} , φ – угол между проекцией \vec{n} на XOZ и OZ .

Для расчета τ_σ по формуле (2.10) необходимо знать T и S . Параметр T может быть рассчитан на основе коэффициентов преломления пленки и подложки. S (см. (2.7)) зависит от неизвестной функции $\Phi(\theta, \varphi)$. Однако, если $\Phi(\theta, \varphi)$ зависит слабо от θ внутри Ω_0 (Предположение III, будет обосновано в ГЛАВЕ 4), то S можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{\Omega_0 - \Omega_d}{\Omega_0}. \quad (2.11)$$

Теперь рассмотрим светорассеивающую поглощающую пленку. В соответствии с Предположением II, поглощение света может быть учтено при замене (2.12) в формулах (2.8) и (2.9).

$$P_0 \rightarrow P_0 \cdot e^{-\tau_\alpha}. \quad (2.12)$$

Как видно из формул (2.8), (2.9) и (2.12), отношение P_d/P_0 не зависит от поглощения. Таким образом, можно записать τ_σ как:

$$\tau_{\sigma} = -\ln\left(\frac{K - \gamma}{K - 1 - \gamma}\right), \quad \gamma = \frac{P_a}{P_d} \cdot S \cdot K. \quad (2.13)$$

В формуле (2.13) имеется единственный неизвестный параметр K , который определяется функцией $\Phi(\theta, \varphi)$ и геометрией экспериментальной установки. Прямой путь расчета K – измерение $\Phi(\theta, \varphi)$ и последующее интегрирование в соответствии с формулой (2.6). Однако это достаточно сложно. В данной работе K будет определено по формуле (2.10) на основе результатов измерений на длине волны, на которой поглощение света пленкой ДАК несущественно.

Таким образом, используя формулы (2.9), (2.12) и (2.13), найдем τ_{α} :

$$\tau_{\alpha} = -\ln\left(\frac{P_d}{T \cdot P_0} \cdot \frac{1}{K \cdot S} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\tau_{\sigma}}}\right). \quad (2.14)$$

2.3.5. Экспериментальная установка

На Рис. 24 изображена схема экспериментальной установки. Коллимированный лазерный пучок диаметром 1 мм проходит сквозь диафрагму D диаметром 0.5 мм (это позволяет сделать диаметр пучка меньше размера заглушки). В работе использовались лазеры с длинами волн 633, 670, 810 и 946 нм. Лазерный пучок ослаблен нейтральным фильтром F до 0.1 мВт (см. Рис. 24). Далее лазерный пучок освещает образец со стороны полимерной пленки. Большая часть рассеянного света попадает на фотоприемник PD , диаметр фоточувствительной области которого составляет 12 мм. Лазерный пучок модулируется при помощи механического прерывателя. Сигнал с фотоприемника для улучшения отношения сигнал/шум измеряется при помощи синхронного усилителя Stanford Research SR-830 с частотой модуляции 120 Гц.

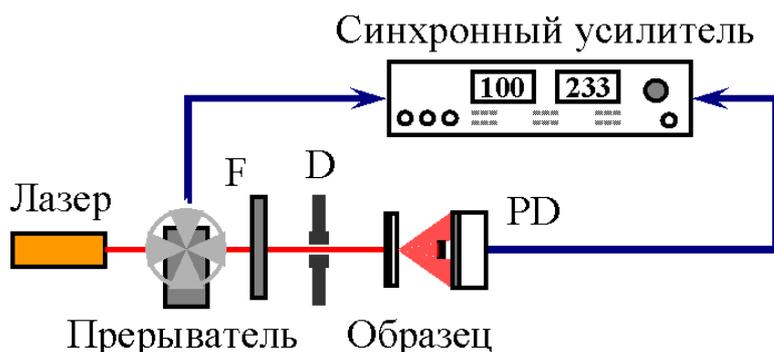


Рис. 24. Схема экспериментальной установки для совместного измерения поглощения и рассеяния света в полимерных пленках.

Для данной экспериментальной установки согласно формуле (2.11) параметр $S=0.9\pm 0.05$. Используя показатели преломления $n_s=1.5$ и $n_f=1.8\pm 0.2$ для подложки и пленки, соответственно, по формулам (2.8) и (2.9) рассчитано пропускание образца, которое составило $T=0.87$. При расчетах мы пренебрегли всеми интерференционными эффектами в образце т.к. в спектроскопии поглощения (см. 4.2.1.) их обнаружено не было. При расчете T не было учтено изменение n смеси при изменении молярной концентрации акцептора в смеси.

Для каждого образца измерения проводились дважды в каждой из четырех различных точек на пленке, далее результаты усреднялись. Для контроля возможной деградации полимерных пленок, измерялось их оптическое пропускание в ходе эксперимента. В пределах точности эксперимента изменения пропускания пленок ДАК обнаружено не было, что указывает на отсутствие фотодegradации исследуемых пленок в ходе эксперимента.

2.4. Основные результаты

На базе оптомеханической части двойного монохроматора ДФС-52 разработан спектрометр для спектроскопии комбинационного рассеяния света сопряженных полимеров в диапазоне длин волн 400–900 нм с разрешением лучше 1 см^{-1} , включающий следующие оригинальные блоки и программное обеспечение:

- Блок управления дифракционными решетками на базе микроконтроллера и шагового двигателя. Ошибка позиционирования решеток не более 0.1 см^{-1} , скорость поворота решеток до $3000\text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Интерфейс связи с компьютером – USB

- Блок счета одноэлектронных импульсов на основе микроконтроллера. Режимы работы блока непрерывный/стробируемый, длительность строба 10-1000 нс, мертвое время счета 5 нс, скорость счета до 10^6 с^{-1} , интерфейс связи с компьютером – Ethernet/RS-232.
- Фотоприемный блок на основе ФЭУ Hamamatsu R2949 в режиме счета фотонов. Блок содержит трехкаскадный термоэлектрический холодильник, охлаждающий ФЭУ до $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ (уровень темновых отсчетов ФЭУ 10 с^{-1}), предварительный усилитель ФЭУ, модуль высоковольтного питания ФЭУ.
- Блок термостабилизации. Предназначен для поддержания заданной температуры ФЭУ фотоприемного блока с точностью $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Комплект программного обеспечения в среде LabVIEW для WindowsXP, реализующий основные функции спектрометра.

Для оценки вкладов поглощенного и рассеянного света в оптическую толщину пленок донорно-акцепторных композиций на основе сопряженных полимеров разработан оригинальный лазерный метод и собрана экспериментальная установка.

ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА НАНОПОЛИАЦЕТИЛЕНА

3.1. Нанополиацетилен

В данной работе исследована высокоупорядоченная форма ПА - нанополиацетилен (НПА) [28]. Материал состоит из глобул ПА (наночастиц) с характерными размерами ~10-30 нм, диспергированных в прозрачной матрице поливинилбутираля. Наночастица, по-видимому, образована плотно упакованными π -сопряженными цепями ПА. Длина сопряженного фрагмента составляет порядка 30-50 С=С связей. Объемное содержание частиц ПА в матрице поливинилбутираля около 1%. В работе исследовалась пленка НПА толщиной 5 мкм на стеклянной подложке и раствор НПА в изобутиловом спирте. Объемная концентрация НПА в растворе 0.01%. Раствор помещался в герметично закупоренную стеклянную кювету толщиной 1 мм. Исходный НПА содержал равное количество цис- и транс-изомера ПА (50%/50%). Вследствие продолжительного (3-5 лет) хранения рассматриваемые в работе раствор и пленка НПА частично цис-транс изомеризованы. Оценочное (по данным КРС) соотношение цис- и транс-изомеров ПА на время проведения экспериментов составило в пленке 0.2:1, в растворе 0.3:1.

Спектр поглощения НПА (см. Рис. 25) имеет резкий край и выраженную колебательную структуру с бесфонной линией на 1.75 эВ, что говорит о высокой упорядоченности материала и достаточно однородном распределении по длинам сопряжения [24]. Рассматриваемая форма ПА исключительно стабильна (образцы не показывают заметных изменений спектра поглощения при хранении в течение нескольких лет), обладает малым содержанием конформационных и химических дефектов по сравнению с другими формами ПА [25]. Отметим, что область спектра $\lambda < 650$ нм на Рис. 25 соответствует поглощению света цис-НПА, $\lambda > 650$ нм – транс-НПА.

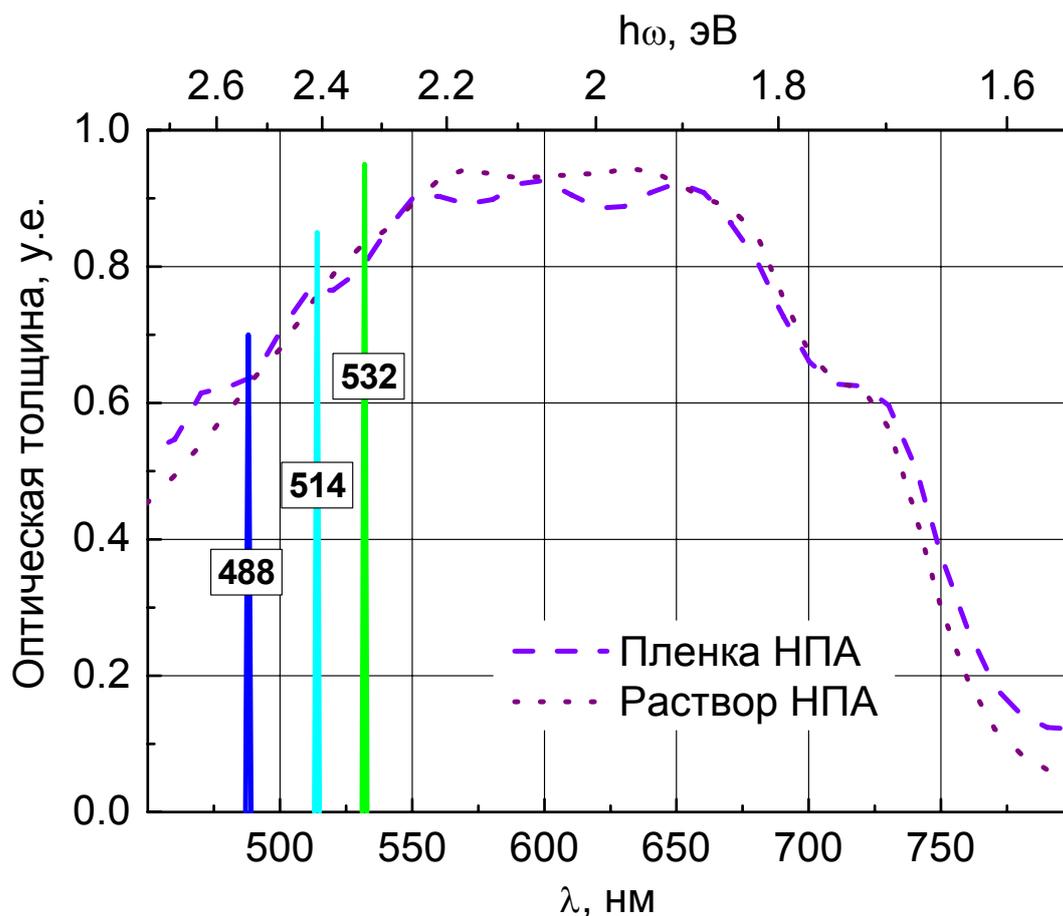


Рис. 25. Нормированная оптическая толщина раствора и пленки НПА. Вертикальными линиями на графике показаны длины волн возбуждения КРС.

3.2. Экспериментальное исследование КРС в НПА

3.2.1. Конфигурация экспериментальной установки

Для регистрации спектров КРС применялся спектрометр, описанный в параграфе 2.1. настоящей работы.

В качестве излучения накачки использовались три длины волны: 488 и 514 нм (аргоновый лазер), 532 нм (Nd:YAG лазер с удвоением частоты). Положения линий возбуждения КРС на спектре поглощения НПА приведены на Рис. 25. Для выделения одной линии излучения аргонового лазера использовались 3 призмы из тяжелого флинта и две диафрагмы диаметром 2 мм. Выбор длины волны осуществлялся поворотом призм. Мощность оптического излучения на образце на длине волны 488 нм составила 8.5 мВт, на 514 нм – 7.5 мВт, на 532 нм – 15 мВт. Излучение фокусировалось на образец в полосу высотой 150 мкм, длиной 3 мм. Интенсивность излучения на образце не превышала 3 Вт/см².

3.2.2. Условия проведения измерений

Измерения проводились при температуре 24-27 °С. Температура образца контролировалась термпарным термометром и не превышала температуру окружающей среды более чем на 5 °С. Сигнал в стоксовой области накапливался по 15 с в точке, в антистоксовой – по 75 с в точке. Шаг сканирования спектрометра составлял 2.5 см^{-1} . Точность позиционирования решеток спектрометра – 2 см^{-1} . Ширина аппаратной функции $6\text{-}10 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от рабочей длины волны, что значительно меньше характерных ширин линий КРС НПА ($40\text{-}80 \text{ см}^{-1}$). Использовалась оптическая схема сбора излучения КРС “на отражение”, см. Рис. 14. Во всех экспериментах длина перетяжки пучка возбуждения КРС на образце была больше эффективной глубины проникновения излучения в образец.

3.2.3. Обработка спектров КРС

3.2.3.1. Первичная обработка спектров

После измерений производилось вычитание фона на основе значений сигнала на участках спектра, в которых заведомо отсутствует сигнал КРС. Фон аппроксимировался полиномом второго порядка. Затем выполнялась калибровка данных на чувствительность системы регистрации, учет поглощения излучения накачки и рассеянного света. При обработке результатов в стоксовой области дополнительно применялось усреднение по 3 точкам по методу “скользящее среднее” для более точного визуального выделения положения линий КРС. Эта процедура не давала заметного (в пределах точности эксперимента) вклада в измеряемые параметры линий (ширину и положение максимума). При обработке результатов в антистоксовой области, для увеличения эффективного времени накопления сигнала в точке, применялось усреднение по 10 точкам по методу “скользящее среднее”. Эта процедура приводила к некоторому (до 10 см^{-1}) уширению наблюдаемых линий КРС, но не влияла на положение максимума и форму линий КРС НПА в пределах точности эксперимента.

3.2.3.2. Расчет параметров линий

Расчет положений, ширин и интенсивностей линий КРС осуществлялся следующим образом: исследуемая линия совместно с другими линиями КРС, находящимися в непосредственной близости, аппроксимировалась набором гауссовых пиков. По причине

некоторой асимметрии, линии соответствующие валентным колебаниям С-С связи аппроксимировались парой гауссовых пиков. Заметим, что такая аппроксимация не обусловлена никакими специальными предположениями о форме линий КРС ПА, а применялась только для точного определения положения максимума линии КРС из условия равенства нулю первой производной аппроксимированной огибающей.

Ширина линий КРС определялась как отношение интегрального значения интенсивности линии к интенсивности в максимуме. Такой метод вычисления дает результат немного завышенный по сравнению с измерением полной ширины на полувысоте. Для гауссова пика отличие составляет $2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0.94$, т.е. около 5%. Расчет ширины линий КРС по интегральному значению интенсивности позволяет более стабильно вычислять ширины зашумленных линий КРС, т.к. относительная ошибка измерения интегральной интенсивности намного меньше, чем ошибка измерения отдельных точек линии КРС.

3.2.4. Экспериментальные результаты

На Рис. 26 приведены полученные в работе спектры КРС для раствора и пленки НПА в стоксовой и антистоксовой областях при возбуждении на длинах волн 488, 514 и 532 нм. По оси абсцисс отложено смещение линии КРС Ω относительно частоты возбуждающего излучения. Антистоксово смещение КРС на Рис. 26 соответствует положительным Ω , стоксово – отрицательным.

Спектр КРС НПА представлен тремя основными линиями транс-изомера: $\nu_1^t \sim 1500$, $\nu_2^t \sim 1300$ и $\nu_3^t \sim 1100$ см^{-1} и таким же набором линий КРС цис-изомера: $\nu_1^c \sim 1540$ см^{-1} , $\nu_2^c \sim 1250$ и $\nu_3^c \sim 910$ см^{-1} . Мода ν_1 соответствует валентным колебаниям связи С=C, мода ν_3 – колебаниям связи С-С сопряженной цепи. Во всех спектрах КРС, представленных на Рис. 26, интенсивность колебательной моды ν_3^t нормирована на единицу, спектры, соответствующие различным длинам волн возбуждения, смещены на 0.5 по оси ординат для удобства сравнения.

Из Рис. 26 видно, что спектр КРС НПА в основном представлен колебательными модами транс-изомера. Это связано с большей долей транс-НПА чем цис-НПА в исследуемых образцах, а также с более эффективным КРС в транс-НПА по сравнению с цис-НПА [111]. Отметим, что мода ν_1^c при возбуждении на длине волны 532 нм не отражена на Рис. 26, т.к. на данной отстройке в монохроматоре имела место узкополосная паразитная засветка фотоприемника (так называемый “дух” монохроматора), которая удалялась при обработке спектров КРС.

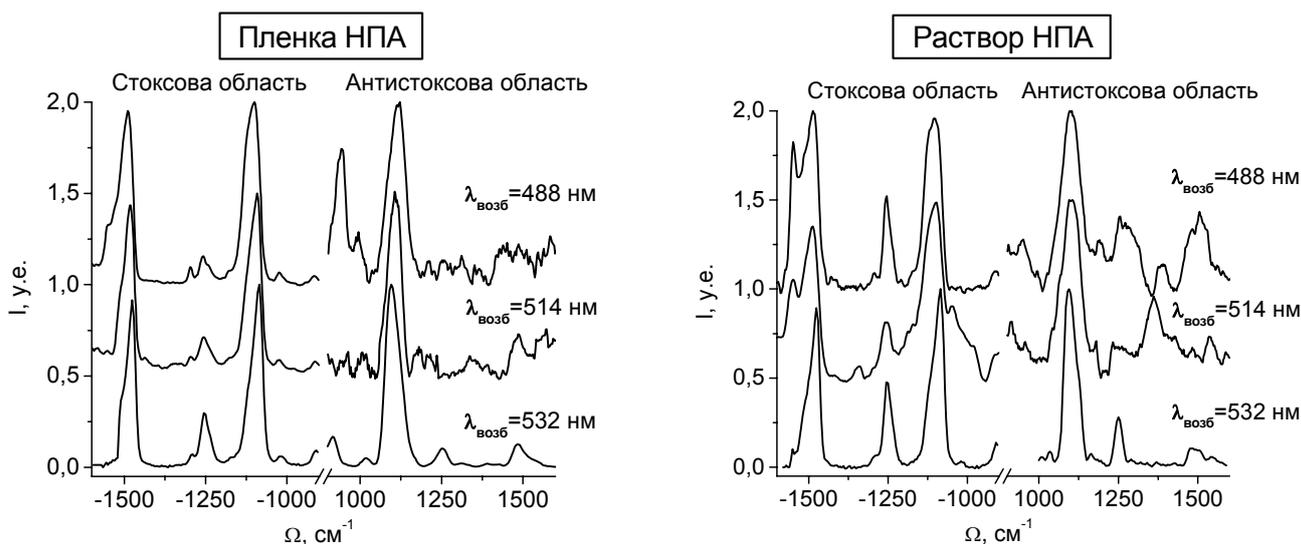


Рис. 26. Спектры КРС раствора и пленки НПА при различных длинах волн возбуждения.

Из Рис. 26 видно, что линии КРС мод ν_1^t и ν_3^t асимметричны, демонстрируют зависимость формы и положения максимума от длины волны возбуждения как в стоксовой, так и в антистоксовой области, т.е. являются неоднородно уширенными (НУШ). Линии КРС моды ν_2^t , ν_1^c , ν_2^c , ν_3^c в пределах точности измерения спектров КРС могут считаться симметричными, зависимость положения данных линии КРС от длины волны возбуждения лежит в пределах экспериментальной ошибки.

С точки зрения спектроскопии КРС, колебательные моды ν_1^t и ν_3^t схожи: соответствующие им линии КРС транс-НПА наиболее интенсивны, обладают близкими ширинами, демонстрируют одинаковое поведение с ростом энергии кванта возбуждения КРС. Обе линии связаны с валентными колебаниями растяжения-сжатия углерод-углеродных связей π -сопряженного остова полимера. Поэтому для анализа роли НУШ в КРС НПА выберем одну из этих двух мод. Будем рассматривать далее моду ν_3^t , т.к. для нее получен более полный набор экспериментальных данных: положения и полуширины в стоксовой и антистоксовой области для трех длин волн возбуждения. Вместе с тем, для достоверного выделения линии ν_1^t в антистоксовой области при возбуждении на длинах волн 488 и 514 нм чувствительности спектрометра было недостаточно (см. Рис. 26).

На Рис. 27 приведены спектры КРС валентного колебания С-С связи (мода ν_3^t) в растворе и пленке НПА при возбуждении на длинах волн 488, 514 и 532 нм в стоксовой и антистоксовой областях. Для удобства сравнения спектры КРС, отличающиеся только длиной волны возбуждения, наложены на одном графике.

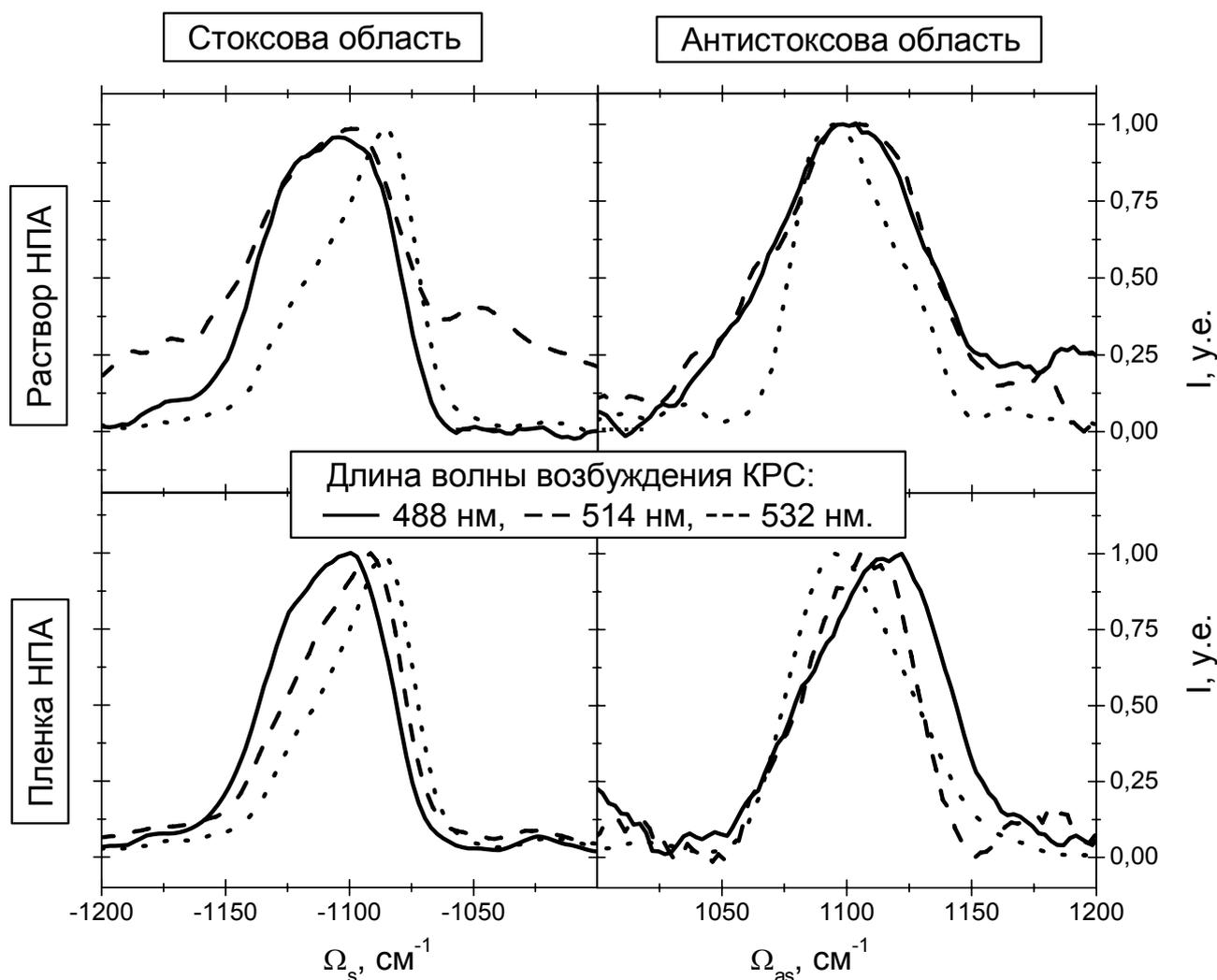


Рис. 27. Спектры КРС валентного колебания С-С связи в растворе и пленке транс-НПА при возбуждении на длинах волн 488, 514 и 532 нм в стоксовой и антистоксовой областях.

Из Рис. 27 видно, что при уменьшении энергии возбуждения спектры КРС валентного колебания С-С связи транс-НПА смещаются в сторону меньших энергий, ширина линии КРС снижается. Основные параметры колебательной моды ν_3^t приведены в Табл. 3. Исключением из описанного выше поведения является ширина линии КРС моды ν_3^t в растворе НПА при возбуждении на 514 нм. С точки зрения эксперимента, это связано с сильным, превышающим сигнал КРС в 3-4 раза, люминесцентным фоном, наиболее вероятная причина которого – люминесценция цис-ПА. Зависимость смещения пика КРС моды ν_3^t от энергии возбуждения приведена на Рис. 28.

Длина волны возбуждения КРС, нм	Образец НПА	Линия КРС моды ν_3^t , стоксова область		Линия КРС моды ν_3^t , антистоксова область	
		Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}
488	пленка	-1100	58	1116	67
488	раствор	-1106	59	1101	69
514	пленка	-1092	55	1110	52
514	раствор	-1099	80	1103	64
532	пленка	-1086	46	1095	56
532	раствор	-1085	48	1094	50

Табл. 3. Характеристики линии КРС колебательной моды С-С связи транс-НПА.

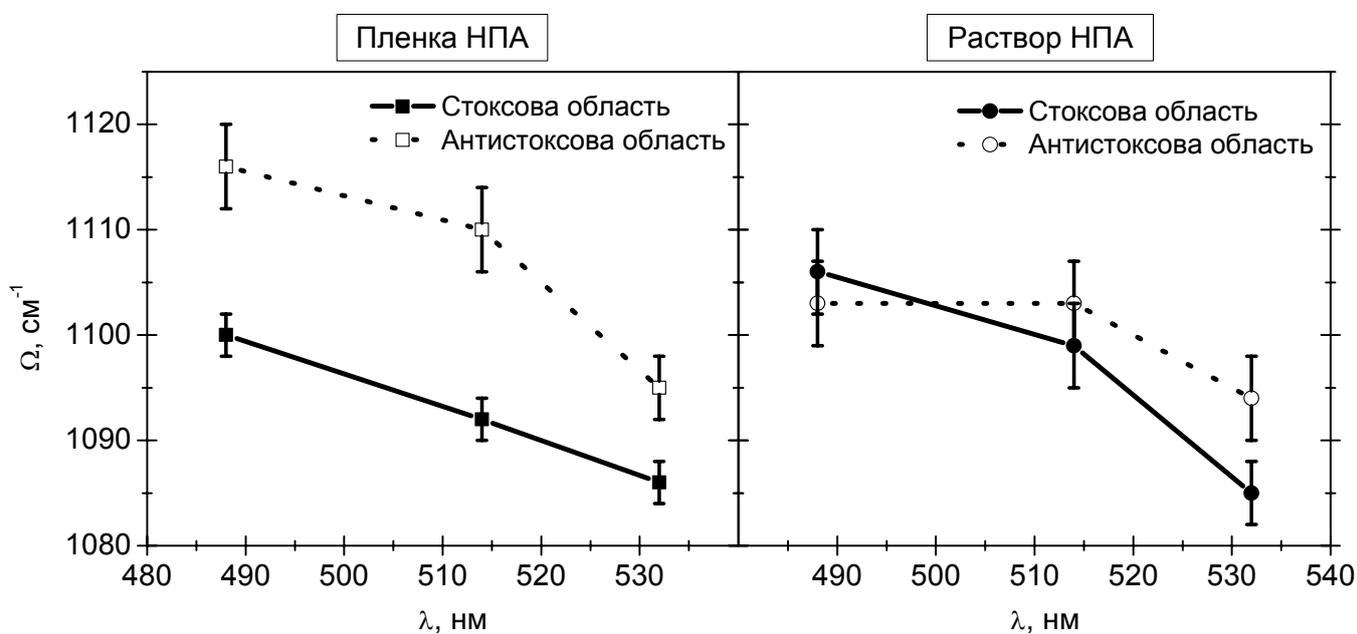


Рис. 28. Зависимость смещения пика линии КРС валентного колебания С-С связи в растворе и пленке транс-НПА от длины волны возбуждения в стоксовой и антистоксовой областях. Линии на графиках соединяют экспериментальные точки.

3.3. Модель распределения по длинам сопряжения в ПА

Как указывается во многих работах, например в [18,19], эффективная длина сопряжения ПА определяется не количеством $-\text{CH}=\text{CH}-$ звеньев в полимерной цепи, которое обычно превышает тысячи [21], а концентрацией дефектов сопряжения. Получим

распределение по длинам сопряжения в простейшей модели сопряженной цепи с локализованными дефектами.

3.3.1. Модель сопряженной цепи с дефектами

Рассмотрим простейшую одномерную полимерную цепь (см. Рис. 29) в которой:

- все углерод-углеродные связи эквивалентны,
- дефекты локализованы на узлах полимерной цепи,
- наличие дефекта приводит к разрыву сопряжения в том узле, на котором он расположен и не затрагивает другие узлы цепи.

Заметим, что с точки зрения разбиения цепи на сопряженные фрагменты дефектами, цепь длины L (здесь и далее длина цепи – натуральное число, равное количеству звеньев), не содержащая ни одного дефекта, эквивалентна кольцу длины L , содержащему один дефектный узел, см. Рис. 29.

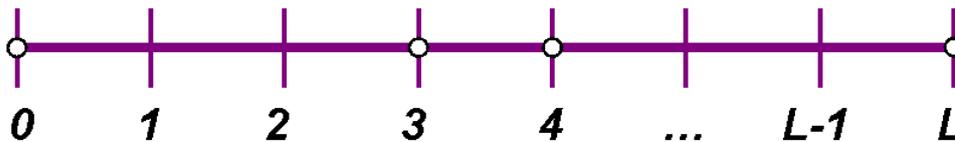


Рис. 29. Модельная полимерная цепь длины L . Узлы обозначены вертикальными штрихами, дефекты в узлах – окружностями. Узлы пронумерованы от 1 до L . Цепь замкнута в кольцо, узел 0 совпадает с узлом L .

Будем говорить что цепь, содержащая n дефектов, находится в состоянии Q_i если ближайший дефект, расположенный правее узла 0, имеет номер i , т.е. находится на расстоянии i звеньев от дефекта в нулевом узле. Начальное состояние системы Q_L – имеется только один дефект, связанный с замыканием цепи в кольцо.

Введенные таким образом состояния Q_i , $i=1..L$ образуют полную группу несовместных событий для любого n [112]. Пусть цепь находится в состоянии Q_i . Назовем испытанием помещению в произвольный узел цепи одного дефекта. Вероятность попадания дефекта в любой заданный узел равна, очевидно, $1/L$. Тогда вероятность перехода из состояния Q_i в состояние Q_j есть:

- $p_{ij}=0$ при $i < j$, т.к. добавление дефекта не может привести к увеличению длины сопряжения,
- $p_{ii}=(L-i+1)/L$ при $i=j$, т.к. если система остается в состоянии Q_i , значит дефект не попал в узлы $1..i-1$, а оказался на узлах $i..L$, которых $L-i+1$.
- $p_{ij}=1/L$, $i > j$ т.к. если система перешла в состояние Q_j , значит дефект попал на один из узлов $1..i-1$, а вероятность попадания на любой наперед заданный узел равна $1/L$.

Для определенной выше цепи вероятность перехода из состояния Q_L в состояние Q_i после проведения n испытаний рассчитана в ПРИЛОЖЕНИИ. Сформулируем полученный результат:

$$P_{L,i}^n = \left(\frac{L-i+1}{L} \right)^n - \left(\frac{L-i}{L} \right)^n, \quad (3.1)$$

где $P_{L,i}^n$ – вероятность того, что после помещения на цепь длиной L произвольным образом n дефектов, длина любого наперед заданного сопряженного фрагмента будет равна i .

Возьмем ансамбль цепей (длина любой цепи – L), на каждую из которых произвольным образом помещено n дефектов, тогда определенное в соответствии с выражением (3.1) $P_{L,i}^n$ – распределение по длинам сопряжения фрагментов, полученных после помещения дефектов на цепи.

3.3.2. Бесконечно длинная сопряженная цепь

Обозначим через q среднюю концентрацию дефектов в цепи, тогда $n=q \cdot L$ и выражение (3.1) может быть записано в виде

$$P(i, q, L) = \left(\frac{L-i+1}{L} \right)^{q \cdot L} - \left(\frac{L-i}{L} \right)^{q \cdot L}.$$

Вероятность обнаружить два дефекта на расстоянии i в бесконечно длинной цепи с концентрацией дефектов q может быть записана как:

$$P(i, q) = \lim_{L \rightarrow \infty} P(i, q, L) = e^{-i \cdot q} \cdot (e^q - 1) \quad (3.2)$$

Распределение (3.2) называется экспоненциальным. Выпишем среднее и дисперсию для этого распределения:

$$i_{av} = \langle i \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} P(i, q) \cdot i = \frac{e^q}{e^q - 1}, \quad \sigma_i = \sqrt{\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2} = \frac{e^{\frac{q}{2}}}{e^q - 1} \quad (3.3)$$

При $q \ll 1$ моменты приближенно равны

$$i_{av} \approx \frac{1}{q} + \frac{1}{2}, \quad \sigma_i \approx \frac{1}{q} \quad (3.4)$$

Заметим, что отличие i_{av} и σ_i , рассчитанных по точной формуле (3.3), от значений, засчитанных по приближенной формуле (3.4), составляет менее 1% при $q < 0.5$ и менее 0.1% при $q < 0.1$.

При $q \ll 1$ вероятность обнаружить два дефекта на расстоянии на $i=1$ и $i=i_{av} \cdot m$, где m – натуральное число, равны соответственно

$$P(1, q) \approx q, \quad P(i_{av} \cdot m, q) \approx \frac{q}{e^m} \quad (3.5)$$

вероятность обнаружить два дефекта на расстоянии большем или равном $i_{av} \cdot m$ равна

$$P(i \geq m \cdot i_{av}) = \sum_{i=m \cdot i_{av}}^{\infty} P(i, q) = e^q \cdot e^{-q \cdot \frac{m \cdot e^q}{e^q - 1}} \approx e^q \cdot e^{-q \cdot m \cdot \frac{1+q}{q}} \approx e^{-m} \quad (3.6)$$

3.3.3. Случай ПА

Рассмотрим ПА, для него средняя длина сопряжения i_{av} может быть оценена как 30-50 С=С связей (например, из сравнения КРС в ПА [23] с данными [113] для полиенов), что соответствует $q=0.02-0.03$. Изобразим распределение (3.1) и его предельный случай (3.2) для различных длин цепи L при $q=0.02$.

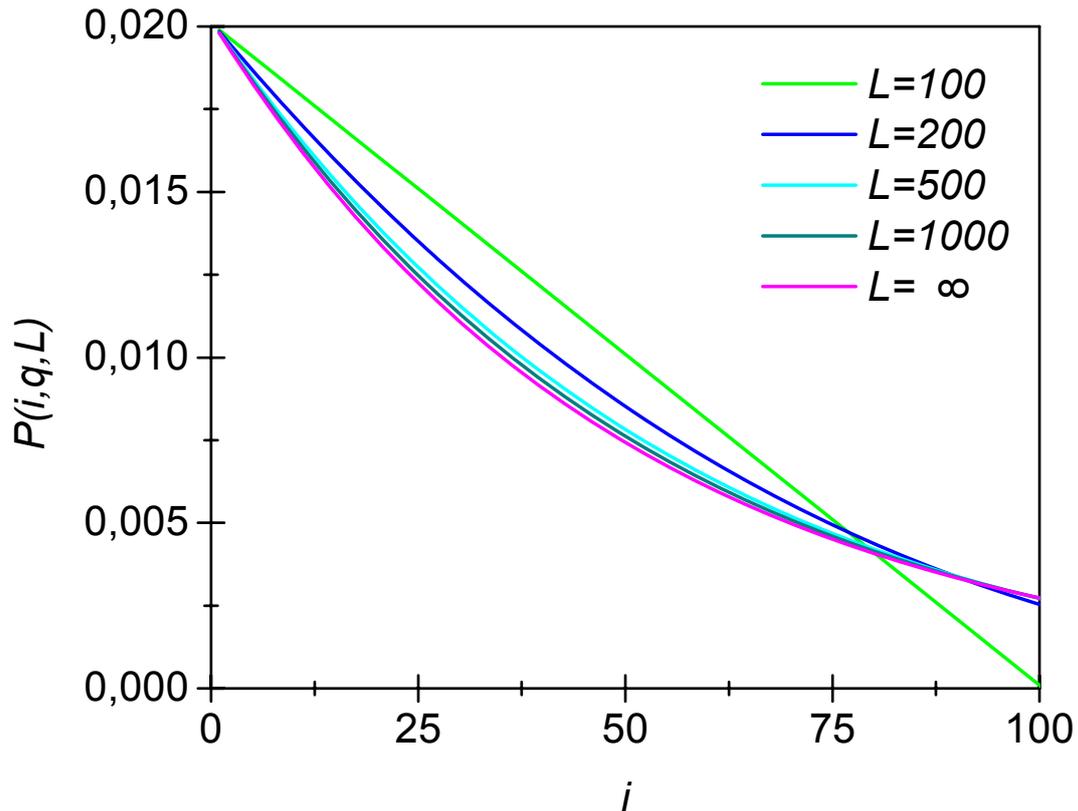


Рис. 30. Вероятность $P(i, q, L)$ обнаружить два дефекта в цепи ПА на расстоянии i при средней концентрации дефектов $q=0.02$ и различных длинах полимерной цепи L .

Из Рис. 30 видно, что при ($L>500$) распределение (3.1) с хорошей точностью аппроксимируется формулой (3.2). Это значит, что в расчетах с использованием $P(i, q, L)$ достаточно длинные ($L>500$) цепочки ПА могут быть заменены модельной бесконечной цепью ПА при сохранении средней концентрации дефектов.

Важным свойством экспоненциального распределения по длинам сопряжения (3.2) является тот факт, что вероятность обнаружить два дефекта на малом расстоянии больше вероятности обнаружить два дефекта на расстоянии, соответствующем средней длине сопряжения. Так, вероятность обнаружить два дефекта на расстоянии $i=1$ в e раз превышает вероятность обнаружить два дефекта на расстоянии $i=i_{av}$ при любых q (см. формулу (3.5)).

3.4. Поглощение света и КРС на цепи ПА

Рассчитаем вероятность поглощения света и КРС на цепи полиена заданной длины. Будем пользоваться молекулярным подходом, учтем резонансное возрастание эффективности КРС вблизи полос электродипольного поглощения и электронно-колебательные переходы в спектре поглощения полиена.

Теоретические аспекты поглощения света и КРС в молекулярных системах обсуждались неоднократно, например в работах [96,100,114]. Отметим работы [6,115,116], в которых поглощение света и КРС рассматривается применительно к π -сопряженным системам.

3.4.1. Приближение одного электронного уровня

Поглощение света молекулой с одним электронным уровнем в приближении теории возмущений [117] описывается феймановской диаграммой вида:

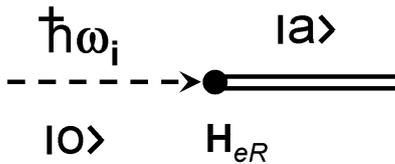


Рис. 31. Феймановская диаграмма электродипольного поглощения.

- Где $|0\rangle$ – основное состояния молекулы,
 $|a\rangle$ – возбужденное состояния молекулы с энергией E_a ,
 $\hbar\omega_i$ – падающий квант света,
 H_{eR} – гамильтониан электрон-излучательного взаимодействия.

Тогда вероятность поглощения света на электронном уровне с однородным уширением Γ_a имеет вид:

$$P_{abs}(\omega_i) \sim \left| \frac{\langle a | H_{eR}(\omega_i) | 0 \rangle}{E_a - \hbar\omega_i - i \cdot \Gamma_a} \right|^2. \quad (3.7)$$

Считая, что зависимость матричного элемента в числителе (3.7) от $\hbar\omega_i$ заметно менее резкая, чем зависимость от $\hbar\omega_i$ резонансного знаменателя, можем представить $P_{abs}(\omega_i)$ как:

$$P_{abs}(\omega_i) \sim |E_a - \hbar\omega_i - i\Gamma_a|^{-2}. \quad (3.8)$$

3.4.2. Резонансное КРС вблизи изолированного электронного уровня

Рассмотрим в приближении теории возмущений [117] взаимодействие света с молекулой. Процесс резонансного КРС с участием одного фонана описывается феймановскими диаграммами [96] вида:

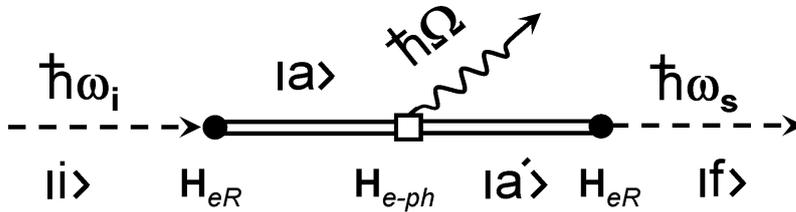


Рис. 32. Феймановская диаграмма для резонансного КРС.

Где $|i\rangle, |f\rangle$ - исходное и конечное состояния молекулы с энергиями E_i и E_f соответственно,
 $\hbar\omega_i, \hbar\omega_s$ - падающий и испущенный кванты излучения,
 $\hbar\Omega$ - испущенный фотон,
 $|a\rangle, |a'\rangle$ - промежуточные электронные состояния молекулы с энергиями E_a и $E_{a'}$ соответственно,
 H_{eR}, H_{e-ph} - соответствующие гамильтонианы электрон-излучательного и электрон-фононного взаимодействия.

Имеется всего шесть диаграмм такого типа, для получения остальных нужно произвести все возможные перестановки величин $\hbar\omega_i, \hbar\omega_s, \hbar\omega_0$. Из всех возможных диаграмм только изображенная на Рис. 32 содержит в знаменателе два резонансных члена. Таким образом, если резонансы имеет заметную добротность (в случае ПА добротность составляет не менее 30), то вклад этой диаграммы в интенсивность КРС будет определяющим. Следовательно, в соответствии с “золотым правилом Ферми” [96]:

$$P_{ph}(\omega_i) = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \cdot \left| \sum_{a,a'} \frac{\langle f | H_{eR}(\omega_s) | a' \rangle \langle a' | H_{e-ph} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{(\hbar\omega_i - (E_a - E_i))(\hbar\omega_i - \hbar\Omega - (E_{a'} - E_i))} \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega_i - \hbar\Omega - \hbar\omega_s). \quad (3.9)$$

Рассмотрим один изолированный возбужденный уровень $|a\rangle$, основное состояние обозначим $|0\rangle$, тогда

$$P_{ph}(\omega_i) \approx \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \cdot \left| \frac{\langle 0 | H_{eR}(\omega_s) | a \rangle \langle a | H_{e-ph} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_i) | 0 \rangle}{(E_a - \hbar\omega_i)(E_a - \hbar\omega_s)} + C \right|^2, \quad (3.10)$$

где C – некоторая константа, связанная с вкладом нерезонансных членов.

Введем ширины Γ_a и Γ_v отвечающие электронному состоянию $|a\rangle$ и фонону $\hbar\Omega$, соответственно. Хотя резонансный член может интерферировать с постоянной C , пренебрежем этим эффектом [96] и вынесем его из под знака модуля, тогда

$$P_{ph}(\omega_i) \sim \left| \frac{\langle 0 | H_{eR}(\omega_s) | a \rangle \langle a | H_{e-ph} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_i) | 0 \rangle}{(E_a - \hbar\omega_i - i\Gamma_a)(E_a - \hbar\omega_s - i\Gamma_a - i\Gamma_v)} \right|^2. \quad (3.11)$$

Считая, что зависимость матричных элементов от $\hbar\omega_i$ заметно менее резкая, чем резонансного знаменателя, можно получить вероятности КРС в стоксовой и антистоксовой областях $P_{ph}^s(\omega_i)$ и $P_{ph}^{as}(\omega_i)$ вблизи электронного резонанса:

$$P_{ph}^s(\omega_i) \sim \left| (E_a - \hbar\omega_i - i\Gamma_a)(E_a - \hbar\omega_i + \hbar\Omega - i\Gamma_a - i\Gamma_v) \right|^{-2}, \quad (3.12)$$

$$P_{ph}^{as}(\omega_i) \sim \left| (E_a - \hbar\omega_i - i\Gamma_a)(E_a - \hbar\omega_i - \hbar\Omega - i\Gamma_a - i\Gamma_v) \right|^{-2}.$$

3.4.3. Учет электронно-колебательных переходов

Спектр поглощения конечных полиенов обычно имеет вид франк-кондоновской последовательности переходов между основным состоянием и колебательными подуровнями

первого возбужденного состояния [6,100]. Причем величины 1,2,3,...-фононных пиков могут превышать интенсивность бесфононного пика, что соответствует значительному смещению равновесных колебательных координат в возбужденном электронном состоянии относительно основного электронного состояния.

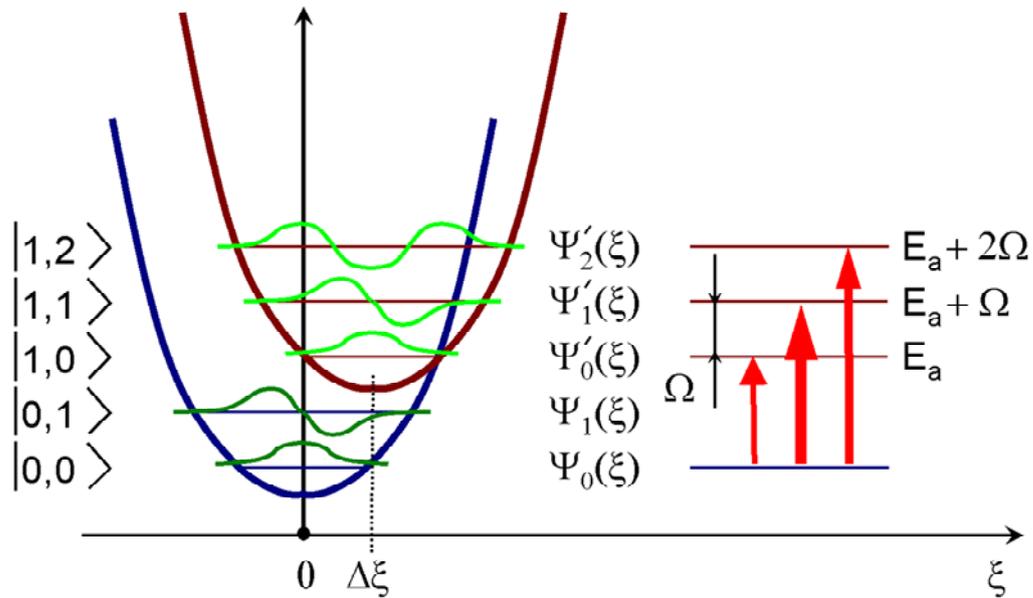


Рис. 33. Электронные переходы между основным состоянием $|0,0\rangle$ и колебательными подуровнями возбужденного электронного состояния $|1,0\rangle$, $|1,1\rangle$, $|1,2\rangle$.

Запишем дипольный момент электронно-колебательного перехода между основным состоянием $|0,0\rangle$, которому отвечает волновая функция $\varphi_{0,0}(\vec{r}, \vec{\xi})$, где $\vec{r}, \vec{\xi}$ – совокупности электронных и колебательных координат, и состоянием $|1,\nu\rangle$, которому отвечает волновая функция $\varphi_{1,\nu}(\vec{r}, \vec{\xi})$ (колебательный подуровень ν первого возбужденного электронного уровня):

$$P_{0,0 \rightarrow 1,\nu} = \iint \varphi_{0,0}^*(\vec{r}, \vec{\xi}) \cdot \vec{P}(\vec{r}, \vec{\xi}) \cdot \varphi_{1,\nu}(\vec{r}, \vec{\xi}) \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{\xi}, \quad (3.13)$$

где $\vec{P}(\vec{r}, \vec{\xi})$ – дипольный момент молекулы, отвечающий совокупности координат $\vec{r}, \vec{\xi}$.

В предположении о медленности колебательного движения по сравнению с электронным (адиабатическое приближение) в интеграле (3.13) можно разделить

интегрирование по электронным и колебательным координатам и ввести отдельно электронные и колебательные волновые функции:

$$\begin{aligned}
 P_{0,0 \rightarrow 1,\nu} &= \int \Psi_{\nu}^*(\vec{\xi}) \cdot \overrightarrow{P}_{0 \rightarrow 1}(\vec{\xi}) \cdot \Psi_0(\vec{\xi}) \cdot d\vec{\xi}, \\
 \overrightarrow{P}_{0 \rightarrow 1}(\vec{\xi}) &= \int \Phi_1^*(\vec{r}) \cdot \overrightarrow{P}(\vec{r}, \vec{\xi}) \cdot \Phi_0(\vec{r}) \cdot d\vec{r},
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

где $\Psi_{\nu}(\vec{\xi})$ – колебательная волновая функция,
 $\Phi_0(\vec{r}), \Phi_1(\vec{r})$ – электронные волновые функции.

В приближении Кондона $P_{0,0 \rightarrow 1,\nu}$ можно записать как произведение дипольного момента электронного перехода на интеграл перекрытия колебательных волновых функций комбинирующих электронных состояний:

$$\begin{aligned}
 P_{0,0 \rightarrow 1,\nu} &= M_{0 \rightarrow \nu} \cdot \int \Phi_1^*(\vec{r}) \cdot \overrightarrow{P}(\vec{r}) \cdot \Phi_0(\vec{r}) \cdot d\vec{r}, \\
 M_{0 \rightarrow \nu} &= \int \Psi_{\nu}^*(\vec{\xi}) \cdot \Psi_0(\vec{\xi}) \cdot d\vec{\xi}.
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

3.4.4. Электронно-колебательные переходы в гармоническом приближении

Рассмотрим колебательные моды полиена в гармоническом приближении. Для выбранной колебательной моды стационарное уравнение Шредингера [118] имеет вид уравнения гармонического осциллятора:

$$\Psi''(x) + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \left(E - \frac{m \cdot \Omega^2 \cdot x^2}{2} \right) \cdot \Psi(x) = 0,
 \tag{3.16}$$

где $\Psi(x)$ – колебательная волновая функция,
 Ω, m, x – эквивалентная частота, масса и смещение.

Решение уравнения (3.16) (см., например, [118]) имеет вид:

$$\Psi_\nu(\xi) = \left(\frac{m \cdot \Omega}{\hbar} \right)^{1/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} \cdot 2^\nu \cdot \nu!}} \cdot H_\nu(\xi) \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad \xi = \sqrt{\frac{m \cdot \Omega}{\hbar}} \cdot x, \quad (3.17)$$

где $H_\nu(\xi)$ – полином Эрмита порядка ν .

Пусть вид потенциальной ямы нормального ядерного колебания остается неизменным при переходе от основного к возбужденному электронному состоянию, а изменяется только значение колебательной координаты ξ , соответствующей минимуму потенциальной энергии (см. Рис. 33). Обозначим это смещение как $\Delta\xi$. Тогда перекрытие колебательных волновых функций основного $|0,0\rangle$ и возбужденного $|1,\nu\rangle$ состояний имеет вид:

$$|M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta\xi)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0(\xi) \cdot \Psi_\nu(\xi - \Delta\xi) \cdot d\xi = \frac{1}{2^\nu \cdot \nu!} \cdot \Delta\xi^2 \cdot e^{-\frac{\Delta\xi^2}{2}}. \quad (3.18)$$

С учетом формул (3.15) и (3.18) выражение (3.8) может быть переписано в виде:

$$P_{abs}(\omega_i) \sim \sum_{\nu=0}^{\infty} \left| \frac{M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta\xi)}{E_a + \nu \cdot \hbar\Omega - \hbar\omega_i - i \cdot \Gamma_a} \right|^2. \quad (3.19)$$

Аналогичным образом производится учет электронно-колебательных переходов в выражении (3.12).

3.4.5. Модель спектра поглощения и КРС цепи ПА

ПА обладает колебательными модами ν_1 и ν_3 , связанными с сопряженным остовом, поэтому в формуле (3.19) нужно суммировать по двум индексам, соответствующим этим модам. Из обширных данных по КРС, например [20,23], следует, что интенсивности этих мод сравнимы. В данной модели будем считать вклады этих мод равными. Тогда, для вероятности поглощения света получаем:

$$P_{abs}(\omega_i) \sim \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left| \frac{M_{0 \rightarrow \mu}(\Delta \xi_{\nu_1}) \cdot M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta \xi_{\nu_3})}{E_a + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1} + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3} - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a} \right|^2. \quad (3.20)$$

Аналогично, формулы (3.12) могут быть переписаны для моды ν_l с учетом поглощения на колебательных подуровнях возбужденного электронного состояния:

$$P_{ph}^{\nu_1 s}(\omega_i, \Omega) \sim S(\Omega) \cdot \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left| \frac{M_{0 \rightarrow \mu}(\Delta \xi_{\nu_1}) \cdot M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta \xi_{\nu_3})}{(E_a + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1} + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3} - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a) \cdot (E_a + \hbar \Omega_{\nu_1} + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1} + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3} - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a - i \Gamma_{\nu})} \right|^2, \quad (3.21)$$

$$P_{ph}^{\nu_1 as}(\omega_i, \Omega) \sim S(\Omega) \cdot \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left| \frac{M_{0 \rightarrow \mu}(\Delta \xi_{\nu_1}) \cdot M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta \xi_{\nu_3})}{(E_a + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1} + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3} - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a) \cdot (E_a - \hbar \Omega_{\nu_1} + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1} + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3} - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a - i \Gamma_{\nu})} \right|^2,$$

где

$$S(\Omega, \Omega_{\nu}(n)) = \left(1 + \left(\frac{\Omega - \Omega_{\nu}(n)}{\Gamma_{\nu}} \right)^2 \right)^{-1} \quad \text{– вид однородно уширенной линии КРС}, \quad (3.22)$$

Ω – отстройка от ω_i , на которой наблюдается КРС.

3.5. Модель неоднородного уширения в поглощении и КРС ПА

3.5.1. Введение дефектов в сопряженную цепь

Как отмечалось ранее, наличие дефектов в сопряженной цепи приводит к существенному различию между длиной полимерной цепи, полученной из хроматографических, химических и других прямых измерений и длиной сопряженной цепи, рассчитанной по результатам косвенных оптических измерений (спектроскопия поглощения, КРС, люминесценция и т.п.). Причина этого несоответствия – принципиальное различие между длиной полиена и ЭфДС фрагмента сопряженной цепи, указанное во ВВЕДЕНИИ. Упомянутые выше прямые измерения дают именно длину полиена, в то время как

оптические методы “чувствуют” длину делокализации π -электронов вдоль полимерной цепи, т.е. ЭфДС.

В модели Хюкеля дефектом обычно называют "слабую" связь, т.е. связь с меньшим, чем у соседних связей интегралом перекрытия. Например, это может быть обусловлено выходом из компланарности одного из полиеновых звеньев. Для дефекта типа “слабая связь” посередине цепи интересующие нас параметры цепи, отнесенные к одному звену (поляризуемость, производные поляризуемости по нормальным координатам) плавно меняются в зависимости от степени нарушения сопряжения в "слабой" связи: от значений для полностью сопряженной цепи выбранной длины до значений для полностью сопряженной цепи половинной длины [18].

В представленной в настоящей работе модели мы рассматривали только дефекты, приводящие к полному нарушению (разрыву) сопряжения. Но, в соответствии с приведенными выше аргументами, допустимо рассматривать цепи ПА содержащие также дефекты типа “слабая связь”. Т.к. в случае независимого и случайного распределения дефектов по цепи несколько дефектов типа “слабая связь” можно рассматривать как один дефект, связанный с полным разрывом сопряжения, так что ЭфДС фрагмента цепи ПА в первом и втором случаях совпадает. Такое рассмотрение дефектов приведет только к перенормировке плотности дефектов q , которая в представленной модели является варьируемым параметром (см. параграф 3.3.).

3.5.2. Учет неоднородного уширения

В параграфе 3.4. рассматривалось поглощение света и КРС на полиене заданной длины. Реальный образец ПА представлен набором цепей с различными ЭфДС, поэтому для определения вероятности поглощения света или КРС на ансамбле цепей ПА нужно произвести суммирование по его элементам:

$$P_{abs}(\omega_i) \sim \sum_{n=1}^{\infty} P_{abs}(\omega_i, n) \cdot C(n) \cdot n^{\beta}, \quad (3.23)$$

$$P_{ph}^{v_1 s}(\omega_i, \Omega) \sim \sum_{n=1}^{\infty} P_{ph}^{v_1 s}(\omega_i, n) \cdot C(n) \cdot n^{\alpha}, \quad (3.24)$$

где $P_{abs}(\omega_i, n)$ – вероятность поглощения света на сопряженной цепи длины n ,

- $P_{ph}^{v_1 s}(\omega_i, n)$ – вероятность КРС на сопряженной цепи длины n ,
- $C(n)$ – функция распределения по длинам сопряжения, введена в параграфе 3.3. ,
- α – степенной фактор, определяющий соотношение вкладов в интенсивность КРС цепей различной длины,
- β – степенной фактор, определяющий соотношение вкладов в вероятность поглощения света цепей различной длины.

Вид функций $P_{abs}(\omega_i, n)$ и $P_{ph}^{v_1 s}(\omega_i, n)$ подробно обсуждался в параграфе 3.4. Виду функции $C(n)$ посвящен параграф 3.3. Степенной характер зависимости $P_{abs}(\omega_i)$ и $P_{ph}^{v_1 s}(\omega_i, n)$ от длины полиена и значения коэффициентов α и β рассмотрены в работах [6,41,93]. Принятые в данной работе значения этих коэффициентов приведены в Табл. 4.

3.5.3. Зависимость частот линий КРС и ширины запрещенной зоны от длины цепи ПА

Закон дисперсии колебательных мод v_1 и v_3 ПА, как показано во многих теоретических и экспериментальных работах, например в [41,82,92,119], может быть представлен импирической зависимостью вида:

$$\Omega_v(n) = \Omega_v^\infty + \frac{D_v}{n}, \quad (3.25)$$

где $\Omega_v(n)$ – частота колебательной моды v для цепи длины n ,

Ω_v^∞ – частота колебательной моды v для цепи бесконечной длины,

D_v – коэффициент, определяемый из эксперимента или модели.

Зависимость ширины запрещенной зоны от длины цепи ПА, как показано во многих теоретических и экспериментальных работах, см. например [36,41,92,119], может быть представлена аналогичной формуле (3.25) зависимостью вида:

$$E_a(n) = E_a^\infty + \frac{A_a}{n}, \quad (3.26)$$

где $E_a(n)$ – ширина запрещенной зоны для цепи длины n ,
 E_a^∞ – ширина запрещенной зоны для цепи бесконечной длины,
 A_a – коэффициент, определяемый из эксперимента или модели.

3.5.4. Аналитический вид спектра поглощения и КРС ПА

Таким образом, для вида спектра поглощения ПА из выражения (3.23) получаем формулу (3.27), в которой совершены подстановки согласно выражениям (3.2), (3.18), (3.25) и (3.26):

$$P_{abs}(\omega_i) \sim \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left| \frac{M_{0 \rightarrow \mu}(\Delta \xi_{\nu_1}) \cdot M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta \xi_{\nu_3})}{E_a(n) + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1}(n) + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3}(n) - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a} \right|^2 \cdot C(n) \cdot n^\beta \quad (3.27)$$

Аналогично, для вида спектра КРС ПА из выражения (3.24) получаем формулу (3.28) в которой совершены подстановки согласно выражениям (3.2), (3.18), (3.22), (3.25), (3.26):

$$P_{ph}^{\nu_1 s}(\omega_i, \Omega) \sim \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left| \frac{M_{0 \rightarrow \mu}(\Delta \xi_{\nu_1}) \cdot M_{0 \rightarrow \nu}(\Delta \xi_{\nu_3})}{\left(E_a(n) + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1}(n) + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3}(n) - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a \right) \cdot \left(E_a(n) + \hbar \Omega_{\nu_1}(n) + \mu \cdot \hbar \Omega_{\nu_1}(n) + \nu \cdot \hbar \Omega_{\nu_3}(n) - \hbar \omega_i - i \cdot \Gamma_a - i \Gamma_\nu \right)} \right|^2 \cdot C(n) \cdot n^\alpha \cdot S(\Omega, n) \quad (3.28)$$

Предложенную выше модель для расчета спектров поглощения и КРС транс-ПА назовем моделью экспоненциального распределения по ЭфДС, сокращенно МЭР. Основными расчетными соотношениями в МЭР являются формулы (3.27) и (3.28). Дисперсия задается выражениями (3.25) и (3.26). Распределение по ЭфДС – формулой (3.2).

3.5.5. Оценка эффектов нелокальности

Все формулы пункта 3.4.2. , в том числе (3.11), выведены в предположении, что размеры рассматриваемой молекулы много меньше длин волн возбуждения λ_i и рассеяния λ_s в процессе КРС. Несоблюдение этого условия может приводить к интерференционным эффектам при КРС, аналогичным рассеянию Ми, что требует в формулах (3.11), (3.12) учитывать амплитуды и фазы рассеянного света.

Покажем, что для НПА все значимые сопряженные фрагменты можно считать точечными по сравнению с λ_i . Выберем характерное для НПА $i_{av}=50$ (оценочное значение, получено из данных [27]), длина углерод-углеродной связи составляет $\sim 1,5\text{Å}$. Следовательно, длина сопряженного фрагмента из i_{av} звеньев $L(i_{av})=15$ нм. Возьмем характерное $\lambda_i=500$ нм (см. пункт 3.2.1.), тогда, в соответствии с формулой (3.6), цепей с ЭФДС более $L(6 \cdot i_{av})=85$ нм $\approx \lambda_i/6$ будет менее 0,3% от общего их числа. Т.е. можно считать, что длины практически всех сопряженных фрагментов ПА много меньше длины волны оптического излучения в КРС.

3.6. Сопоставление модели и эксперимента

3.6.1. Исходные значения модельных параметров

Численные значения параметров, используемых при моделировании спектров поглощения и КРС транс-НПА, значения которых в МЭР фиксированы, приведены в Табл. 4. Значения варьируемых при моделировании спектров поглощения и КРС параметров приведены в Табл. 5. Также в таблицах приведены ссылки на литературу, в которой обосновывается сделанный выбор значений параметров.

Параметр	См. в работе	Значение	Ссылка на литературу	Примечания
A_a	пункт 3.5.3. формулу (3.26)	7,2 эВ	[120]	
β	пункт 3.5.2. формулу (3.23)	2	[6,41]	Принятое значение для расчетов на основе модели Хюкеля
D_{V_1}	пункт 3.5.3. формулу (3.25)	1000 см ⁻¹	[92]	В работах [20,92,120] предлагаются значения 500–1000 см ⁻¹ .
D_{V_3}	пункт 3.5.3. формулу (3.25)	1000 см ⁻¹	[92]	В работах [20,92] предлагаются значения 600–1000 см ⁻¹ .
α	пункт 3.5.2. формулу (3.24)	4	[93]	

Табл. 4. Значения фиксированных в модели параметров.

Параметр	См. в работе	Исходное значение	Ссылка на литературу	Примечания
E_a^∞	пункт 3.5.3. формулу (3.26)	1,65 эВ	[120]	
Γ_a	пункт 3.4.1. формулу (3.7)	300 см ⁻¹	[121].	
$\Omega_{v_1}^\infty$	пункт 3.5.3. формулу (3.25)	1460 см ⁻¹	[20,120]	
$\Omega_{v_3}^\infty$	пункт 3.5.3. формулу (3.25)	1060 см ⁻¹	[20,92]	
Γ_v	пункт 3.4.2. формулу (3.11)	15 см ⁻¹	[23]	
$\Delta\xi_{v_1}^\xi$, $\Delta\xi_{v_3}^\xi$	пункт 3.4.4. формулу (3.19)	1	[32]	
q	пункт 3.3.2. формулу (3.2)	0.03	[27]	

Табл. 5. Исходные значения варьируемых параметров модели.

3.6.2. Моделирование спектра поглощения НПА

Моделирование спектра поглощения НПА в МЭР сводится к минимизации функционала

$$Q(\vec{p}_{\text{var}}, A) = \sum_{i=1}^{i_0} \left| A \cdot P_{\text{abs}}(\omega_i, \vec{p}_{\text{var}}) - P_{\text{exp}}(i) \right|^2, \quad (3.29)$$

где \vec{p}_{var} – вектор варьируемых параметров,

A – нормировочный множитель, определяющий коэффициент пропорциональности между правой и левой частью выражения (3.27),

$P_{\text{exp}}(i)$ – i -тая экспериментальная точка спектра поглощения НПА,

i_0 – кол-во экспериментальных точек в спектра поглощения НПА,

ω_i – частота падающего света, соответствующая i -той

экспериментальной точке спектра поглощения НПА.

Минимизация функционала (3.29) производилось в среде Mathematica 5. Поиск параметров, обеспечивающих наилучшее соответствие экспериментальных данных и модели, осуществлялся с помощью инструмента FindFit. Подгонка прекращалась при достижении соответствия экспериментального и модельного спектров поглощения на уровне 5% в каждой точке спектрального диапазона 650-750 нм. Обычно для этого требовалось 3-10 итерационных шагов. Время поиска оптимальных параметров для одного набора экспериментальных данных на компьютере Intel P4 3 ГГц составляло около 10 мин.

Для построения аналитической зависимости, пригодной для обработки в среде Mathematica 5, в формуле (3.27) были зафиксированы конечные пределы суммирования. Были выбраны следующие значения:

$n_{max}=200$ Заметим, что в соответствии с пунктом 3.6.1. и формулой (3.6) вероятность встретить цепь длиннее n_{max} не превышает 0.25%, кроме того, введение верхнего предела такого вида соответствует физическому ограничению на длину сопряженного фрагмента, связанному с размером глобулы НПА [28].

$\mu_{max}=\nu_{max}=2$ Из анализа данных по поглощению света в НПА [27] следует, что заметный вклад в вид спектра поглощения дают только низшие колебательные подуровни.

Таким образом, в соответствии с данными пункта 3.6.1. в функционале (3.29) имеется 5 варьируемых параметров:

$$E_a^\infty, \Gamma_a, \Delta\xi_\nu, q, A. \quad (3.30)$$

Минимизируемый функционал (3.29) имеет значительное количество локальных минимумов вблизи заданных значений варьируемых параметров (3.30), 5-ти мерная задача на минимум весьма ресурсоёмка, поэтому для отыскания оптимальных значений параметров (3.30) удобно разбить задачу минимизации функционала (3.29) на следующие шаги:

Шаг 1. Выделяем из спектра поглощения (см. экспериментальные данные на Рис. 34) область 1.6-1.8 эВ, убеждаемся что значения $\Delta\xi_\nu$ и q из Табл. 5 дают качественно соответствующие эксперименту величины нулевого и первого фононных пиков.

Шаг 2. В выбранной области варьируем E_a^∞ и A при заданных Γ_a , $\Delta\xi_\nu$ и q . Данный шаг необходим, чтобы учесть в первом приближении сдвиг спектра поглощения связанный с эффектом окружения.

Шаг 3. Варьируем $\Delta\xi_\nu$, q и A при заданных E_a^∞ и Γ_a . На данном шаге производится уточнение параметров $\Delta\xi_\nu$ и q .

Шаг 4. Варьируем Γ_a , q и A при заданных E_a^∞ и $\Delta\xi_\nu$. На данном шаге производится уточнение Γ_a .

Шаг 5. Расширяем область спектра до 1.5-1.95 эВ. Варьируем q и A при заданных E_a^∞ , Γ_a и $\Delta\xi_\nu$.

Шаг 6. Проверяем влияние на вид модельного спектра высших колебательных подуровней, увеличивая значения μ_{max} и ν_{max} в два раза. Проверяем влияние на вид модельного спектра очень длинных цепей, увеличивая n_{max} в два раза. Считаем, что влияния нет, если нет изменений спектра с точностью 0.5%. Для рассматриваемых экспериментальных данных значения $\mu_{max}=\nu_{max}=2$, $n_{max}=200$ оказываются достаточными.

В соответствии с описанной выше процедурой было проведено моделирование экспериментальных данных по поглощению света для пленки и раствора НПА (см. параграф 3.1.). Результаты приведены на Рис. 34. Моделировалась только часть спектра, лежащая ниже 1.9 эВ и соответствующая поглощению света транс-НПА. В области выше 2 эВ на Рис. 34 заметный вклад в поглощение вносит цис изомер НПА, поэтому эта область при минимизации функционала (3.29) исключалась из рассмотрения..

Различие во всех варьируемых параметрах для пленки и раствора оказалось в пределах ошибки моделирования, поэтому приведенный далее набор параметров справедлив как для пленки, так и для раствора.

$$\begin{aligned}
 E_a^\infty &= 1.58 \pm 0.02 \text{ эВ}, \\
 \Gamma_a &= 300 \pm 50 \text{ см}^{-1}, \\
 \Delta\xi_\nu &= 1.2 \pm 0.1, \\
 q &= 0.06 \pm 0.01.
 \end{aligned}
 \tag{3.31}$$

Ошибки параметров (3.31) получены варьированием переменных (3.30), при котором сохраняется соответствие модели экспериментальным данным в каждой точке не хуже 5%.

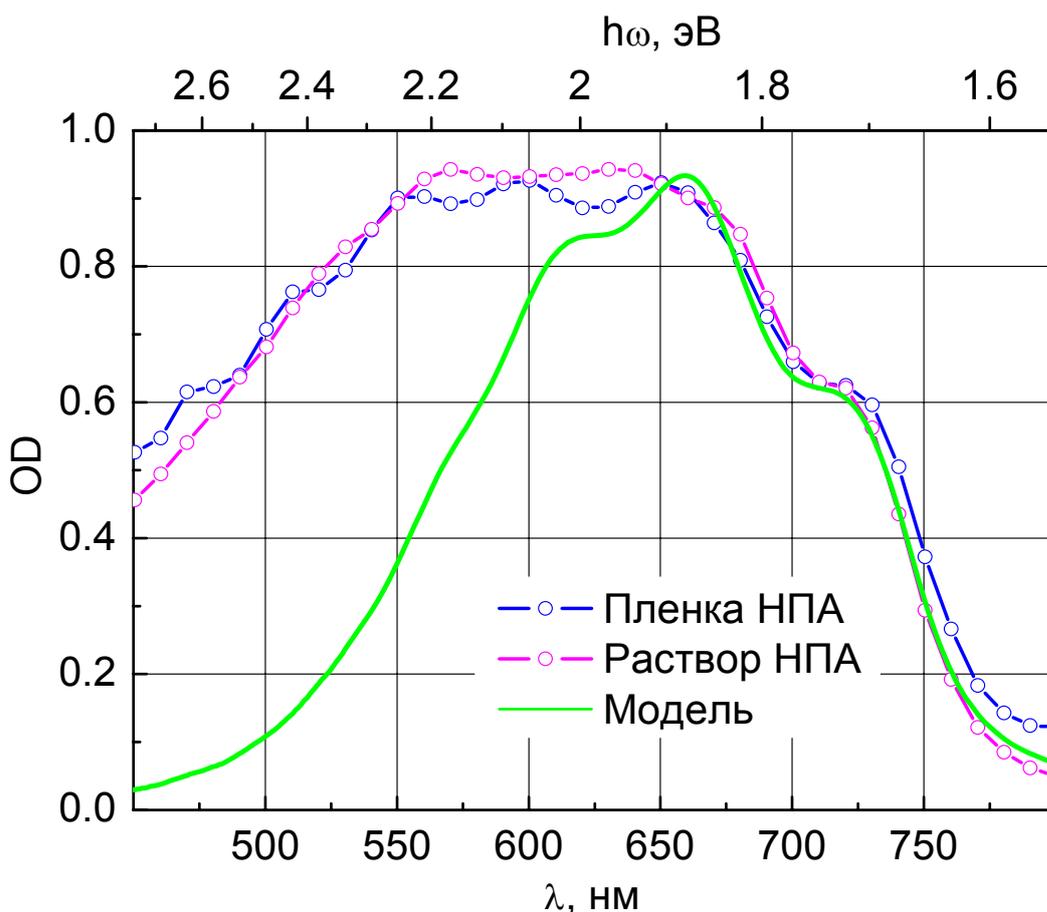


Рис. 34. Экспериментальные и расчетный спектр поглощения НПА. Расчетная зависимость (3.27) приведена при значениях варьируемых параметров (3.31).

3.6.3. Зависимость спектра поглощения света НПА от температуры

Одним из обсуждаемых типов дефектов сопряжения в цепи ПА являются динамические конформационные дефекты цепи, связанные с тепловыми колебаниями [25]. Количество таких дефектов, очевидно, падает при уменьшении температуры образца, в отличие от статических дефектов структуры цепи, количество которых при уменьшении температуры остается постоянным или возрастает (эффект стеклования). Для уточнения типа рассматриваемых в работе дефектов, а также для независимой проверки МЭР, было проведено моделирование спектров поглощения НПА из работы [25] при температурах 190 и 300 К. Рассматриваемые образцы содержали ~35% цис изомера, поэтому при моделировании принималась во внимание только часть спектра поглощения до 1.85 эВ, отвечающая за поглощение света транс изомером. Результаты моделирования приведены на Рис. 35. Оптимальные значения варьируемых параметров, полученные при исходных значениях

модельных параметров из Табл. 4 и Табл. 5 по методике, приведенной в пункте 3.6.2. , приведены в Табл. 6.

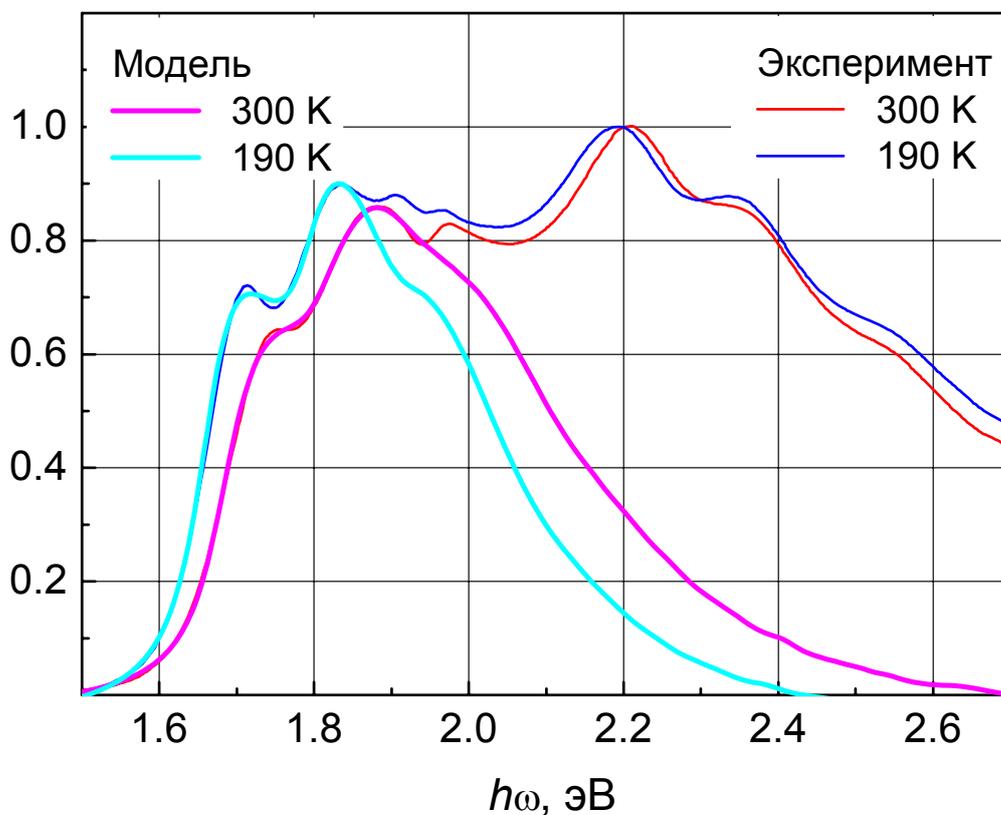


Рис. 35. Экспериментальные и расчетные спектры поглощения пленки НПА. Расчетная зависимость (3.27) приведена при значениях варьируемых параметров из Табл. 6.

Параметр модели	Оптимальные значения модельных параметров	
	T=190 K	T=300 K
E_a^∞	1.59 ± 0.02 эВ	1.61 ± 0.02 эВ
Γ_a	300 ± 50 см ⁻¹	300 ± 50 см ⁻¹
$\Delta\xi_{v_1}$	0.46 ± 0.1	0.7 ± 0.1
$\Delta\xi_{v_3}$	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1
q	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.01

Табл. 6. Рассчитанные оптимальные значения варьируемых модельных параметров (3.30) для пленки НПА из работы [25] при различных температурах.

Из Табл. 6 видно, что плотность дефектов при охлаждении снизилась с 0.07 до 0.05, т.е. на 30%. Этот результат показывает, что, по крайней мере, часть дефектов в транс-НПА связана с тепловым разупорядочиванием. Возможность описания изменения спектров поглощения транс-НПА при охлаждении уменьшением параметра q подтверждает корректность введения понятия дефекта в параграфах 3.3. и 3.5.

3.6.4. Моделирование спектра КРС НПА

Формально моделирование спектра КРС НПА в МЭР может быть проведено в полной аналогии с предыдущим параграфом, т.е. на основе формулы (3.28) можно построить функционал, аналогичный (3.29), провести его минимизацию в соответствии с экспериментальными данными по КРС (см. Рис. 26) и получить набор оптимальных значений варьируемых параметров, аналогичный (3.31). Полный набор в этом случае (будем рассматривать только моду ν_3) составит 6 общих варьируемых параметров:

$$\Omega_{\nu_3}^{\infty}, \Gamma_{\nu}, E_a^{\infty}, \Gamma_a, \Delta\xi_{\nu}, q, \quad (3.32)$$

и дополнительно по одному нормировочному параметру A на каждый набор экспериментальных данных (длина волны возбуждения, стоксова/антистоксова область спектра).

При решении такой задачи нужно учесть влияние аппаратной функции монохроматора на вид экспериментальных спектров КРС (см. Рис. 26, пункты 3.2.2. и 3.2.3.). Т.е. нужно произвести восстановление неуширенных спектров КРС методом обращения свёртки, корректность которого при наблюдаемом в эксперименте соотношении сигнал/шум может вызывать сомнения. Необходимость этой операции обусловлена тем, что уширение наблюдаемых линий КРС вследствие влияния аппаратной функции монохроматора схоже с влиянием на спектры КРС НУШ вследствие распределения по ЭфДС.

Минимизация многомерного функционала, предложенного выше, трудоемка с вычислительной точки зрения и не достаточно информативна с физической, т.к., в отличие от моделирования спектра поглощения, отсутствует наглядная связь между набором варьируемых параметров (3.30) и видом спектров КРС.

Отметим, что значения четырех из шести параметров из набора (3.32) были определены в пункте 3.6.2. при моделировании спектра поглощения транс-НПА. Оставшиеся два параметра могут быть определены из спектров нерезонансного КРС транс-НПА. Т.к. в данной работе нас, в первую очередь, интересовала дисперсия резонансного КРС в МЭР, мы

отказались от решения задачи минимизации описанного выше функционала и провели моделирование спектров КРС и их дисперсионных зависимостей при заданных значениях параметров (3.32).

Значения параметров $\Omega_{\nu_3}^{\infty}$ и Γ_{ν} определены подгонкой по МНК нерезонансных спектров КРС транс-НПА из работы [23] при возбуждении на длине волны 1064 нм и модели (3.28). Получены значения:

$$\begin{aligned}\Omega_{\nu_3}^{\infty} &= 1070 \pm 2 \text{ см}^{-1}, \\ \Gamma_{\nu} &= 10 \pm 2 \text{ см}^{-1}.\end{aligned}\tag{3.33}$$

Для моделирования спектров КРС и их дисперсионных зависимостей была написана специальная программа в среде LabVIEW 7, основные возможности которой включают:

- расчет спектров КРС по формулам (3.28),
- расчет спектров поглощения света по формулам (3.27),
- расчет дисперсионных кривых для линий КРС,
- возможность независимого варьирования параметров (3.32),
- учет влияния аппаратной функции монохроматора на вид спектров КРС,
- возможность проведения расчетов с различными распределениями по ЭФДС.

Основные результаты моделирования приведены на Рис. 35, Рис. 36 и Рис. 37. Показанные на Рис. 36 спектры КРС моды ν_3 НПА обнаруживают заметную дисперсию и изменение формы при возбуждении в полосе поглощения НПА, причем эти изменения в стоксовой и антистоксовой областях различны. Зависимость положения пика в КРС моды ν_3 НПА от энергии возбуждения приведена на Рис. 37. При повышении энергии фотона возбуждения положение пика смещается в коротковолновую область. Это смещение находится в хорошем соответствии с данными эксперимента. При повышении энергии фотона возбуждения наблюдается также уширение линии КРС моды ν_3 (см. Рис. 38). Это уширение качественно находится в соответствии с результатами эксперимента.

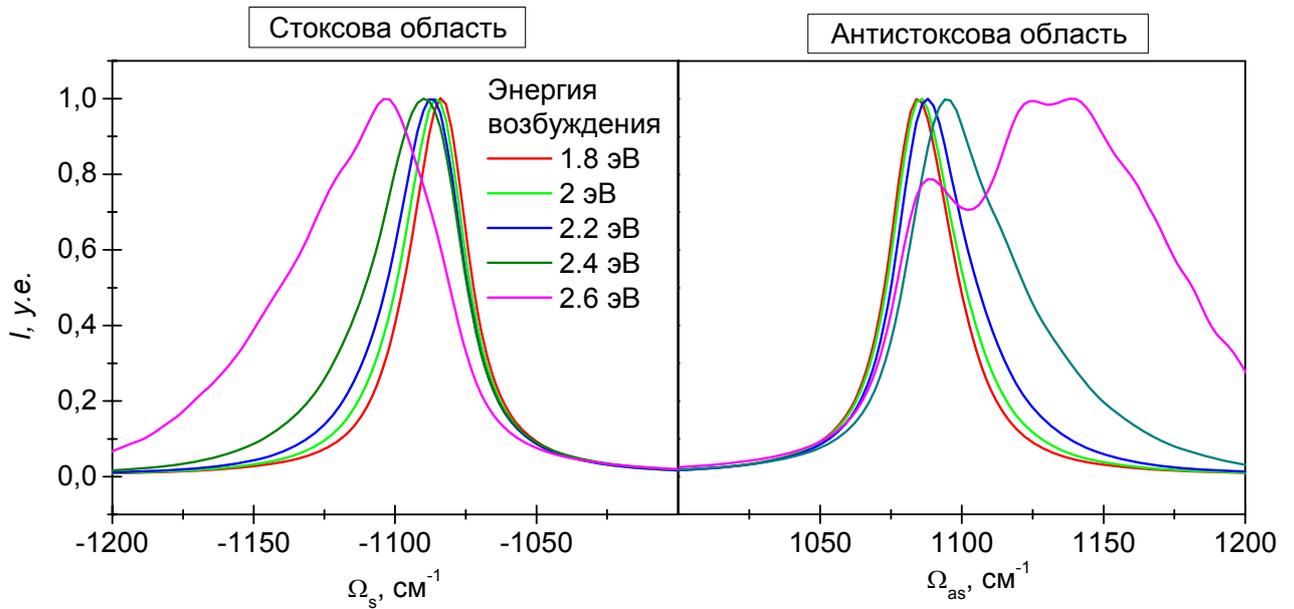


Рис. 36. Спектры КРС моды ν_3 НПА, полученные в рамках МЭР с параметрами (3.31) и (3.33) при различных энергиях фотона возбуждения.

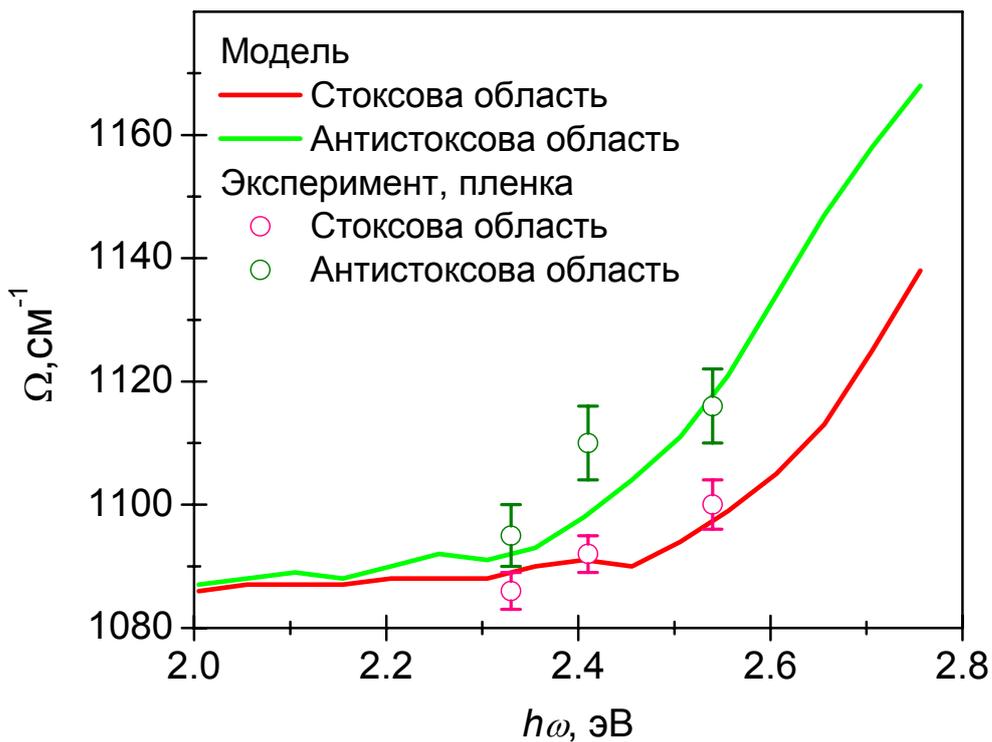


Рис. 37. Расчетные зависимости положения пика КРС моды ν_3 НПА от энергии фотона возбуждения, полученные в МЭР с параметрами (3.31) и (3.33), и результаты эксперимента.

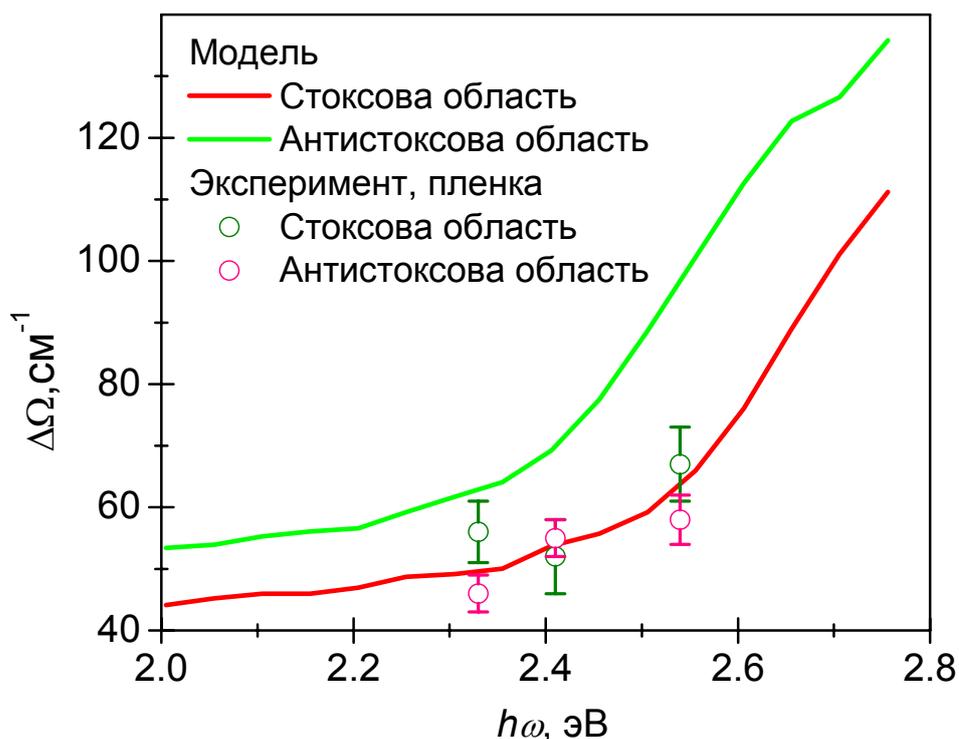


Рис. 38. Расчетные зависимости ширины линии КРС моды ν_3 НПА от энергии фотона возбуждения, полученные в рамках МЭР с параметрами (3.31) и (3.33), и результаты эксперимента.

3.7. Обсуждение результатов моделирования и эксперимента

В этом параграфе мы рассмотрим основные особенности спектров поглощения и КРС исследованного в работе НПА, обсудим отличия предложенной в работе МЭР от рассмотренных в ГЛАВЕ 1 МБиР и МАМ.

3.7.1. Моделирование спектров поглощения НПА в МЭР

Важной частью всех существующих моделей взаимодействия света с сопряженными молекулами выступает моделирование спектра поглощения. Для коротких сопряженных молекул моделирование обычно проводится с учетом принципа Франка-Кондона [100], т.к. экспериментальные и расчетные спектры поглощения имеют выраженную колебательную структуру [122,123], а влияние неоднородного уширения на вид спектров несущественно. Это позволяет достаточно точно рассчитать основные параметры электронно-колебательных переходов. В наиболее известных формах ПА (ПА Ширакавы), рассмотренных в работах [20,31,37], спектры поглощения представлены широким бесструктурным пиком в районе 1.7 эВ шириной более 1 эВ. Моделирование такого спектра поглощения в соответствии с

принципом Франка-Кондона производилось, например, в работе [124], но не имело практического смысла, т.к. все индивидуальные особенности цепей ПА были “сглажены” эффектами неоднородного уширения. Причиной такого бесструктурного вида спектра поглощения ПА авторы считали низкое качество исследуемых образцов.

Спектр поглощения транс-НПА, как показано в работах [27,28] и в данной работе (см. параграф 3.1.), имеет резкий край и выраженную колебательную структуру, т.е. аналогичен спектрам поглощения полиенов, сдвинутым в красную область. Поэтому, учет в МЭР электронно-колебательных переходов в соответствии с принципа Франка-Кондона позволяет корректно описывать спектры поглощения транс-НПА.

Важно отметить, что в МЭР для описания спектра поглощения транс-НПА используются по-существу только два подгоночных параметра: смещение колебательной координаты $\Delta\xi_v$ и концентрация дефектов q . В набор варьируемых параметров (3.31) входят еще две величины: ширина щели для бесконечно длинной цепи E_a^∞ и обратное время жизни возбужденного электронного состояния Γ_a . Но эти величины не являются уникальными для каждого из исследуемых образцов. Действительно, E_a^∞ не влияет на вид модельного спектра, а определяет только его смещение по оси энергии. Необходимость варьирования этого параметра возникает в первую очередь из-за влияния локального окружения на частоты электродипольных переходов через величину эффективной диэлектрической проницаемости среды, окружающей цепь ПА. Для индивидуальных цепей в вакууме E_a^∞ можно было бы определить один раз и зафиксировать для всех последующих расчетов по модели. Γ_a также определяется один раз и остается неизменной для всех рассматриваемых форм ПА, так, получив значение Γ_a в пункте 3.6.2. , мы далее фиксируем этот параметр и используем его значение в пункте 3.6.3. при рассмотрении температурных эффектов.

Таким образом, для описания спектров поглощения транс-НПА в МЭР присутствуют два подгоночных параметра, и только один отвечает за неоднородное уширение, при этом удается с хорошей точностью описывать экспериментальные спектры поглощения транс-НПА с учетом колебательной структуры.

3.7.2. Гауссовы распределения по ЭфДС

Как было указано во ВВЕДЕНИИ и обсуждалось в ГЛАВЕ 1, считается, что эффект дисперсии колебательных мод ν_1 и ν_3 транс-ПА обусловлен неоднородным уширением, которое при некоторых предположениях может быть сведено к распределению по ЭфДС. Развита в данной работе модель основана на экспоненциальном распределении по ЭфДС,

что позволяет описать основные особенности спектров КРС НПА, включая дисперсию колебательных мод. Проверим, могут ли эти особенности КРС НПА быть описаны гауссовым распределением по ЭфДС, которое традиционно используется для описания неоднородного уширения. Для этого воспользуемся описанной в пункте 3.6.4. программой для моделирования спектров КРС и их дисперсионных кривых и рассчитанными для транс-НПА значениями параметров (3.31) и (3.33). Гауссово распределение по ЭфДС будем определять двумя параметрами – средней длиной сопряженного фрагмента N_l и полной шириной распределения на полувысоте W_l . Рассмотрим два следующих характерных случая, отвечающие длинным и коротким цепям. Длинными и короткими будем, по аналогии с работой [20], называть фрагменты цепи ПА с ЭфДС более и менее 30 звеньев, соответственно.

3.7.2.1. Случай длинных цепей

Положим $N_l=50$, рассмотрим несколько распределений по ЭфДС с $W_l=25, 50, 100$. Результаты моделирования дисперсии положения пика КРС колебательной моды ν_3 транс-НПА приведены на Рис. 39.

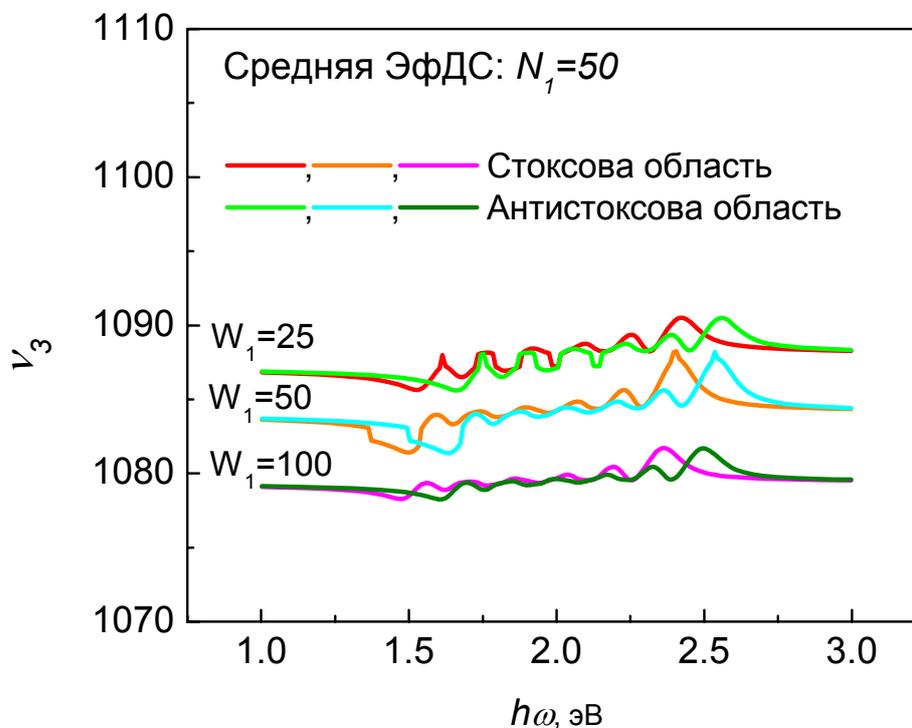


Рис. 39. Дисперсия КРС моды ν_3 транс-НПА, рассчитанная в рамках модели (3.28) при значениях параметров (3.31) и (3.33) для гауссова распределения по ЭфДС с указанными на рисунке параметрами N_l и W_l .

Из Рис. 39 видно, что смещение пиков линий незначительно (в пределах $2-3 \text{ см}^{-1}$), присущего транс-НПА эффекта дисперсии КРС не наблюдается. Слабые (в пределах $2-3 \text{ см}^{-1}$) колебания положения пика линии КРС связаны с проявлением колебательной структуры спектра поглощения, которая при таких распределениях по ЭфДС выражена весьма отчетливо (глубина модуляции в спектре поглощения около $1/3$), что также не соответствует экспериментальным данным.

Рассмотрим причины слабой дисперсии КРС на Рис. 39. Степенной фактор $\alpha=4$, определяющий относительный вклад в спектр КРС цепей с различной ЭфДС (см. пункт 3.5.2.) снижает вклад фрагментов транс-ПА с малой ЭфДС относительно фрагментов с большой ЭфДС. Дисперсия, определяемая соотношением (3.25), существенна именно для коротких фрагментов транс-ПА, все длинные цепи дают близко расположенные линии КРС. Поэтому, как и показано на Рис. 39, дисперсия остается малой при всех W_l . От W_l зависит только ЭфДС тех цепей, вклад которых в КРС будет определяющим. С ростом W_l растет ЭфДС таких фрагментов, что приводит к смещению в сторону меньших частот линии КРС моды ν_3 .

3.7.2.2. Случай коротких цепей

Рассмотрим случай коротких цепей. Выберем $N_l=20$, рассмотрим распределения по ЭфДС с $W_l=5, 10, 20, 40, 80$. Результаты моделирования дисперсии КРС моды ν_3 транс-НПА приведены на Рис. 40.

Из Рис. 40 видно, что узкие распределения по ЭфДС ($W_l < N_l$) не дают экспериментально наблюдаемой величины дисперсии ($20-30 \text{ см}^{-1}$) по причине отсутствия необходимого разброса в ЭфДС фрагментов цепей ПА (см. $W_l=5, 10$ на Рис. 40). Кроме того, при малых W_l положение пика КРС моды ν_3 транс-ПА при энергиях возбуждения $< 1 \text{ эВ}$ сильно завышено по отношению к экспериментальным значениям $1060-1080 \text{ см}^{-1}$ из работ [23,82].

Гауссово распределение по ЭфДС с $W_l \gg N_l$ (см. $W_l=80$ на Рис. 40) так же не дает наблюдаемой величины дисперсии, т.к. после учета фактора $\alpha=4$ распределение по ЭфДС сводится фактически к случаю длинных цепей, который рассмотрен в подпункте 3.7.2.1.

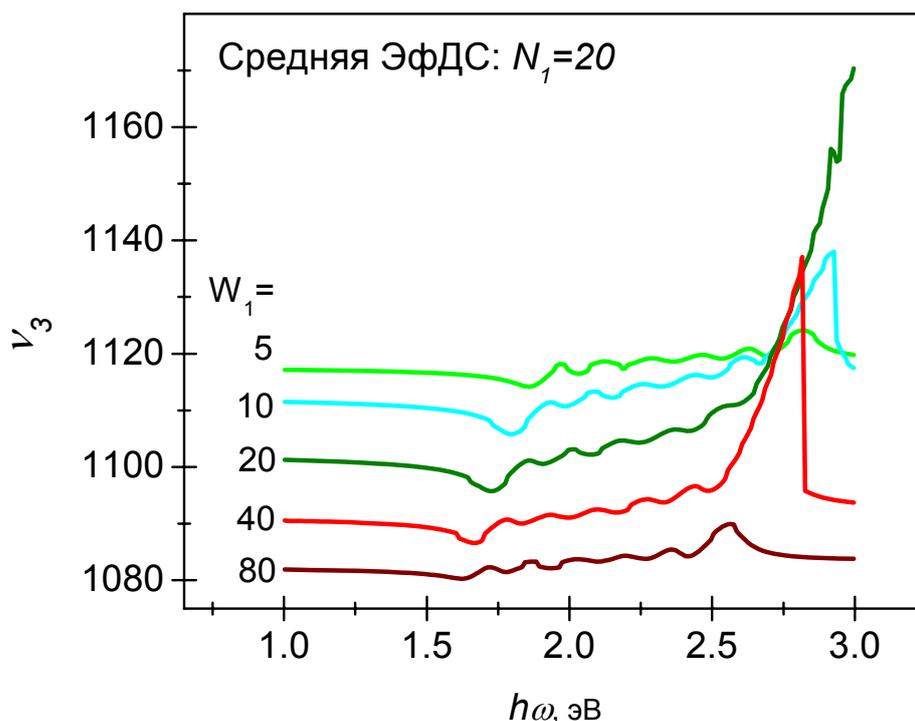


Рис. 40. Дисперсия КРС в стоксовой области моды ν_3 транс-НПА, рассчитанная в рамках модели (3.28) при значениях параметров (3.31) и (3.33), для гауссова распределения по ЭфДС с указанными на рисунке параметрами N_1 и W_1 .

Рассмотрим распределения с $W_1 \sim N_1$ (см. $W_1=20, 40$ на Рис. 40). В этом случае наиболее отчетливо виден эффект дисперсии КРС. Значительные смещения линии КРС моды ν_3 транс-ПА при изменении энергии возбуждения с 2 до 3 эВ связаны с тем, что рассматриваемые распределения по ЭфДС содержат достаточно коротких цепей разных длин, чтобы обеспечить дисперсию при больших энергиях фотовозбуждения (2.5-3 эВ) и столько длинных цепей, чтобы обеспечить их вклад в дисперсию КРС и не замаскировать вклад от коротких цепей.

3.7.3. МБиР и парадокс “коротких” цепей

МБиР (см. пункт 1.1.1.) объединяет рассмотренные выше гауссовы распределения по ЭфДС для “коротких” и “длинных” сопряженных фрагментов (см. выражения (1.1) и (1.2)). Поэтому оно может описывать наблюдаемую в эксперименте дисперсию КРС мод транс-ПА. Пять варьируемых параметров распределения по ЭфДС в МБиР позволяют сочетать вклады в интенсивность КРС “коротких” и “длинных” сопряженных фрагментов так, чтобы обеспечить хорошее соответствие экспериментальным данным.

На Рис. 41 приведен вид бимодального распределения по ЭфДС (1.2) и экспоненциальных распределений (3.2) при различных средних ЭфДС. Для бимодального распределения по ЭфДС на Рис. 41 отчетливо выражены максимумы, отвечающие “коротким” и “длинным” сопряженным фрагментам. Авторы работ [20,36,82] не различали длину сопряжения полиена и ЭфДС фрагмента цепи ПА, поэтому МБиР предсказывала содержание в образцах транс-ПА значительной доли коротких (длиной ~ 20 сопряженных звеньев) транс-полиенов. Такие транс-полиены в предсказываемом количестве не были обнаружены экспериментально методами рентгеновского рассеяния, хроматографии и т.п., их отсутствие в образцах ПА следует также из практически 100% глубины полимеризации при синтезе ПА. Это противоречие МБиР названо в работе [37] парадоксом коротких цепей, который может быть сформулирован следующим образом: в любой модели КРС ПА, неоднородное уширение в которой определяется распределением по длинам сопряжения, для объяснения наблюдаемых значений дисперсии колебательных мод ν_1 и ν_3 , необходимо предположить наличие значительной доли коротких цепей ПА, не подтверждающееся другими измерениями.

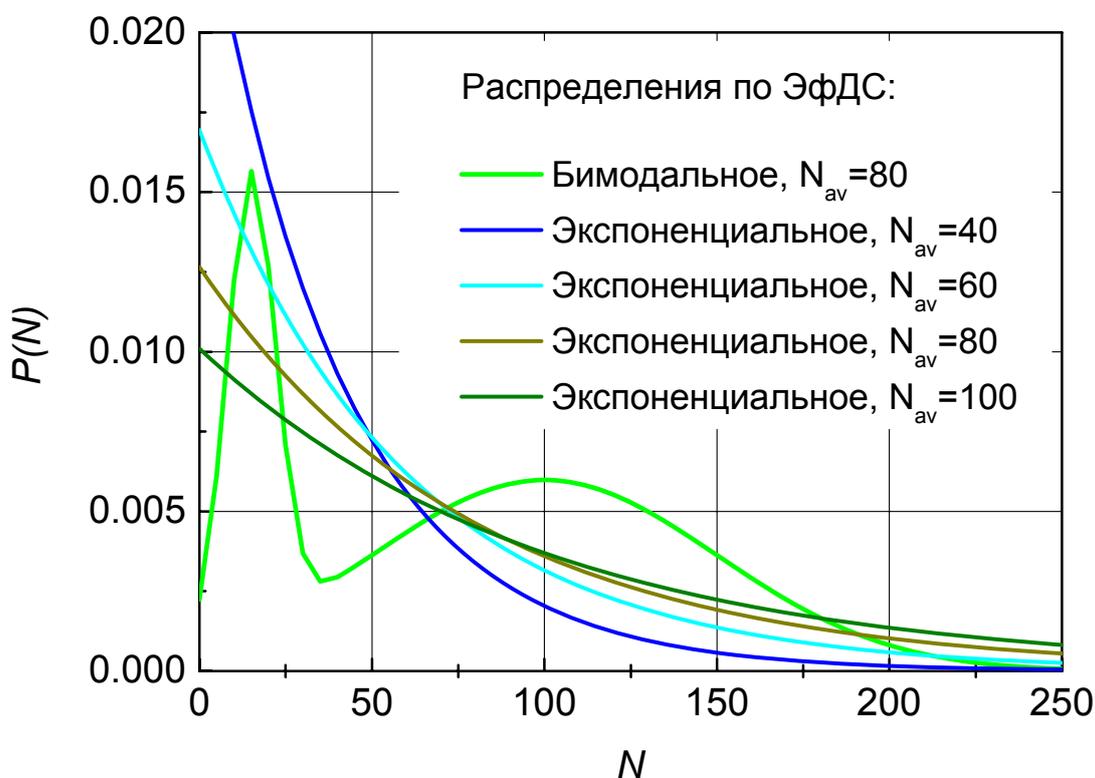


Рис. 41. Вид бимодального распределения по ЭфДС (1.2) транс-ПА из работы [20] при значениях параметров (1.5) и экспоненциального распределения по ЭфДС (3.2) при указанных на вставке средних ЭфДС N_{av} .

В МЭР рассматриваются только бесконечно длинные полимерные цепочки, но вид экспоненциального распределения по ЭфДС (3.2) предсказывает (см. Рис. 41) наличие в ПА значительной доли фрагментов “коротких” цепей, т.е. цепей с малой относительно N_{av} ЭфДС при любой концентрации дефектов, где N_{av} – средняя по распределению ЭфДС. Эта особенность экспоненциального распределения по ЭфДС объясняет рассмотренный выше парадокс коротких цепей.

Как и следовало ожидать, распределения по ЭфДС в МЭР и МБиР (см. Рис. 41) при одинаковых N_{av} качественно схожи. Обе модели корректно описывают наблюдаемую в эксперименте дисперсию КРС мод транс-ПА. Но в МБиР для описания распределения по ЭфДС привлекаются 5 подгоночных параметров, а в МЭР присутствует только один параметр, отвечающий за содержание дефектов в сопряженной цепи.

3.7.4. Сравнение МЭР с МАМ

МАМ (см. пункт 1.1.2.) основана на рассмотрении бесконечных димеризованных цепей ПА, поэтому формально понятие ЭфДС к ней не применимо. Но, как показано в работе [115], может быть установлено соответствие между параметрами, описывающими неоднородное уширение в разных моделях. Т.е. возможно перейти от распределения цепей ПА по параметру связи $\tilde{\lambda}$ к распределению по ЭфДС N . Прделаем это в достаточно грубом приближении и сравним полученное для МАМ распределение по ЭфДС с экспоненциальным распределением по ЭфДС.

Возьмем экспериментально полученное в работе [31] распределение $P(\tilde{\lambda})$ для транс-ПА (см. Рис. 7) и вычислим соответствующее распределение $P(E)$, где E – ширина запрещенной зоны или, что эквивалентно, энергия низшего электродипольно-разрешенного возбужденного электронного состояния цепи транс-ПА. Произведем замену переменной в функции распределения:

$$P_{\tilde{\lambda}}(\tilde{\lambda}) \cdot d\tilde{\lambda} = P_E(E) \cdot dE, \text{ где } E = E(\tilde{\lambda}) \text{ и обратно } \tilde{\lambda} = \tilde{\lambda}(E), \quad (3.3)$$

$$\text{следовательно } P_E(E) = P_{\tilde{\lambda}}(\tilde{\lambda}(E)) \cdot \frac{\partial \tilde{\lambda}}{\partial E}(E). \quad (4)$$

Воспользуемся выражением $E = E(\tilde{\lambda})$ из работы [31] (линейная функция) и по формулам (3.34) определим $P(E)$. Примем в формуле (3.26) $A_a = 7,2 \text{ эВ}$ (см. пункт 3.6.1.) и

$E_a^\infty = 1.5$ эВ (см. работу [31]). Тогда аналогично преобразованию переменных (3.34) получим из $P(E)$ функцию распределения по ЭфДС $P(N)$, где N – ЭфДС фрагмента цепи ПА. Соответствующая МАМ зависимость $P(N)$ совместно с экспоненциальными распределениями по ЭфДС (3.2) приведена на Рис. 42. Заметим, что замена переменных при переходе от $P(\tilde{\lambda})$ к $P(N)$ может быть произведена не только через зависимость $E(N)$ для полиенов, но и через какую либо другую импирическую функцию N , например $\nu(N)$, где ν – частота моды ν_1 или ν_3 транс-ПА. Точный вид распределения $P(N)$ при этом может измениться, но основные особенности, отраженные на Рис. 42, такие как резкий максимум, близкий к экспоненциальному спад в области больших N и резкий спад при малых N , останутся.

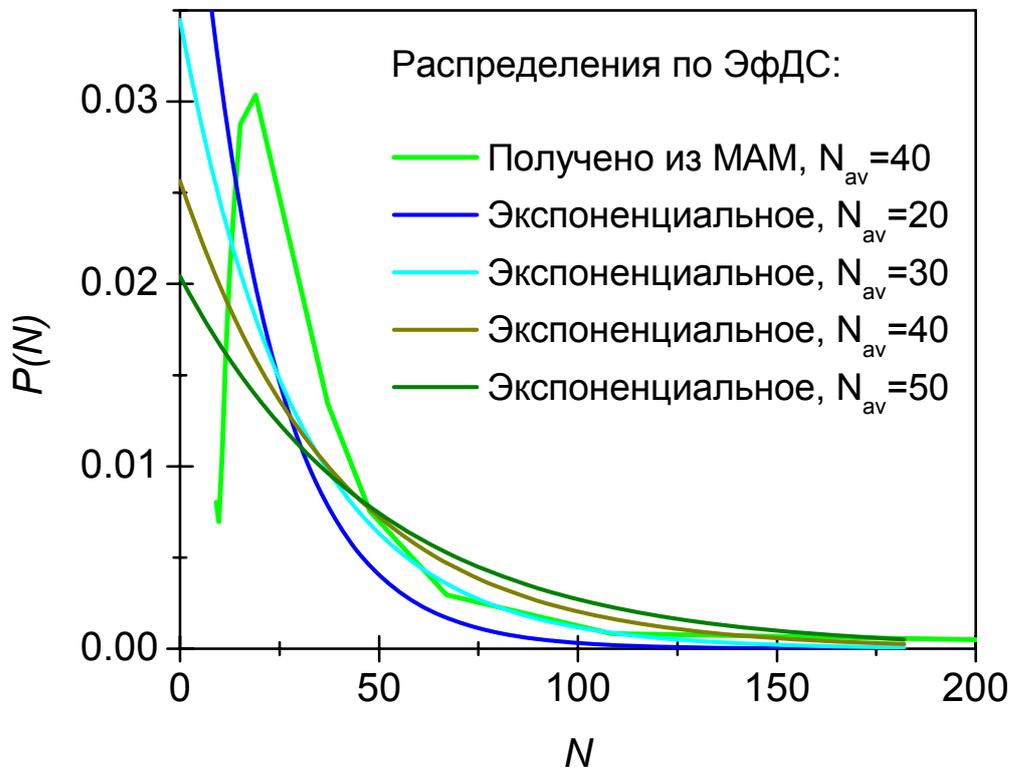


Рис. 42. Распределение по ЭфДС N , пересчитанное из распределения $P(\tilde{\lambda})$ в рамках МАМ с Рис. 7 и экспоненциальные распределения по ЭфДС (3.2). Средние ЭфДС N_{av} для каждого распределения указаны на рисунке.

Из Рис. 42 видно, что при $N > 40$ распределение по ЭфДС для МАМ соответствует экспоненциальному распределению по ЭфДС со средней длиной сопряженного фрагмента $N_{av} = 30$. При $20 < N < 40$ распределения отличаются количественно, но качественно схожи. При

$N < 20$ распределения отличаются качественно, но при таких N МЭР теряет смысл т.к. мы существенно выходим за рамки приближения бесконечных димеризованных цепей ПА.

Хорошее качественное соответствие распределения по ЭФДС, полученного из МЭР при $N > 20$, с экспоненциальным распределением по ЭФДС (3.2) позволяет утверждать, что при $N > 20$ распределение дефектов в транс-ПА из работы [31] может быть описано в рамках МЭР.

3.7.5. Особенности КРС ПА, предсказываемые МЭР

Как отмечено в пункте 1.1.2., МЭР предсказывает двухпиковую структуру линий КРС колебательных мод ν_1 и ν_3 ПА при резонансном возбуждении, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными для ПА Ширикавы, приведенными в работах [31,40,45,87]. Положение и ширина основного пика КРС мод ν_1 и ν_3 транс-ПА в МЭР не зависит от энергии фотона возбуждения, что формально противоречит моделям, основанным на распределении по ЭФДС, в которых линии КРС смещаются и уширяются как целое. Смоделируем спектры резонансного КРС в рамках МЭР при больших энергиях фотона возбуждения и сравним их с результатами МЭМ.

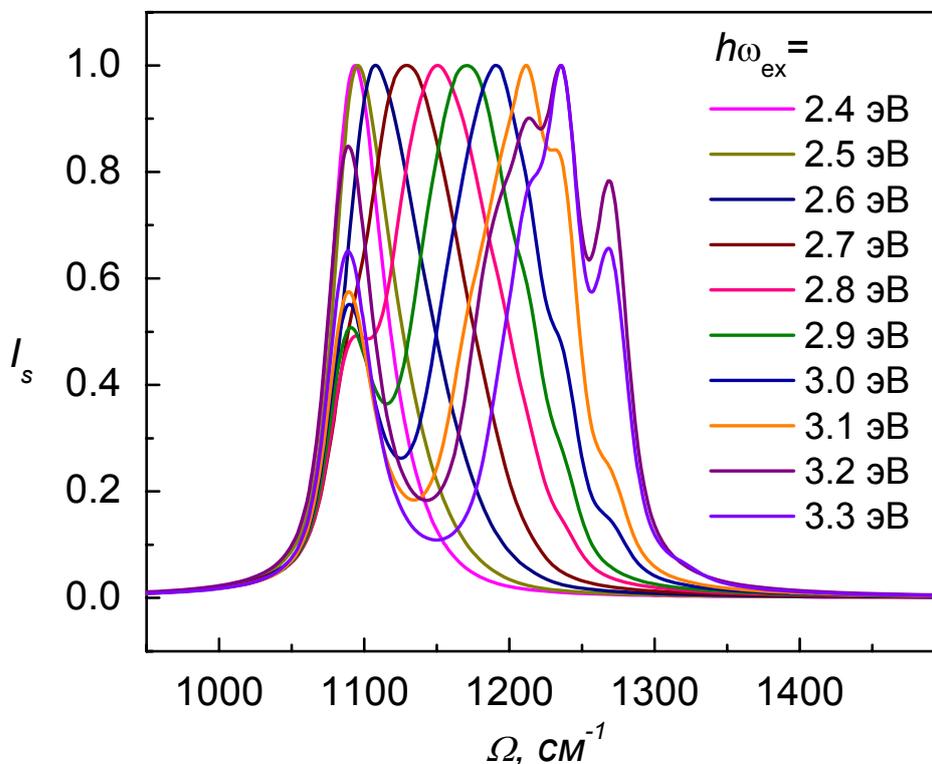


Рис. 43. Нормированные на интенсивность в максимуме спектры КРС моды ν_3 транс-ПА в стоксовой области, рассчитанные в рамках МЭР по формуле (3.28) при значениях параметров (3.31) и (3.33). Энергия фотона возбуждения $h\omega_{\text{ex}}$ указана на рисунке.

Результаты моделирования моды ν_3 транс-ПА приведены на Рис. 43. При $h\omega_{ex} < 2$ эВ на спектре КРС имеется один относительно узкий пик в районе $1080-1090 \text{ см}^{-1}$ (не показан на рисунке), при $h\omega_{ex} \sim 2.8$ эВ появляется второй пик, сильно сдвинутый в область больших частот. Далее, как показано на Рис. 43, низкочастотный пик практически не меняется, а высокочастотный растет, уширяется и смещается в область больших частот. Именно такое поведение линии КРС моды ν_3 транс-ПА предсказывается МАМ.

В отличие от описания КРС в МАМ, в МЭР оба пика КРС моды ν_3 транс-ПА связаны с распределением по ЭфДС и определяются формулой (3.28). В МЭР нет необходимости во введении основного и сопутствующего пиков. Как показано в пункте 3.7.2., низкочастотный и высокочастотный пики в спектре КРС моды ν_3 транс-ПА, приведенные на Рис. 43, отвечают фрагментам “длинных” и “коротких” цепей транс-ПА, соответственно. Поэтому, как и предсказывает МАМ, положение на спектре КРС низкочастотного пика (большая ЭфДС) зависит от $h\omega_{ex}$ в меньшей мере, чем положение высокочастотного пика, обусловленного резонансным КРС на фрагментах цепей ПА с малой ЭфДС.

Таким образом, МЭР объясняет особенности КРС мод ν_1 и ν_3 транс-ПА, предсказываемые МАМ и обнаруженные экспериментально в ПА Ширикавы.

3.8. Основные результаты

Получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) транс-нанополиацетилена (транс-НПА) в стоксовой и антистоксовой областях на длинах волн возбуждения 488, 514 и 532 нм. Показано, что и в стоксовой и в антистоксовой областях линия, соответствующая валентному колебанию одинарной углерод-углеродной связи существенно асимметрична, обнаружено смещение линии на $20 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ при изменении энергии возбуждения с 2.33 до 2.54 эВ.

Предложена модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения (ЭфДС) в транс-полиацетиленах (транс-ПА), согласно которой вероятность обнаружения сопряженного фрагмента с заданной ЭфДС спадает по экспоненциальному закону с ЭфДС этого фрагмента. В модели предполагается, что распределение по ЭфДС в полимерной цепи возникает за счет статистически независимых точечных дефектов, отвечающим разрывам сопряжения цепи. Вид экспоненциального распределения по ЭфДС для бесконечной цепи транс-ПА определяется одним параметром – средней концентрацией дефектов.

В рамках модели экспоненциального распределения по ЭфДС рассчитаны:

- Спектры поглощения раствора и пленки транс-НПА, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами. Получена средняя концентрация дефектов в исследуемых образцах транс-НПА, составляющая 6 ± 1 дефект на 100 звеньев сопряженной цепи.
- Частоты линии КРС, соответствующей валентному колебанию одинарной углерод-углеродной связи, в стоксовой и антистоксовой областях для транс-НПА и транс-ПА Ширикавы. Показано, что предложенная модель объясняет вид спектров поглощения и КРС рассмотренных форм транс-ПА, включая тонкую структуру спектра поглощения и дисперсию резонансного КРС.

ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ, СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА

4.1. Донорно-акцепторные композиции на основе МЕН-PPV

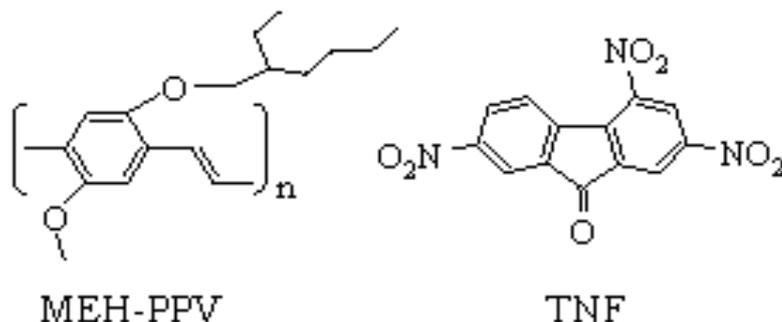


Рис. 44. Наименования и химическая структура изучаемых материалов.

Химические формулы применяемых в работе полимера МЕН-PPV (поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен винилен], донор электронов) и TNF (тринитрофлуоренон, электронный акцептор), приведены на Рис. 44. В работе использован МЕН-PPV с молекулярным весом 125000 г/моль компании Sigma–Aldrich. Отметим, что TNF, как в виде растворов в органических растворителях, так и в твердой фазе, не поглощает свет в спектральной области 1-3 эВ, МЕН-PPV имеет сильную полосу поглощения от 2 до 3 эВ.

4.1.1. Растворы МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV/TNF в хлорбензоле

Исследуемые растворы МЕН-PPV, TNF и смеси МЕН-PPV/TNF в хлорбензоле были приготовлены в Институте Химической Физики им. Н.Н. Семенова. Технология приготовления включала раздельное растворение компонент (МЕН-PPV, TNF) в хлорбензоле в течении 1.5 часов, прогревание до 60 °С и перемешивание в ультразвуковой ванне, далее объединение растворенных компонент и повторное перемешивание, в т.ч. в ультразвуковой ванне. Если было необходимо, проводилась дополнительная фильтрация раствора. Далее растворы разливались в прозрачные кварцевые кюветы диаметром 1.1 см и высотой 6.7 см с плотно притертой пробкой. В течение всех экспериментов по КРС кюветы не открывались. Приготовленные растворы различались как соотношением растворяемых компонент, так и

абсолютной концентрацией компонент в растворе. Хранение растворов происходило при комнатных условиях в защищенном от света боксе.

Исследованные в работе растворы приведены в Табл. 7. Более точно определить концентрацию компонент в смесях было невозможно, т.к. допускалось некоторое испарение растворителя во время приготовления смесей и в течение экспериментов, суммарная длительность которых превышала 6 месяцев.

Наименование раствора в работе	Концентрация МЕН-PPV в растворе, г/л	Концентрация TNF в растворе, г/л
Раствор МЕН-PPV	2 ± 0.1	0
Смесь №1	1 ± 0.25	1 ± 0.25
Смесь №2	1.5 ± 0.25	1.5 ± 0.25
Смесь №3	2.5 ± 0.25	2.5 ± 0.25

Табл. 7. Исследуемые в работе растворы. Во всех случаях растворитель – хлорбензол.

4.1.2. Пленки МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV/TNF

Пленки МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV/TNF приготовлены в Институте Химической Физики им. Н.Н. Семенова методом полива на стеклянную подложку из раствора в хлорбензоле с исходной концентрацией МЕН-PPV 1 г/л и молярными отношениями TNF:МЕН-PPV (X): 0:1, 0.1:1, 0.2:1, 0.33:1, 0.5:1, 1:1 и 2:1. Толщина пленок составляла 100-300 нм и зависела от особенностей приготовления и X . Толщины рассчитывались из измерений оптической плотности пленок и данных атомной силовой микроскопии. Хранение пленок происходило при комнатных условиях в защищенном от света боксе.

4.1.3. Микрофотографии пленок

Для оценки состояния поверхности и характерных размеров неоднородностей в пленках композиций были сделаны микрофотографии при помощи оптического микроскопа *R. Fuess Berlin-Steglitz N4552* и цифровой камеры *Nikon CoolPix 880*.

На Рис. 45 приведены микрофотографии пленок смеси МЕН-PPV/TNF при различных X . При высокой концентрации TNF в смеси ($X=1, 2$) молекулы TNF образуют собственную микрокристаллическую фазу, которая хорошо различима на Рис. 45. Характерный размер видимых в микроскоп образований TNF порядка 2-10 мкм. В пленках МЕН-PPV/TNF при

$X \leq 0.5$ оптическая микроскопия не обнаруживает эффекта разделения фаз МЕН-PPV и TNF (см. Рис. 45).

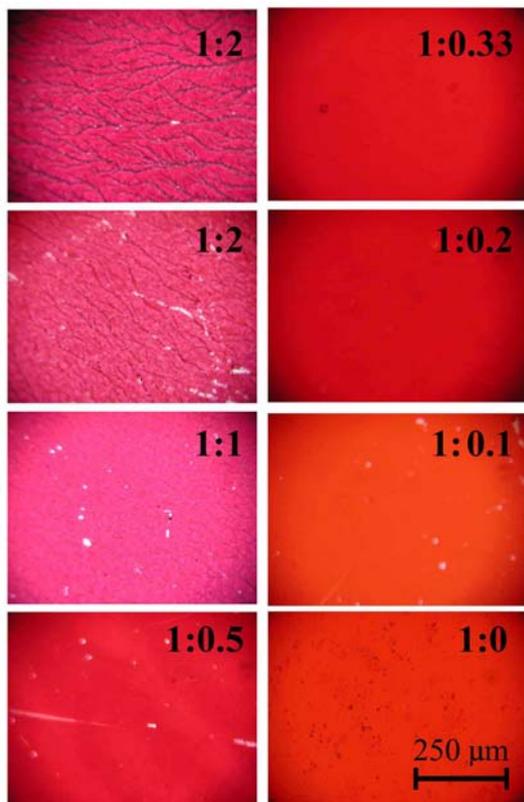


Рис. 45. Микрофотографии пленок смеси МЕН-PPV/TNF при различных отношениях МЕН-PPV:TNF (1:Х).

Таким образом, при $X \leq 0.5$ пленка оказывается оптически однородной и не содержит видимых признаков разделения фаз МЕН-PPV и TNF в пределах оптического разрешения микроскопа (~ 1 мкм). При $X > 0.5$ в пленках смеси МЕН-PPV/TNF обнаружены микрокристаллы TNF, характерный размер которых составил 2-10 мкм.

4.2. Поглощение света в смеси МЕН-PPV/TNF

4.2.1. Поглощение света в пленках

Спектры поглощения пленок смеси МЕН-PPV/TNF записаны с помощью однорешеточного монохроматора *MDR-4*. В качестве источника света применялась галогеновая лампа мощностью 60 Вт. Образец устанавливался после монохроматора. Интенсивность излучения на образце не превышала 0.2 мВт/см^2 .

Как видно из Рис. 45, пленки смеси МЕН-PPV/TNF заметно отличаются цветом по сравнению пленками МЕН-PPV. На Рис. 46 приведены спектры поглощения смесей МЕН-PPV/TNF при различных X . Спектр поглощения смеси сдвинут в красную область и имеет длинный хвост поглощения до 800 нм (1.5 эВ) по сравнению с пленками МЕН-PPV. На Рис. 47 показано смещение в длинноволновую область пика оптического поглощения смеси МЕН-PPV/TNF. Сдвиг достигает насыщения при $X \approx 0.5$, наибольшее смещение составляет 30 нм (0.14 эВ).

Оптическая толщина пленок смеси в запрещенной зоне МЕН-PPV может быть связана со светорассеянием из-за эффекта разделения фаз (см. Рис. 45). В пункте 4.3.2. показано, что хотя светорассеяние присутствует в пленках смеси МЕН-PPV/TNF, его уровень практически неизменен в спектральном диапазоне 633-810 нм, что позволяет отнести наблюдаемые на Рис. 46 изменения спектров именно к поглощению света в пленках смеси МЕН-PPV/TNF.

Поглощение света в пленках смеси МЕН-PPV/TNF обнаружено в области, в которой МЕН-PPV и TNF по-отдельности прозрачны. В соответствии с [50], это поглощение мы связываем с формированием межмолекулярного КПЗ в основном электронном состоянии компонент.

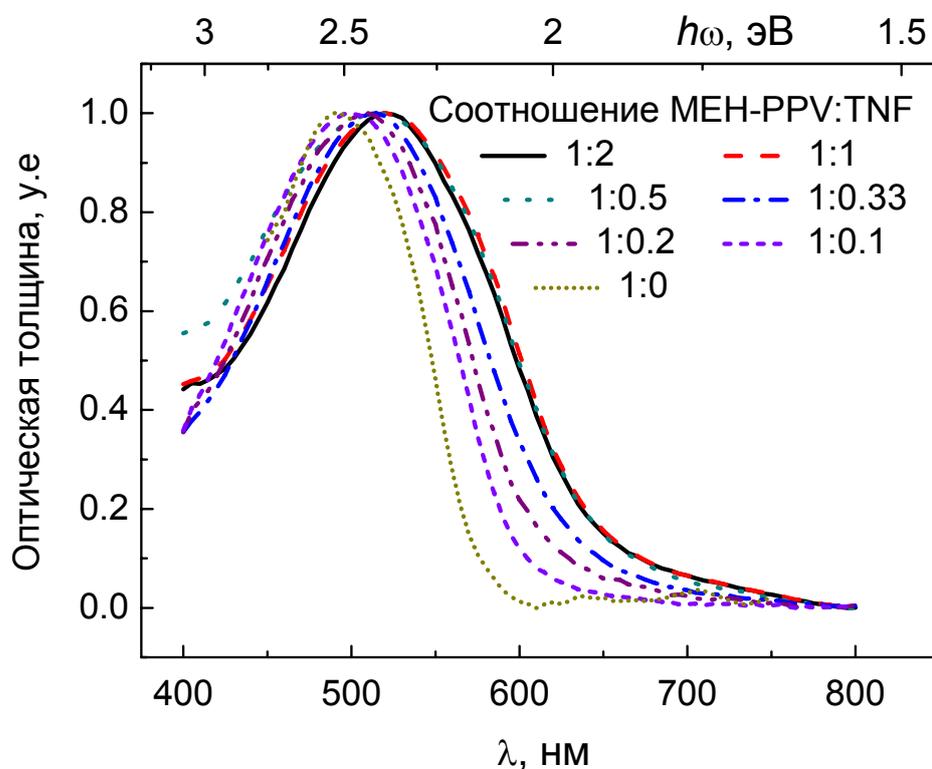


Рис. 46. Спектры поглощения пленок смеси МЕН-PPV/TNF при различных соотношениях МЕН-PPV:TNF, нормированные на оптическую толщину в максимуме поглощения.

Обнаруженный сдвиг спектра поглощения как целого может быть связан либо с увеличением ЭФДС (термин введен в соответствующем параграфе ВВЕДЕНИЯ) фрагментов цепей полимера вследствие образования КПЗ, либо с увеличением эффективной диэлектрической постоянной пленки смеси при добавлении TNF. Выбор между этими гипотезами может быть сделан при анализе спектров поглощения растворов смеси МЕН-PPV/TNF, в которых диэлектрическая постоянная среды определяется растворителем и практически не зависит от концентрации TNF.

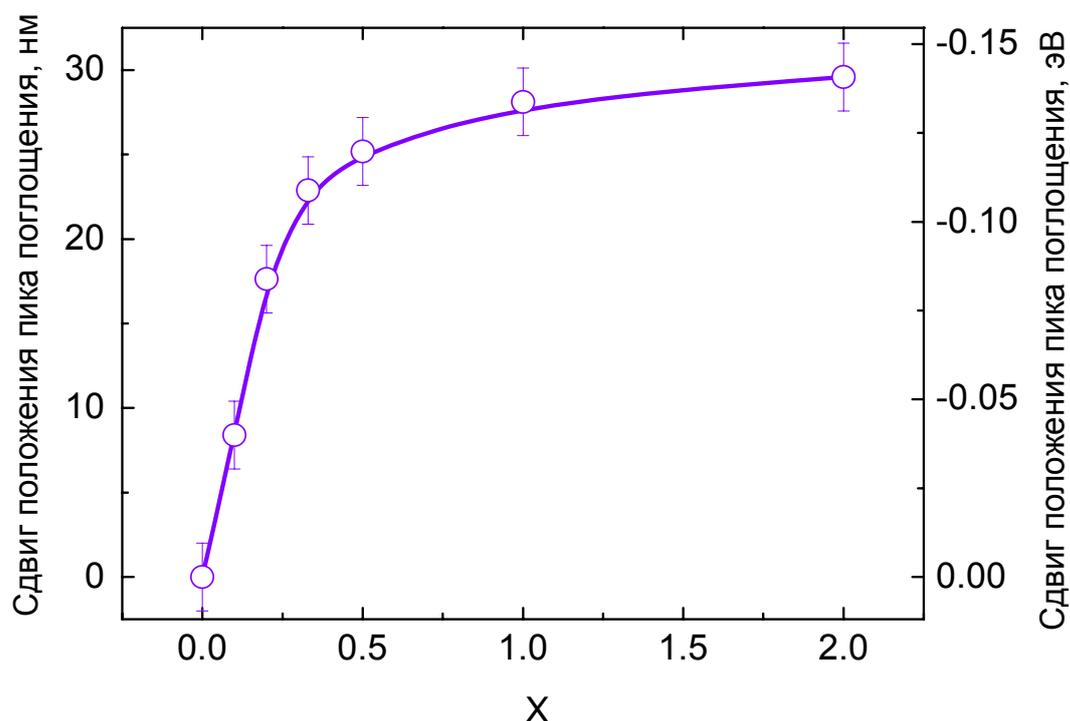


Рис. 47. Сдвиг положения пика поглощения пленок смесей МЕН-PPV/TNF при различных соотношениях МЕН-PPV:TNF (1:X), кривая проведена на глаз.

4.2.2. Поглощение света в растворах

Параметры экспериментальной установки для записи спектров поглощения приведены в пункте 4.2.1. Отдельно измерялся спектр поглощения в области 400-625 нм, отдельно в области 620-900 нм, далее результаты сшивались. При работе в спектральном диапазоне 400-625 нм перед монохроматором устанавливался светофильтр СЗС-21 толщиной 5 мм для устранения эффектов наложения интенсивного ИК излучения галогеновой лампы на сравнительно слабое излучение в видимом диапазоне. При каждом измерении отдельно

снимался опорный спектр пропускания кюветы, заполненной растворителем. Это позволило учесть вклад в измеряемую оптическую толщину френелевских потерь на отражениях от стенок кюветы. Прямоугольная кварцевая кювета имела толщину 5 мм. Для ограничения оптической толщины рабочего слоя в кювету устанавливали кварцевую пластинку толщиной 4.9 мм.

При добавлении в раствор МЕН-PPV акцептора TNF раствор менял цвет с рыжего на красный, далее до фиолетового и почти черного. Изменение цвета зависело не только от соотношения МЕН-PPV/TNF в растворе, но и от концентрации компонент в растворителе. При низких концентрациях компонент (<0.25 г/л) изменение цвета практически не было заметно. При концентрациях 0.5-1 г/л и более, изменение цвета было существенно. При концентрациях компонент более 1 г/л цвет раствора становился насыщенным фиолетовым. При концентрациях компонент 2.5 г/л и длительном хранении раствора выпадал осадок.

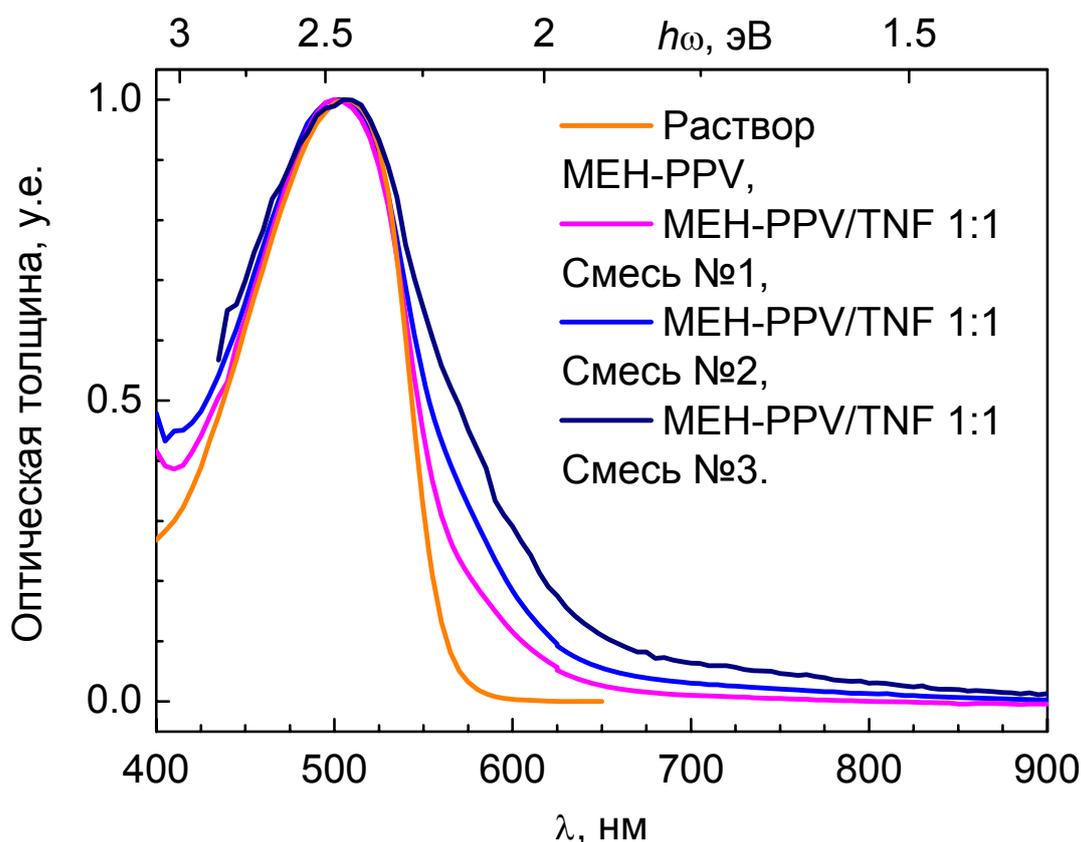


Рис. 48. Спектры поглощения света растворов МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV/TNF в хлорбензоле при концентрациях компонент 1, 1.5 и 2.5 г/л – смеси №1, №2 и №3 соответственно. Все спектры поглощения нормированы на оптическую толщину в максимуме поглощения.

На Рис. 48 приведены спектры поглощения растворов чистого полимера и смеси МЕН-PPV/TNF. Явно виден длинноволновый хвост поглощения до 800 нм (1.5 эВ) по сравнению с раствором МЕН-PPV. При этом, в отличие от спектров поглощения пленок смеси (см. Рис. 46), пик оптического поглощения в растворах не смещается. Оптическая толщина в хвосте поглощения на длине волны 600 нм составляет 10-30% от таковой на 505 нм (максимум поглощения света полимером) в зависимости от концентрации компонент. Наблюдается заметный рост поглощения в длинноволновом хвосте относительно поглощения на 505 нм при увеличении концентрации компонент в растворе.

Описанные изменения спектров поглощения, в соответствии с [50,125,126], указывают на донорно-акцепторное взаимодействие в основном электронном состоянии между молекулами МЕН-PPV и TNF в растворе.

4.3. Светорассеяние в пленках смеси МЕН-PPV/TNF

Приведенные в параграфе 4.1. микрофотографии пленок смеси МЕН-PPV/TNF показывают появление отдельной фазы акцептора при большой доле TNF в смеси, а результаты параграфа 4.2. указывают на участие TNF в формировании КПЗ.

В данном параграфе поглощение и светорассеяние в пленках смеси МЕН-PPV/TNF исследовано по методике, описанной в параграфе 2.3. Разработана и сопоставлена с экспериментом модель поглощения и светорассеяния в пленках ДАК, определена часть акцептора в пленках ДАК, вовлеченная в КПЗ.

4.3.1. Светорассеяние в пленках смеси вне полосы поглощения КПЗ

Проведенные исследования поглощения света в пленках и растворах смеси МЕН-PPV/TNF (см. параграф 4.2.) показали, что полоса поглощения полимера лежит в спектральном диапазоне 400-600 нм, полоса поглощения КПЗ – в спектральном диапазоне 600-800 нм, оптическая плотность смеси при возбуждении на $\lambda > 800$ нм составляет не более 0.05 от значения в максимуме и лежит в пределах экспериментальной погрешности. Поэтому, при возбуждении на $\lambda = 810$ нм можно считать, что смеси не поглощают и вклад в измеряемую оптическую толщину дает только светорассеяние. Тогда, согласно методике описанной в параграфе 2.3. , для рассматриваемых пленок могут быть экспериментально получены τ_σ и K по формулам (2.10). Результаты приведены на Рис. 49 и Рис. 50.

Из Рис. 49 видно, что при $X < 0.5$ уровень светорассеяния постоянен в пределах точности эксперимента и заметно растет при $X > 0.5$. Слабое светорассеяние,

соответствующее $\tau_{\sigma} \sim 0.1$, наблюдается в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при малых X , что позволяет отнести эту оптическую толщину к светорассеянию пленки чистого полимера, например, вследствие дефектов поверхности, возникших при изготовлении пленки.

Из Рис. 50 видно, что значения K лежат в пределах 0.1-0.2, что соответствует диаграммам рассеяния близким к релеевской, для которой $K=0.09$ (рассчитанно для экспериментальной установки из пункта 2.3.5.). Т.е. в пленке присутствуют неоднородности с размерами меньше и порядка длины волны, которые обуславливают настолько широкую индикатрису рассеянного света, что в апертуру фотоприемника попадает не более 20% рассеянного света, как следует из Рис. 50. Поскольку индикатриса рассеяния широкая, то в пределах апертуры фотоприемника можно считать, что $\Phi(\theta, \varphi)$ слабо зависит от θ , что обосновывает Предположение III и формулу (2.11), введенные в пункте 2.3.4.

При изменении X на Рис. 50 не видно значительного изменения K , т.е. индикатриса рассеяния в рамках точности проведенных экспериментов может считаться неизменной, следовательно, распределение по размерам рассеивателей в таком приближении не зависит от X , что обосновывает Предположение I, введенное в пункте 2.3.3.

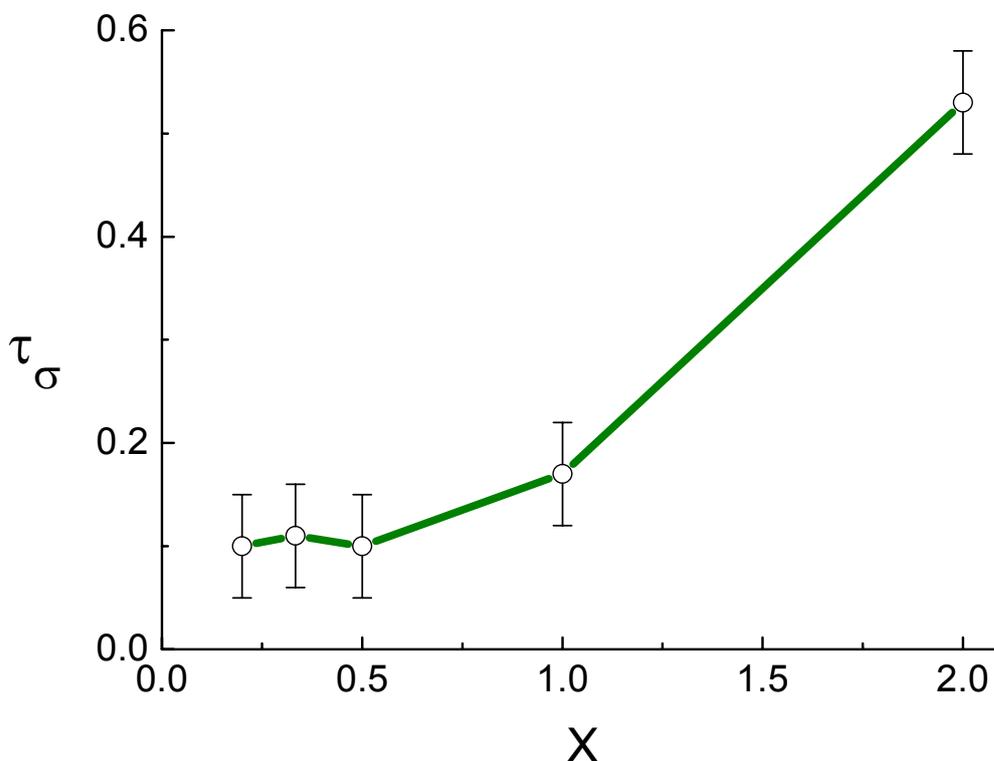


Рис. 49. Зависимость оптической толщины τ_{σ} , связанной со светорассеянием, от соотношения Д:А (1: X) для пленок смеси МЕН-PPV/TNF на длине волны 810 нм.

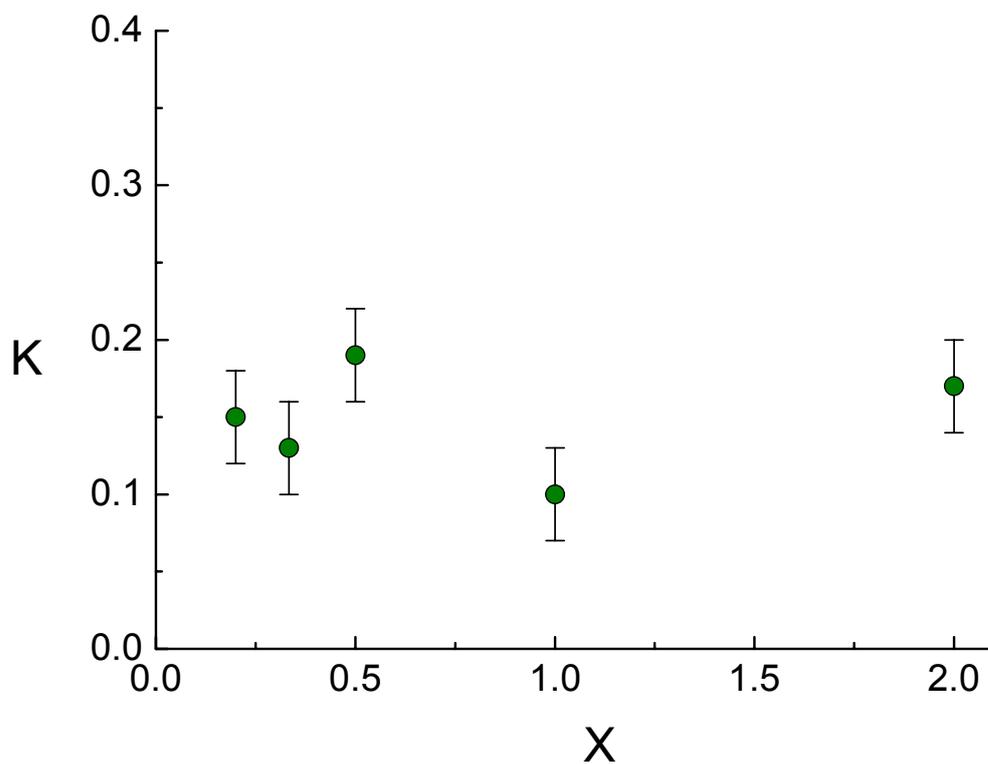


Рис. 50. Зависимость эффективности светосбора K от соотношения Д:А (1: X) для пленок смеси МЕН-PPV/TNF на длине волны 810 нм.

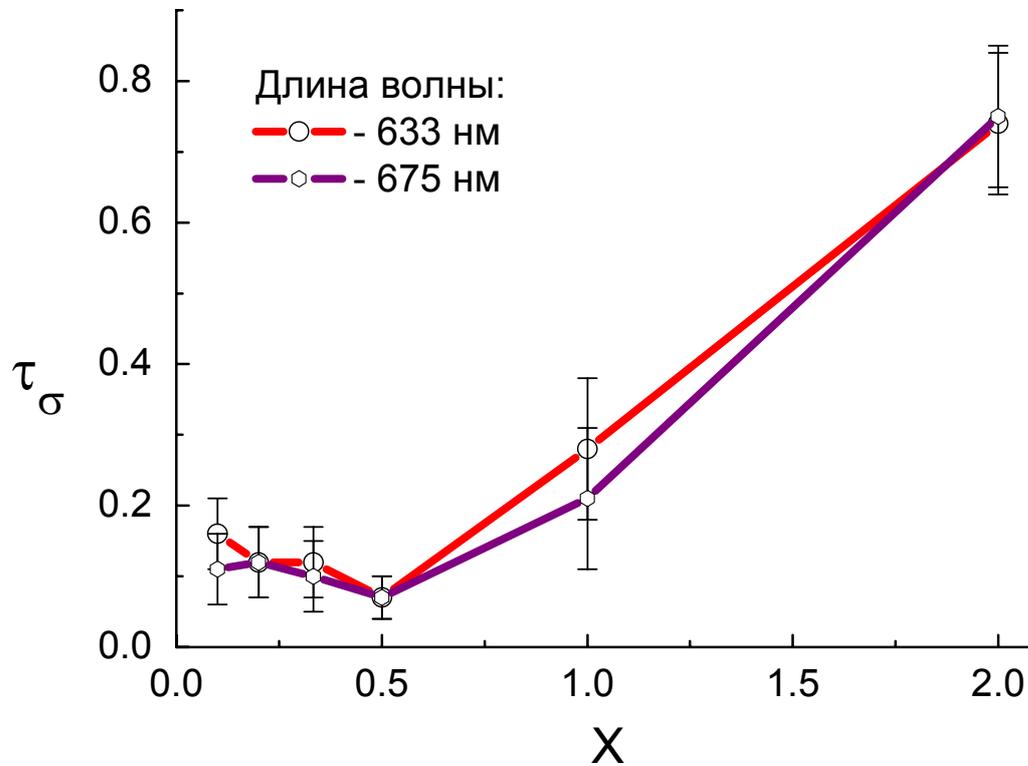


Рис. 51. Зависимость оптической толщины τ_σ , связанной со светорассеянием, от соотношения Д:А (1: X) для пленок смеси МЕН-PPV/TNF на длинах волн, указанных на рисунке.

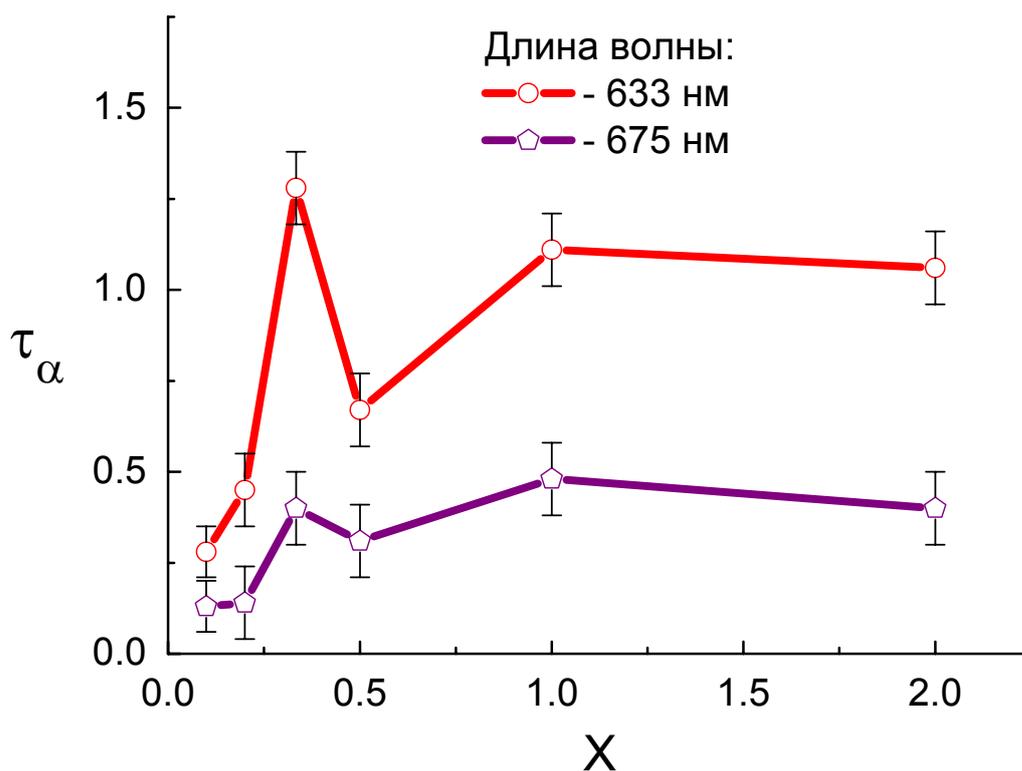


Рис. 52. Зависимость оптической толщины τ_α , связанной с поглощением света, от соотношения Д:А ($I:X$) для пленок смеси МЕН-PPV/TNF на длинах волн, указанных на рисунке.

4.3.2. Светорассеяние в пленках смеси в полосе поглощения КПЗ

При возбуждении на $\lambda=633$ и 675 нм существенно поглощение КПЗ (см. Рис. 46) и светорассеяние. Воспользуемся значениями K из предыдущего параграфа и по формулам (2.13) и (2.14) определим τ_σ и τ_α для пленок смеси МЕН-PPV/TNF. Результаты приведены на Рис. 51 и Рис. 52.

Из Рис. 51 видно, что τ_σ находится в пределах 0.1-0.2 при $X < 0.5$. При $X > 0.5$ наблюдается резкий рост светорассеяния, который можно связать с образованием отдельной фазы акцептора (см. Рис. 45). Важно отметить, что уровень светорассеяния на длинах волн 633 и 675 нм совпадает в пределах ошибки эксперимента (см. Рис. 51) и близок к значению τ_σ на длине волны 810 нм (вне поглощения КПЗ). Т.е. в спектральном диапазоне 633-810 нм светорассеяние практически не зависит от длины волны возбуждения. Это подтверждает корректность проведенных в пункте 4.2.1. измерений спектров поглощения пленок. Близкий вид кривых $\tau_\sigma(X)$ для длин волн 633, 675 и 810 нм позволяет полагать, что светорассеяние в спектральном диапазоне 633-810 нм имеет одну природу.

Приведенные на Рис. 52 зависимости $\tau_\alpha(X)$ показывают, что при $X < 0.33$ поглощение растет с X , далее выходит на некоторое значение. Пик при $X=0.33$ возможно связан с эффектом толщины пленки (толщины пленок не одинаковы, вследствие особенностей технологии изготовления). Важной особенностью Рис. 52 является тот факт, что зависимости, полученные для $\lambda=633$ и 675 нм качественно повторяют друг друга, отличаясь только абсолютной величиной τ_α (примерно в два раза). Этот результат подтверждает предположение, что поглощение на $\lambda=633$ и 675 нм имеет одинаковую природу.

На графиках, приведенных на Рис. 51 и Рис. 52, по оси ординат отложены τ_σ и τ_α . Их величины, как указано в пункте 2.3.1., зависят от толщины пленки смеси, которая не известна. Поэтому на Рис. 51 и Рис. 52 точкам с разным X могут соответствовать пленки разной толщины. Чтобы избавиться от этой неопределенности, рассмотрим отношение τ_σ/τ_α . Соответствующие графики приведены на Рис. 53. Из Рис. 53 видно, что при $X \leq 0.5$ отношение τ_σ/τ_α резко убывает, при $X > 0.5$ показывает близкий к линейному рост с X .

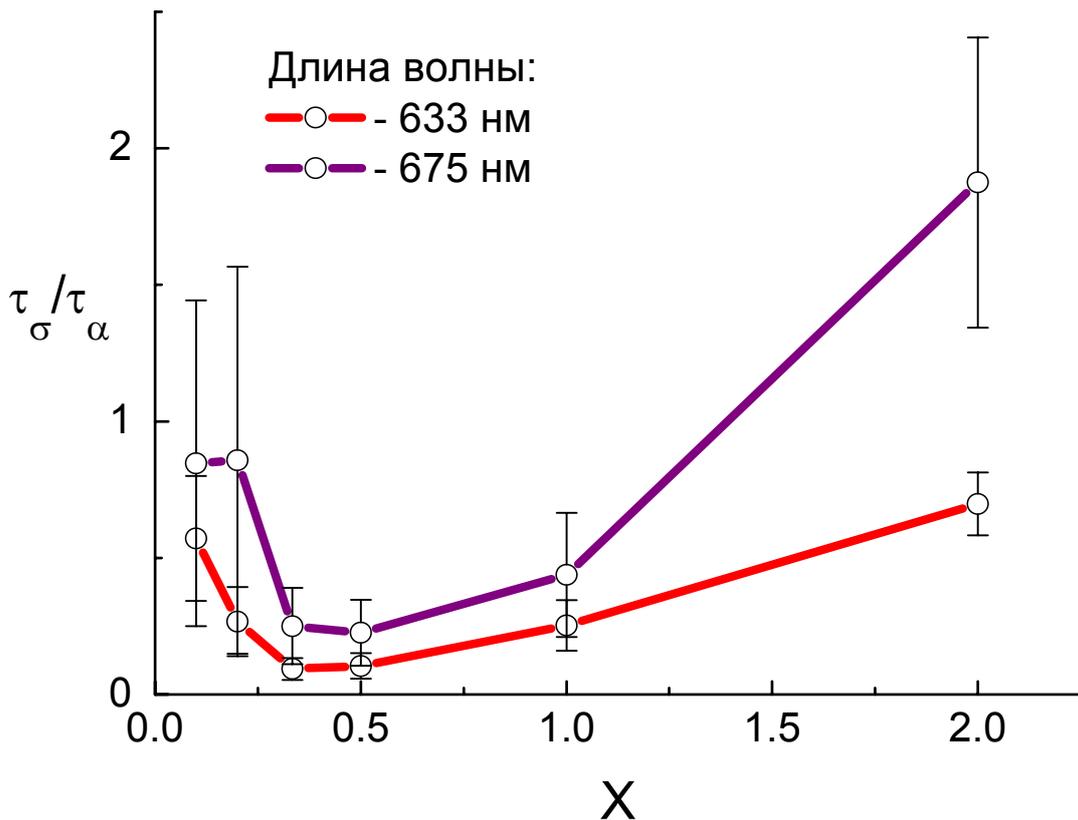


Рис. 53. Зависимость отношения τ_σ/τ_α от соотношения Д:А (1:X) для пленок смеси МЕН-PPV/TNF на длинах волн, указанных на рисунке.

4.3.3. Модель светорассеяния на кластерах акцептора

Рассмотрим пленку ДАК на единицу площади которой приходится D молей донора и A молей акцептора. $X=A/D$ – молярное отношение компонент в пленке.

Как обсуждалось выше, в пленке смеси МЕН-PPV/TNF акцептор может образовать КПЗ с молекулами донора или агрегироваться в кластеры. Пусть $A_{СТС}$ и A_{σ} - количество акцептора на единицу площади пленки, образовавших КПЗ и агрегировавшихся в кластеры акцептора, соответственно. Формирование КПЗ приводит к появлению поглощения. Тогда, в соответствии с формулой (2.3), оптическая толщина, связанная с поглощением, может быть представлена в виде:

$$\tau_{\alpha} = A_{СТС} \cdot a . \quad (4.1)$$

Аналогично, свободная часть акцептора (не участвующая в формировании КПЗ) дает вклад в светорассеяние. Оптическую толщину, связанную со светорассеянием, в соответствии с формулой (2.5) представим как:

$$\tau_{\sigma} = \tau_{\sigma 0} + A_{\sigma} \cdot b , \quad (4.2)$$

где $\tau_{\sigma 0}$ – оптическая толщина, отвечающая за светорассеяние пленки без акцептора.

Пусть соотношение Д:А в КПЗ равно $1:\gamma$. При $X=\gamma$ весь акцептор, присутствующий в пленке смеси, формирует КПЗ. При $X>\gamma$ избыток молекул акцептора формирует собственную фазу, которая рассеивает свет. Предположим, что избыток полимера не проявляется ни в поглощении света, ни в светорассеянии, а избыток акцептора не приводит к росту поглощения света в пленке смеси при $\lambda \geq 633$ нм. Это утверждение качественно соответствует экспериментальным результатам, представленным в параграфах 4.1. , 4.2. и 4.3. Тогда, раскрывая выражения (4.1) и (4.2), получаем:

$$\begin{aligned} \tau_{\sigma} = \tau_{\sigma 0} , \tau_{\alpha} = A \cdot a , \text{ при } X < \gamma \\ \tau_{\sigma} = \tau_{\sigma 0} + (A - \gamma \cdot D) \cdot b , \tau_{\alpha} = \gamma \cdot D \cdot a , \text{ при } X > \gamma . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Подставим в формулу (4.3) X и перейдем от величин τ_σ и τ_α к их отношению τ_σ/τ_α . Это позволит исключить в линейном по X члене множитель D , который может меняться от пленки к пленке. Тогда получим:

$$\frac{\tau_\sigma}{\tau_\alpha} = \frac{\tau_{\sigma 0}}{D \cdot a} \cdot \frac{1}{X}, \text{ при } X < \gamma$$

$$\frac{\tau_\sigma}{\tau_\alpha} = \frac{\tau_{\sigma 0}}{D \cdot a} \cdot \frac{1}{\gamma} + \frac{b}{a} \cdot \left(\frac{X}{\gamma} - 1 \right), \text{ при } X > \gamma. \quad (4.4)$$

Рассмотрим выражение (4.4) при условии, что изменение D от пленки к пленке не велико: при $X < \gamma$ отношение τ_σ/τ_α убывает по закону X^{-1} , при $X = \gamma$ имеет минимум, при $X > \gamma$ возрастает линейно с X .

4.3.4. Сопоставление модели светорассеяния на кластерах акцептора с экспериментом

Аппроксимируем экспериментальные данные с Рис. 53 зависимость (4.4). Сначала рассмотрим случай $X < \gamma$. Тогда, в соответствии с проведенным выше анализом, отношение τ_σ/τ_α убывает по закону X^{-1} . Такое поведение на Рис. 53 наблюдается при $X \leq 0.33$, т.е. значение $\gamma \geq 0.33$. Параметр модели $\tau_{\sigma 0}/Da$ подберем по МНК при $X \leq 0.33$ для соответствия с Рис. 53. При $X \geq 0.5$ на Рис. 53 наблюдается рост τ_σ/τ_α от X , близкий к линейному. Следовательно $\gamma \leq 0.5$. Параметр модели b/a при $X \geq 0.5$ подберем по МНК для соответствия с Рис. 53. Таким образом, $0.33 \leq \gamma \leq 0.5$. Положим $\gamma = 0.45 \pm 0.1$.

На Рис. 54 приведены экспериментальные данные с Рис. 53 для $\lambda = 633$ нм и теоретическая зависимость (4.4) при подобранных указанным выше способом значениях параметров (4.5). На Рис. 54 видно качественное соответствие экспериментальных данных и модели светорассеяния на кластерах акцептора. Аналогичное соответствие достигается при $\lambda = 675$ нм. Для $\lambda = 633$ и 675 нм получено значение $\gamma = 0.45 \pm 0.1$. Малое число экспериментальных точек по соотношениям Д:А не позволяет определить γ с большей точностью.

$$\frac{\tau_{\sigma 0}}{D \cdot a} = 0.045, \quad \frac{b}{a} = 0.16, \quad \gamma = 0.45. \quad (4.5)$$

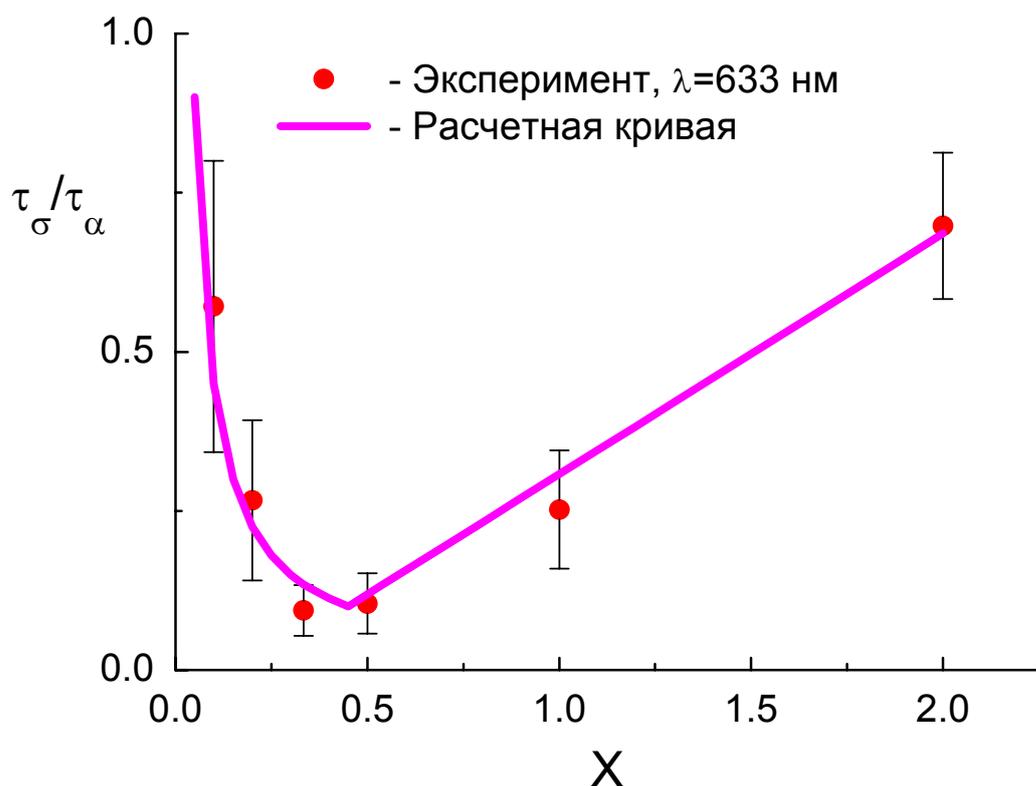


Рис. 54. Экспериментальные значения $\tau_{\sigma}/\tau_{\alpha}$ при различных X для пленок смеси МЕН-PPV/TNF при $\lambda=633$ нм. Расчетная кривая построена в соответствии с выражением (4.4) при значениях параметров (4.5).

Предложенная модель светорассеяния на кластерах акцептора и проведенный расчет позволяют описать состояние молекул TNF в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при различных Д:А соотношениях (1:Х). При $X \leq 0.45$ почти весь добавляемый акцептор участвует в формировании КПЗ, что приводит к линейному росту поглощения в спектральной области 600-700 нм, при этом светорассеяние практически не меняется, т.к. собственная фаза акцептора несущественна. При $X > 0.5$ значительная часть молекул TNF агрегируется и формирует собственную фазу (см. Рис. 45). Эти агрегаты дают вклад в рассеяние, но не поглощают свет на длинах волн 633 и 675 нм.

Таким образом, показано, что при $X \leq 0.45 \pm 0.1$ основная часть молекул TNF, добавляемых в пленку смеси МЕН-PPV/TNF, участвует в формировании КПЗ и не дает вклада в светорассеяние. Молекулы TNF, добавляемые выше $X = 0.45 \pm 0.1$, формирует оптические неоднородности в пленке, приводящие к резкому росту светорассеяния.

4.4. КРС в смесях МЕН-PPV/TNF

Источником возбуждения КРС в растворах и пленках смеси МЕН-PPV/TNF был диодный лазер с внешним резонатором по схеме Литрова [68], работающий на длине волны 672 нм. Мощность оптического излучения на образце составляла 24 мВт, интенсивность ~ 6 Вт/см². Использовалась схема сбора рассеянного излучения «на отражение» (см. Рис. 14). Ширина щелей монохроматора составляла 500 мкм. Полная ширина аппаратной функции монохроматора на полувысоте была ~ 6 см⁻¹. Время измерения в каждой точке – 5 с.

Для всех образцов спектры КРС сняты в двух спектральных диапазонах: в диапазоне 900–1800 см⁻¹ с шагом 1 см⁻¹ и в диапазоне 1500–1660 см⁻¹ с шагом 0.2 см⁻¹. Второй диапазон включает в себя интенсивную линию МЕН-PPV на 1582 см⁻¹, соответствующую симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп МЕН-PPV, а также две относительно слабые линии на отстройках 1624 и 1555 см⁻¹.

Обработка спектров КРС сводилась к удалению люминесцентного фона методом аппроксимации фона полиномом второй степени. Для этого выбирались участки экспериментального спектра КРС, в которых из литературы и результатов других исследований известно, что полезный сигнал отсутствует. Проводилось построение полинома по выбранным участкам спектра и вычитание из экспериментального спектра КРС полученного полинома во всем спектральном диапазоне. Физическим обоснованием такого подхода служит различный масштаб по оси абсцисс в спектрах люминесценции и КРС. Характерные ширины линий КРС МЕН-PPV составляют 30-50 см⁻¹, а характерные ширины колебательных полос в спектре люминесценции – порядка 1000 см⁻¹ [105]. Поэтому плавно меняющийся полином может достаточно точно воспроизводить профиль люминесцентного фона, не искажая вид линий КРС МЕН-PPV.

4.4.1. КРС в пленке МЕН-PPV

На Рис. 55 представлен спектр КРС пленки МЕН-PPV. На спектре можно различить 6 основных линий на 1624, 1582, 1310, 1283, 1112 и 967 см⁻¹ (см. пункт 1.2.2.). На Рис. 56 приведена самая интенсивная линия в спектре КРС, соответствующая симметричному колебанию растяжения-сжатия фенильных групп.

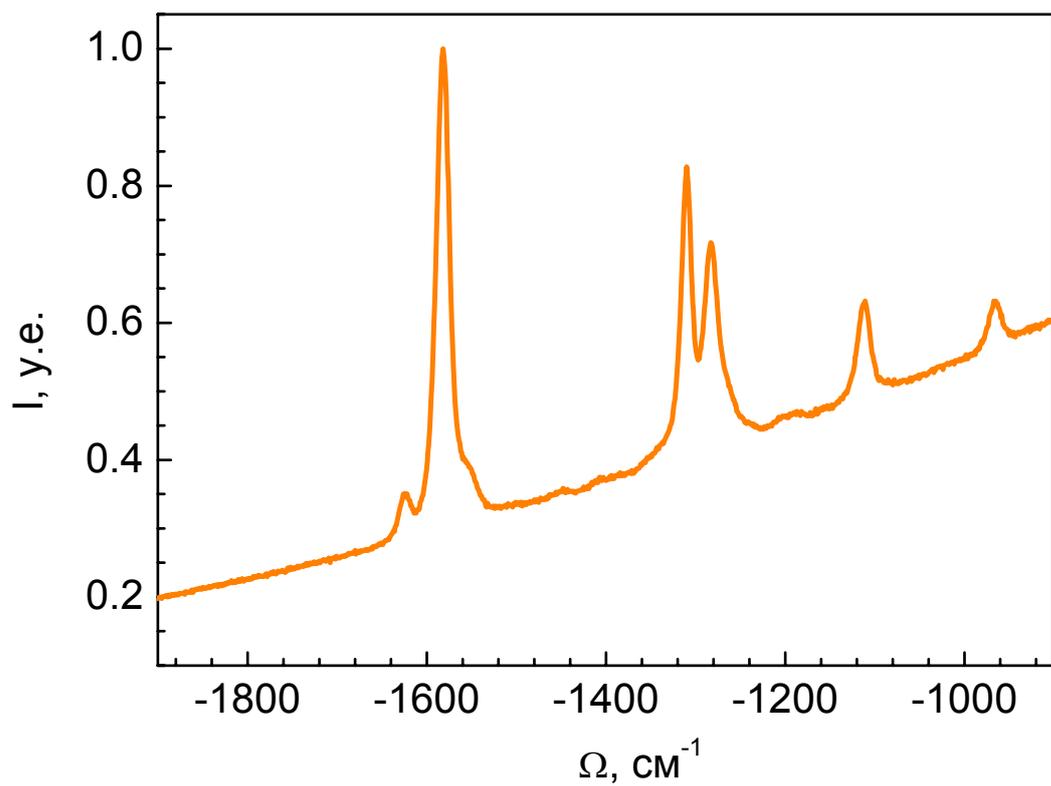


Рис. 55. Спектр КРС пленки МЕН-PPV до вычитания люминесцентного фона.

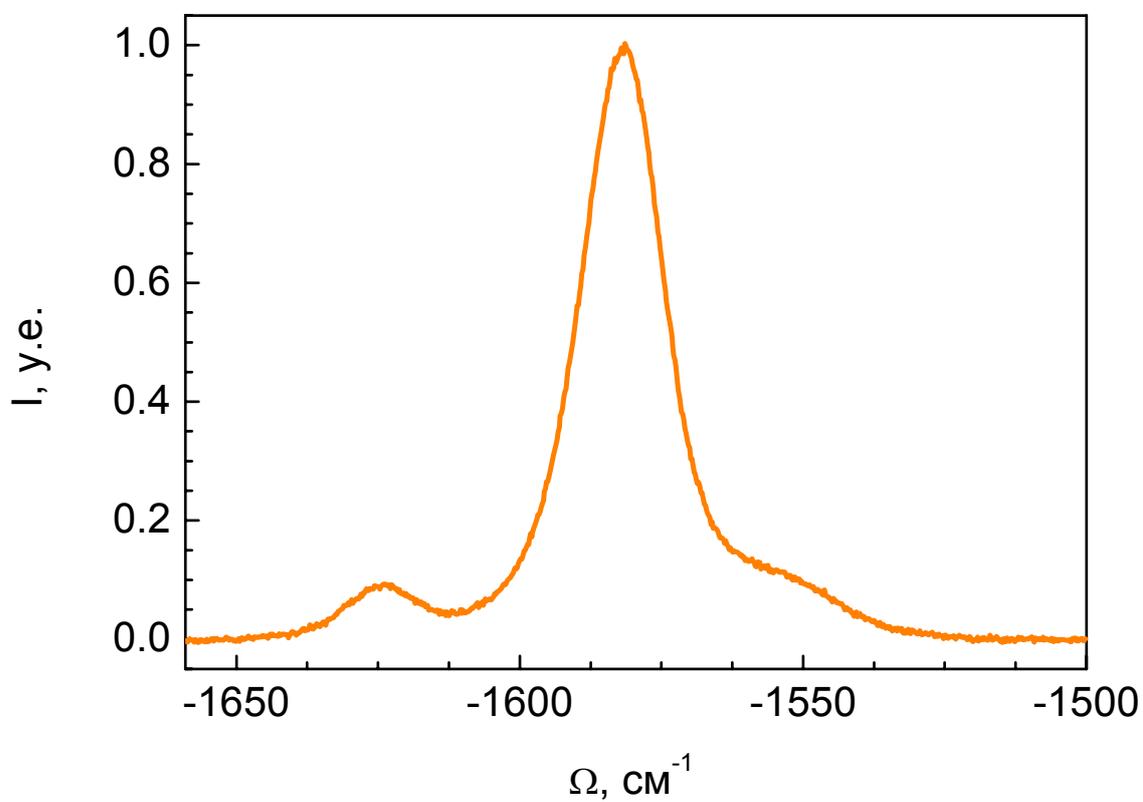


Рис. 56. Спектр КРС МЕН-PPV в области, соответствующей наиболее интенсивной линии.

При проведении экспериментов по КРС в пленках МЕН-PPV наблюдалось некоторое, в пределах 30%, уменьшение интенсивности фона, связанного с люминесценцией, при воздействии на образец оптического излучения в течение нескольких часов. Мы связываем это с эффектом выжигания агрегированных цепей МЕН-PPV, которые не видны в спектре поглощения, но дают слабую люминесценцию. Заметим, что положение линий КРС МЕН-PPV остается неизменным с точностью 0.2 см^{-1} в ходе экспериментов.

Таким образом, наиболее интенсивная линия в спектре КРС исследованных пленок МЕН-PPV, соответствующая симметричному колебанию растяжения-сжатия фенильных групп полимера, имеет смещение $1581.8 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$.

4.4.2. КРС в пленках смеси МЕН-PPV/TNF

На Рис. 57 изображен спектр КРС пленки смеси МЕН-PPV/TNF с молярным соотношением компонент 1:1. Линии TNF на спектре неразличимы, поэтому спектр КРС представлен набором линий МЕН-PPV (см. Рис. 55). Длина волны возбуждения (668 нм) попадает в область поглощения смеси, следовательно, КРС может рассматриваться как резонансное. Люминесцентный фон в спектрах КРС пленок смеси МЕН-PPV/TNF значительно слабее, чем в пленках МЕН-PPV, т.к. TNF является эффективным тушителем люминесценции МЕН-PPV [80].

На Рис. 58 представлены спектры КРС пленок смеси МЕН-PPV/TNF с различным молярным соотношением Д:А (1:Х) после вычитания фона и нормировки на максимальную интенсивность. На графиках изображен спектральный диапазон, включающий наиболее интенсивную линию полимера и два сравнительно небольших плеча. Основным изменением в спектре КРС МЕН-PPV при добавлении акцептора является смещение линии КРС 1582 см^{-1} , соответствующей симметричному колебанию растяжения-сжатия фенильных групп МЕН-PPV, относительно положения данной линии в пленке МЕН-PPV. Точками на Рис. 58 изображены экспериментальные результаты, а линиями соответствующего цвета представлена аппроксимация спектрального диапазона тремя гауссовыми пиками по МНК в программе Origin 7.5.

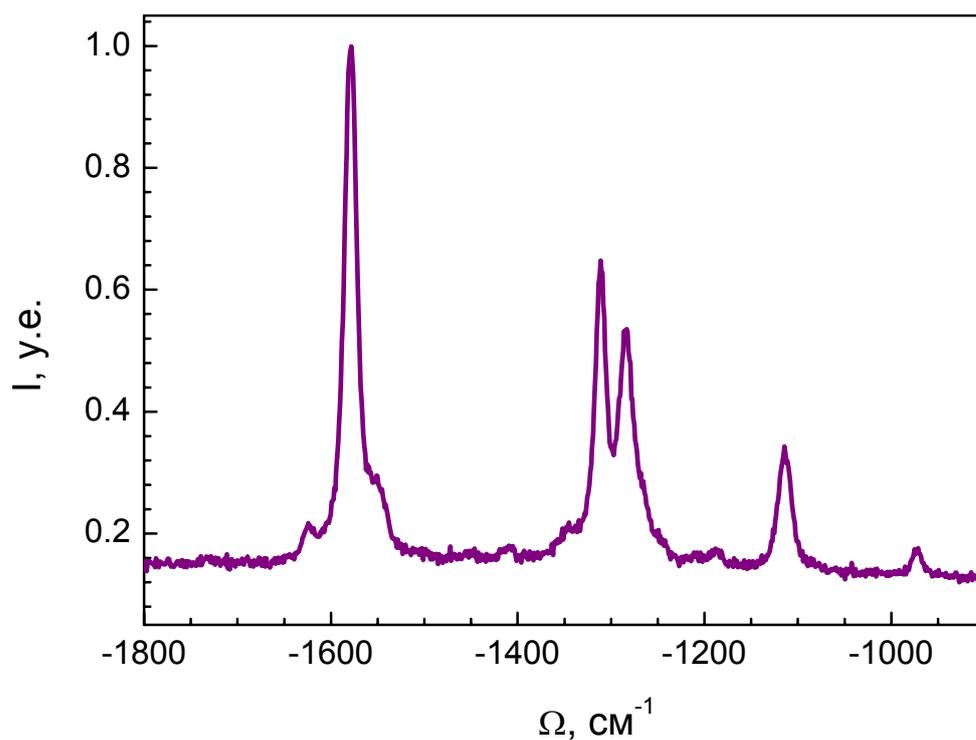


Рис. 57. Спектр КРС пленки смеси МЕН-PPV/TNF при молярном соотношении компонент 1:1.

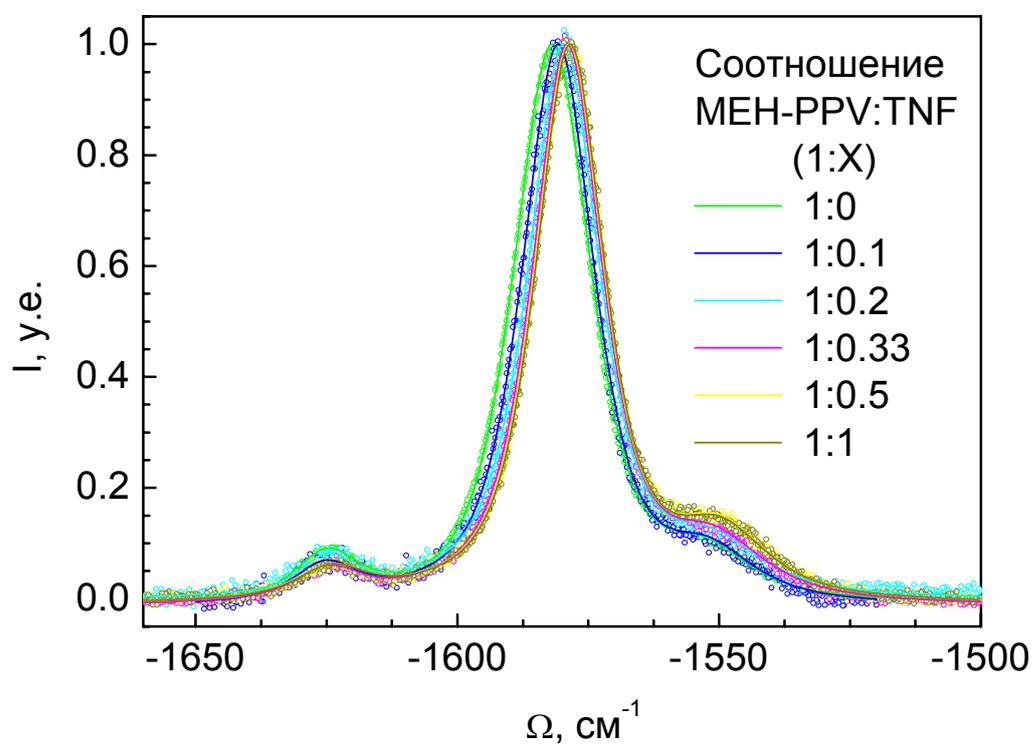


Рис. 58. Спектры КРС пленок смеси МЕН-PPV/TNF в спектральной области, отвечающей наиболее интенсивной линии КРС МЕН-PPV, при соотношениях Д:А (1:Х), указанных на рисунке.

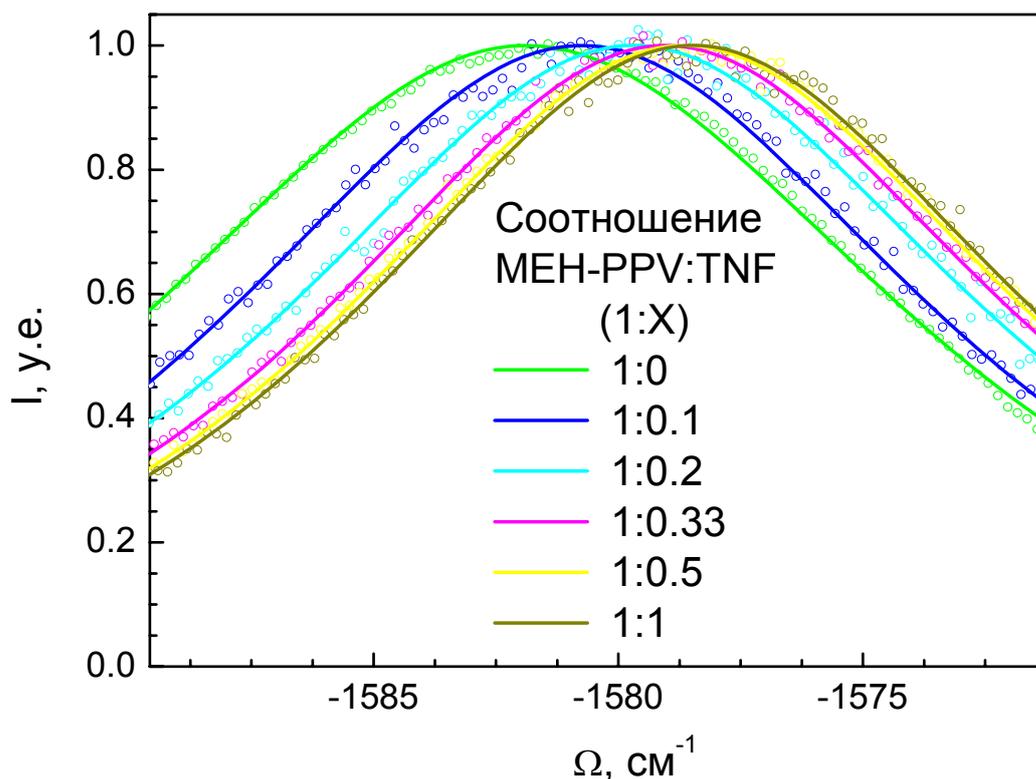


Рис. 59. Спектры КРС пленок смеси МЕН-PPV/TNF в спектральной области, отвечающей наиболее интенсивной линии КРС МЕН-PPV, при соотношениях Д:А (1:Х), указанных на рисунке. Подробно показаны пики линий КРС.

На Рис. 59 приведен пик линии КРС 1582 см^{-1} . Для точного и стабильного вычисления положения максимума применялся следующий метод: верхняя часть спектра на Рис. 59 ($I > 0.8$) аппроксимировалась функцией Гаусса по МНК, положение пика линии КРС определялось как параметр гауссовой аппроксимации. Ошибка положения пика линии оценивалась из разброса положений пика, вычисленных для нескольких спектров КРС, снятых в одной точке образца последовательно, а также из оценки стабильности длины волны лазера.

На Рис. 60 изображен график зависимости положения максимума наиболее интенсивной линии спектра КРС МЕН-PPV от Х. Из Рис. 60 видно, что при $X > 0.4 \pm 0.1$ положение линии изменяется слабо, т.е. происходит насыщение смещения. Максимальное смещение линии КРС составляет 3.5 см^{-1} .

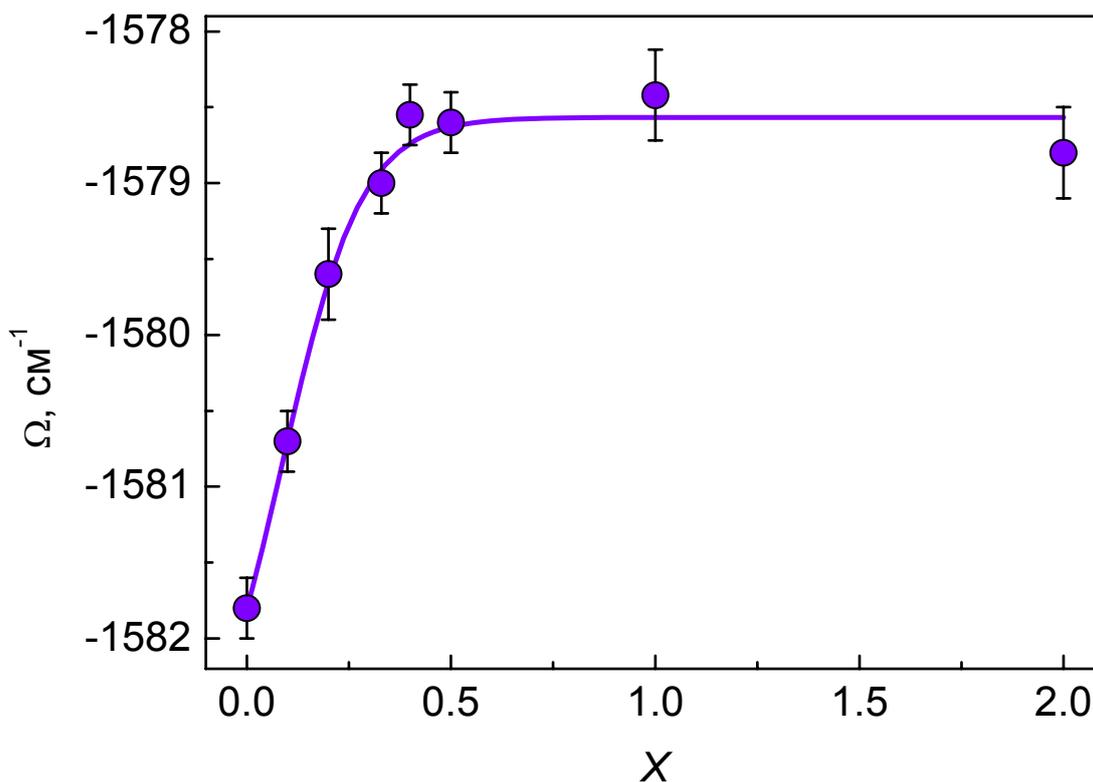


Рис. 60. Зависимость положения пика линии КРС МЕН-PPV, соответствующей симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп, в смеси МЕН-PPV/TNF от соотношения Д:А (1:Х). Линия проведена на глаз.

В соответствии с моделью формирования КПЗ в коротких органических молекулах [50] и результатами работ [108,109,127] по КРС в легированном PPV, обнаруженное смещение линии КРС МЕН-PPV соответствует частичному переносу электронной плотности с молекулы полимера на молекулу акцептора в основном электронном состоянии компонент и может быть свидетельством формирования слабого межмолекулярного КПЗ.

Другими возможными причинами обнаруженного изменения положения линии КРС МЕН-PPV может быть увеличение ЭфДС цепей МЕН-PPV (см. пункт 4.2.1.) или изменение эффективной диэлектрической постоянной пленки смеси при добавлении акцептора. Выбор между этими причинами будет сделан при совместном анализе спектров поглощения и КРС растворов смеси МЕН-PPV/TNF.

4.4.3. КРС в растворах смеси МЕН-PPV/TNF

На Рис. 61 представлены спектры КРС растворителя (хлорбензол), раствора TNF в хлорбензоле (концентрация 2 г/л), раствора МЕН-PPV в хлорбензоле (2 г/л) и раствора смеси

МЕН-PPV/TNF в хлорбензоле (смесь №1, по 1 ± 0.25 г/л каждого растворенного компонента). На всех показанных на Рис. 61 спектрах вычтен фон, спектры КРС нормированы по интенсивной линии растворителя 1003 см^{-1} . В представленных спектрах КРС видно 6 основных линий МЕН-PPV на $1625, 1585, 1312, 1285, 1115$ и 966 см^{-1} (см. пункт 1.2.2.) и 5 линий хлорбензола на $1586, 1158, 1084, 1024, 1003 \text{ см}^{-1}$. Линии КРС TNF на спектрах неразличимы.

На Рис. 62 подробно показаны спектры КРС раствора МЕН-PPV в хлорбензоле и смесей №1, №2 и №3 в спектральной области, отвечающей наиболее интенсивной линии КРС МЕН-PPV. Из Рис. 62 определены положения пиков рассматриваемой линии КРС:

- $1585.2 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ для раствора МЕН-PPV,
- $1582.2 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ для смеси №1,
- $1579.2 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ для смеси №2.
- $1579.1 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ для смеси №3.

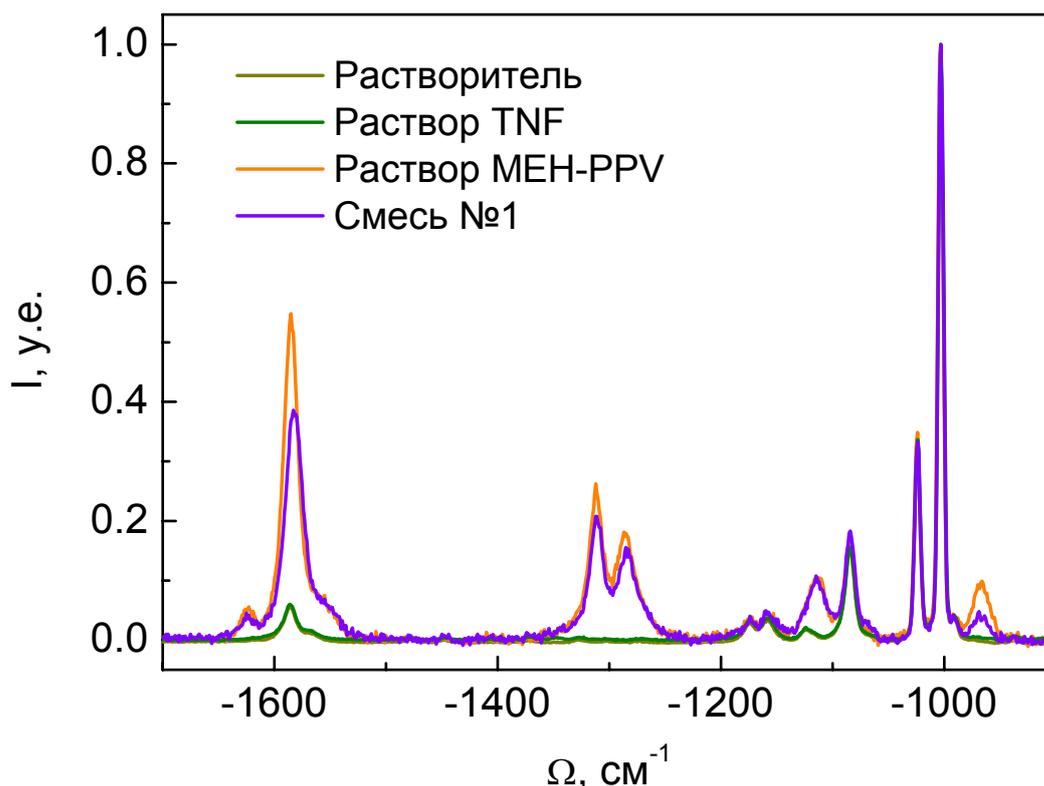


Рис. 61. Спектры КРС растворителя (хлорбензол), раствора TNF в хлорбензоле (концентрация 2 г/л), раствора МЕН-PPV в хлорбензоле (2 г/л) и смеси №1 (раствор смеси МЕН-PPV/TNF в хлорбензоле, концентрация по 1 ± 0.25 г/л каждого растворенного компонента).

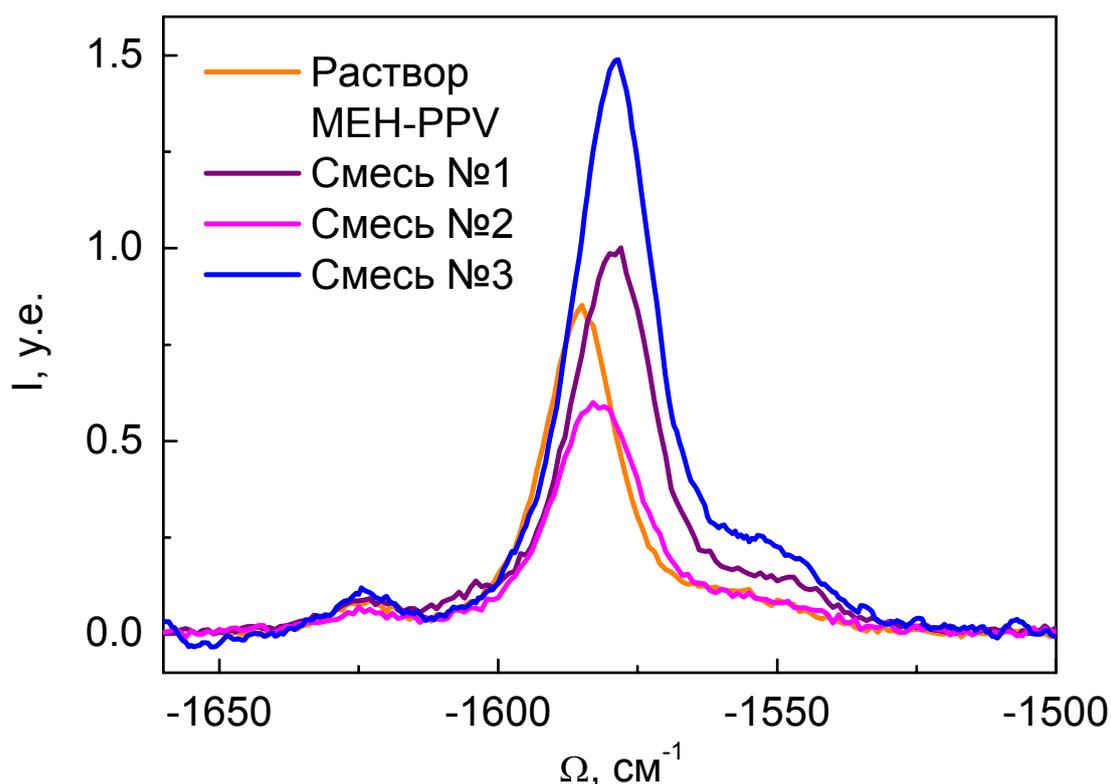


Рис. 62. Спектры КРС указанных на рисунке растворов в спектральной области, отвечающей наиболее интенсивной линии КРС МЕН-PPV.

Таким образом, обнаружено смещение линии КРС МЕН-PPV, соответствующей симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп, на $3 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ для смеси №1, на $6 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ для смеси №2 и на $6.1 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ для смеси №3 относительно раствора МЕН-PPV.

4.5. Обсуждение

Основные экспериментальные результаты по КРС, светорассеянию и поглощению света в пленках и растворах смеси МЕН-PPV/TNF приведены в Табл. 8.

Наблюдаемые изменения при добавлении акцептора	Исследуемая смесь МЕН-PPV/TNF	
	Пленка	Раствор в хлорбензоле
Поглощение света в области 600-800 нм	Обнаружено, τ_α на 650 нм составляет 15% от значения в максимуме	Обнаружено, τ_α на 650 нм составляет 10% от значения в максимуме

Сдвиг спектра поглощения как целого в красную область	Обнаружен, составляет 0.14 эВ	Отсутствует с точностью 0.03 эВ
Образование фазы акцептора	Обнаружено методом оптической микроскопии при $X \geq 0.5$	Нет
Светорассеяние	Резкий рост светорассеяния при $X > 0.45 \pm 0.1$	Нет
Понижение частоты линии КРС МЕН-PPV на $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$	Обнаружено, составляет 3.5 см^{-1}	Обнаружено, составляет $4-6 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от концентрации компонент в смеси

Табл. 8. Основные результаты по КРС, светорассеянию и поглощению света в пленках и растворах смеси МЕН-PPV/TNF.

Рассмотрим приведенные выше экспериментальные результаты как факторы, указывающие на формирование слабого межмолекулярного КПЗ в смеси МЕН-PPV/TNF.

4.5.1. Полоса поглощения КПЗ

Описанная в пунктах 4.2.1. и 4.2.2. полоса поглощения смеси МЕН-PPV/TNF в спектральной области 600-800 нм, в которой МЕН-PPV и TNF по отдельности не поглощают, выступает явным свидетельством образования КПЗ [50]. На основе развитой в пункте 4.3.3. модели светорассеяния на кластерах акцептора показано, что в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при $X < 0.45 \pm 0.1$ практически все молекулы акцептора участвуют в формировании КПЗ.

4.5.2. Смещение полосы поглощения МЕН-PPV

Как показано в пункте 4.2.1. , в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при увеличении концентрации TNF обнаружен сдвиг спектра поглощения как целого в красную область. Рассмотрим возможные причины этого сдвига.

В работе [128] показано, что при образовании КПЗ между короткими молекулами, основой которых являются бензольные кольца, плоскости бензольных колец ориентируются параллельно. Подобное поведение вероятно и в смеси МЕН-PPV/TNF. Известно, что цепочки МЕН-PPV искривлены, в том числе за счет взаимодействия между боковыми заместителями

[129]. Поэтому ДА взаимодействие может приводить к “выпрямлению” сопряженной цепи МЕН-PPV, и следовательно, к снижению концентрации дефектов сопряжения и увеличению ЭфДС фрагментов цепи полимера. С увеличением ЭфДС спектр поглощения PPV сдвигается в красную область [130]. Отметим, что если увеличение ЭфДС отвечает за сдвиг спектра поглощения смеси МЕН-PPV/TNF, то указанный сдвиг должен проявляться в равной мере и в пленках, и в растворах смеси. Но, как показано на Рис. 48, в растворах смеси МЕН-PPV/TNF сдвига спектра поглощения как целого не обнаружено. Поэтому можно утверждать, что увеличение ЭфДС фрагментов цепей МЕН-PPV при образовании КПЗ не является основной причиной сдвига полосы поглощения в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при увеличении концентрации TNF.

Как отмечено в работах [79,81], выбор оптимальной технологии приготовления пленки МЕН-PPV позволяет увеличить плотность упаковки цепей МЕН-PPV, что приводит к сдвигу полосы поглощения в красную область на 0.1-0.2 эВ за счет увеличения диэлектрической проницаемости пленки ϵ . Сдвиг полосы поглощения донора, связанный с увеличением ϵ вследствие ДА взаимодействия, наблюдался в КПЗ небольших органических молекул [131]. Поэтому, ДА взаимодействие в основном электронном состоянии в пленке смеси МЕН-PPV/TNF может приводить к увеличению плотности упаковки молекул МЕН-PPV и TNF и, следовательно, к увеличению ϵ и к сдвигу полосы поглощения МЕН-PPV в красную область. В растворе смеси МЕН-PPV/TNF ϵ определяется, в первую очередь, растворителем, поэтому, в рамках предложенного механизма, сдвига полосы поглощения МЕН-PPV при добавлении TNF наблюдаться не должно. Сформулированные выше предположения относительно спектров поглощения растворов и пленок смеси МЕН-PPV/TNF находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, приведенными в параграфе 4.2. Поэтому рассмотренный механизм “увеличения ϵ пленки вследствие ДА взаимодействия” будем считать основной причиной сдвига в красную область спектра поглощения пленок смеси МЕН-PPV/TNF при добавлении TNF. Более подробное обсуждение возможных механизмов увеличения ϵ пленки смеси выходит за рамки настоящей работы.

4.5.3. Смещения линий в спектрах КРС МЕН-PPV

В соответствии с моделью КПЗ в коротких сопряженных молекулах [50], перенос электронной плотности с донора на акцептор может приводить к “размягчению” связей донора и снижению их частот в КРС. В работах [108,109,127] по КРС PPV, легированного электронными акцепторами, показано, что КРС активной модой, чувствительной к величине

электронной плотности на π -сопряженном остове, может служить наиболее интенсивная линия спектра КРС PPV на $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$. Поэтому обнаруженное в работе смещение линии КРС МЕН-PPV на $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ при добавлении TNF может быть свидетельством формирования межмолекулярного КПЗ. Другими возможными причинами обнаруженного изменения положения линии КРС МЕН-PPV могут быть увеличение ЭфДС фрагментов цепей полимера или увеличение ϵ пленки смеси МЕН-PPV/TNF при добавлении акцептора. Рассмотрим эти причины.

С увеличением ЭфДС фрагментов цепей PPV спектр поглощения PPV сдвигается в красную область, а частота наиболее интенсивной колебательной моды PPV на $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ снижается. Как показано в работе [130], смещению полосы поглощения ВЕН-PPV на 0.1 эВ вследствие увеличения ЭфДС соответствует снижение частоты моды $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ на 2.5 см^{-1} . Однако в растворе не наблюдается смещения полосы поглощения МЕН-PPV с точностью 0.03 эВ, а смещение линии КРС на $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и в растворе, и в пленке составляет 4-6 см^{-1} (см. Табл. 8). Следовательно, это смещение линии КРС не связано с увеличением ЭфДС фрагментов цепей МЕН-PPV при добавлении TNF.

Изменение ϵ смеси МЕН-PPV/TNF при добавлении TNF также не является фактором, определяющим сдвиг линии КРС на $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, т.к. в растворе, где ϵ практически не зависит от X , наблюдается близкое по величине смещение рассматриваемой линии КРС МЕН-PPV.

Таким образом, обнаруженное смещение наиболее интенсивной линии спектра КРС МЕН-PPV на $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ выступает свидетельством именно переноса заряда с молекулы МЕН-PPV на молекулу TNF при формировании межмолекулярного КПЗ. Отметим, что КПЗ в смеси МЕН-PPV/TNF является слабым, т.к. величина смещения линии КРС МЕН-PPV на $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ значительно меньше 20-30 см^{-1} , соответствующих удалению одного электрона в расчете на звено PPV [108,109,127].

4.5.4. Оптимальное соотношение компонент в смеси

В рамках указанной во ВВЕДЕНИИ мотивации, важно определить соотношение МЕН-PPV и TNF, которое соответствует наиболее полному участию обеих компонент смеси в формировании КПЗ в твердой фазе.

Результаты спектроскопии поглощения в пленках показывают, что при $X > 0.5$ добавление акцептора практически не влияет на поглощение света КПЗ, ту же цифру дает анализ сдвига спектра поглощения пленок смеси МЕН-PPV/TNF. При $X > 0.5$ акцептор практически не влияет на ϵ пленки т.к. добавленные сверх $X = 0.5$ молекулы TNF не находятся в непосредственной близости от цепей полимера.

Из развитой в параграфе 4.3. модели следует, что молекулы акцептора, не участвующие в КПЗ, появляются в заметном количестве при $X > 0.45$ и образуют собственную фазу в пленке, которая дает существенный вклад в светорассеяние. Этот результат подтверждает сделанное предположение о причине сдвига спектра поглощения как целого: при $X < 0.45$ акцептор вовлечен в формирование КПЗ и поэтому изменяет ϵ пленки, при больших X избыток акцептора не участвует в формировании КПЗ, а образует кластеры, приводя к насыщению в смещении края поглощения и не изменяя заметно ϵ поглощающей компоненты пленки. Кроме того, развитая модель светорассеяния на кластерах акцептора показывает, что при $X < 0.45$ весь или практически весь акцептор участвует в КПЗ.

При определении оптимального соотношения компонент в пленке смеси МЕН-PPV/TNF весьма важными являются результаты спектроскопии КРС, которые также показывают насыщение сдвига линии КРС МЕН-PPV на $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ при $X \sim 0.4 \pm 0.1$.

Таким образом, можно утверждать, что при формировании слабого межмолекулярного КПЗ в пленках смеси МЕН-PPV/TNF на одну молекулу акцептора приходится от двух до трех мономерных звеньев полимера.

4.5.5. Особенности формирования КПЗ в СП

Как упоминалось во ВВЕДЕНИИ, несмотря на то, что к настоящему времени проведено большое количество исследований донорно-акцепторных композиций на основе СП, ранее о слабых КПЗ СП не сообщалось. В тоже время, хорошо известно, что СП легко легировать [108,132]. Такое легирование соответствует полному переносу электрона.

При каких условиях можно получить слабый КПЗ в основном электронном состоянии СП? Важным параметром, обуславливающим донорно-акцепторный межмолекулярный перенос заряда, является разница между потенциалом ионизации донора и электронным сродством акцептора (ЕА). ЕА молекулы TNF в газовой фазе составляет около 2.2 эВ [133], что попадает в область величин ЕА ранее исследованных акцепторов [134,135], не приводящих к образованию КПЗ. Таким образом, перенос заряда в основном состоянии в сопряженных цепочках не определяется только величиной ЕА. С другой стороны, в соответствии с моделью Малликена, межмолекулярный перенос заряда в основном электронном состоянии зависит от перекрытия волновых функций ВЗМО (высшей заполненной молекулярной орбитали) донора и НВМО (низшей валентной молекулярной орбитали) акцептора. Так как волновая функция цепи донора сильно делокализована, заметное перекрытие волновых функций донора и акцептора возможно, если волновая функция акцептора также делокализована. Это может объяснить тот факт, что такой сильный

акцептор как TCNQ не вызывает перенос заряда в основном состоянии в смеси МЕН-PPV/TCNQ [134]. Впрочем, перенос заряда в основном состоянии с молекулы сопряженного полимера также не наблюдался для акцепторов длиннее и короче TNF [134,136]. Способность π -сопряженных полимеров образовывать КПЗ, по-видимому, обуславливается согласованием соответствующих молекулярных орбиталей донора и акцептора.

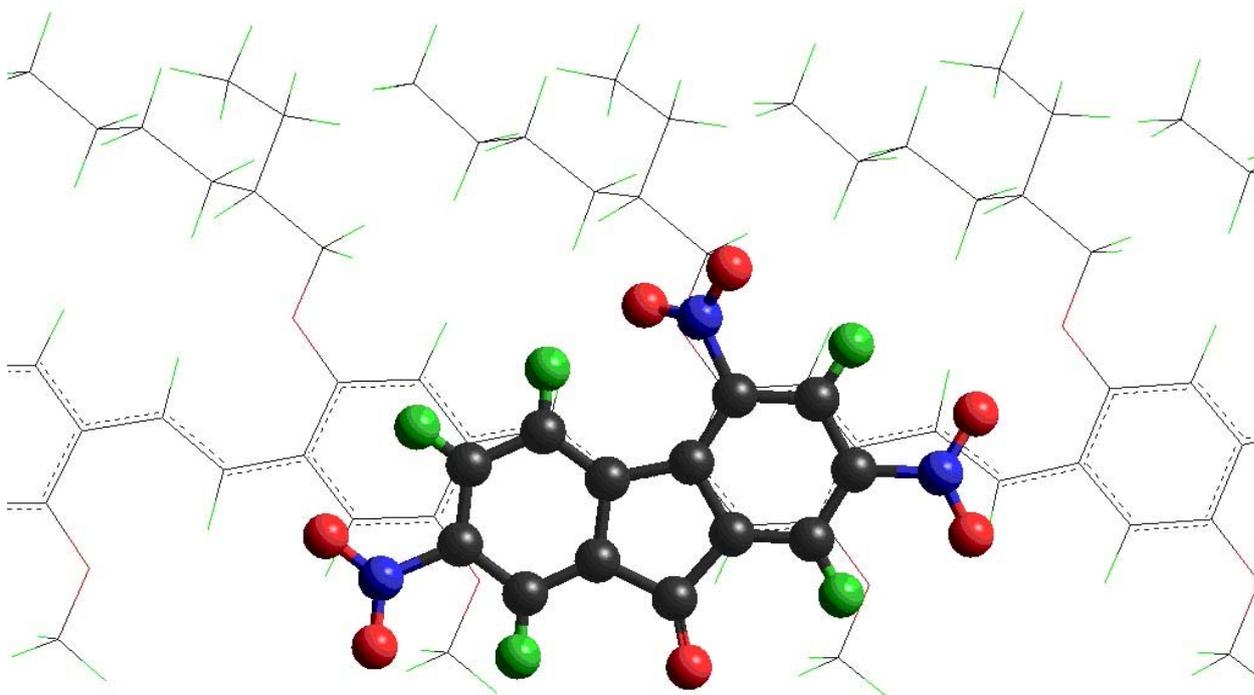


Рис. 63. Возможная равновесная геометрия КПЗ в смеси МЭН-PPV/TNF.

На Рис. 63 приведена рассчитанная с помощью полуэмпирического метода AM1 в пакете HyperChem 7.5 равновесная геометрия молекул в смеси МЭН-PPV/TNF. Видно, что фенильные группы МЭН-PPV легко доступны, алифатические боковые заместители присоединены к цепи полимера через атомы кислорода и не мешают “удачному” расположению молекул акцептора. Геометрия π -сопряженного остова МЭН-PPV хорошо согласуется с геометрией молекулы TNF. Вероятно, именно эти факторы обуславливают возможность образования слабого межмолекулярного КПЗ в смеси МЭН-PPV/TNF.

4.6. Основные результаты

Показано, что сопряженный полимер поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен винилен] (МЭН-PPV) образует слабый комплекс с переносом заряда (КТЗ) в

основном электронном состоянии с молекулами тринитрофлуоренона (TNF) на основании следующих экспериментальных данных:

- Поглощение света пленками МЕН-PPV/TNF в области 600-800 нм, в которой компоненты смеси по отдельности не поглощают. Оптическая толщина на длине волны 700 нм составила 1/10 от значения в пике поглощения пленки при молярном соотношении МЕН-PPV:TNF - 1:1.
- Пленка смеси МЕН-PPV/TNF при молярной концентрации акцептора менее 0.45 однородна на масштабах более 1 мкм, светорассеяние в пленке мало. При большей доле TNF наблюдается формирование фазы акцептора (характерный масштаб наблюдаемых оптических неоднородностей 2-5 мкм) и резкий рост светорассеяния. Показано, что интенсивное светорассеяние обусловлено агрегацией молекул TNF, не участвующих в КПЗ.
- Смещение в спектрах КРС линии на 1582 см^{-1} , соответствующей симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп МЕН-PPV, при добавлении акцептора. Смещение в пленках достигает насыщения при молярной доле TNF 0.4 ± 0.1 и составляет 3.5 см^{-1} . Показано, что данное смещение обусловлено частичным переносом электронной плотности с МЕН-PPV на TNF.

Предложена модель поглощения света и светорассеяния в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при формировании слабого межмолекулярного КПЗ. Согласно данной модели при молярном соотношении TNF:МЕН-PPV $X \leq 0.45 \pm 0.1$, основная часть добавляемого акцептора участвует в формировании КПЗ, что приводит к линейному росту поглощения в спектральной области 600-700 нм и не дает вклада в светорассеяние. При $X > 0.45$ значительная часть молекул TNF агрегируется и формирует собственную фазу. Эти агрегаты приводят к резкому росту светорассеяния, но не поглощают свет в спектральном диапазоне 600-700 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертации заключаются в следующем:

1. На базе оптомеханической части двойного монохроматора ДФС-52 разработан спектрометр для спектроскопии комбинационного рассеяния света сопряженных полимеров в диапазоне длин волн 400–900 нм с разрешением лучше 1 см^{-1} , включающий следующие оригинальные блоки и программное обеспечение:

- Блок управления дифракционными решетками на базе микроконтроллера и шагового двигателя. Ошибка позиционирования решеток не более 0.1 см^{-1} , скорость поворота решеток до $3000 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Интерфейс связи с компьютером – USB
- Блок счета одноэлектронных импульсов на основе микроконтроллера. Режимы работы блока непрерывный/стробируемый, длительность строба 10-1000 нс, мертвое время счета 5 нс, скорость счета до 10^6 с^{-1} , интерфейс связи с компьютером – Ethernet/RS-232.
- Фотоприемный блок на основе ФЭУ Hamamatsu R2949 в режиме счета фотонов. Блок содержит трехкаскадный термоэлектрический холодильник, охлаждающий ФЭУ до $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (уровень темновых отсчетов ФЭУ 10 с^{-1}), предварительный усилитель ФЭУ, модуль высоковольтного питания ФЭУ.
- Блок термостабилизации. Предназначен для поддержания заданной температуры ФЭУ фотоприемного блока с точностью $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Комплект программного обеспечения в среде LabVIEW для WindowsXP, реализующий основные функции спектрометра.

2. Для оценки вкладов поглощенного и рассеянного света в оптическую толщину субмикронных пленок донорно-акцепторных композиций на основе сопряженных полимеров разработаны оригинальный лазерный метод и экспериментальная установка. Достигнутая чувствительность к оптической толщине пленки, связанной с рассеянием или поглощением, составила 0.05 на длине волны 633 нм.

3. Получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) транс-нанополиацетилена (транс-НПА) в стоксовой и антистоксовой областях на длинах волн возбуждения 488, 514 и 532 нм. Показано, что и стоксовой и в антистоксовой областях линия, соответствующая валентному колебанию одинарной углерод-углеродной связи, существенно асимметрична, обнаружено смещение линии на $20 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ при изменении энергии фотона возбуждения с 2.33 до 2.54 эВ.

4. Предложена модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения (ЭфДС) в транс-полиацетиленах (транс-ПА), согласно которой вероятность обнаружения сопряженного фрагмента с заданной ЭфДС спадает по экспоненциальному закону с ЭфДС этого фрагмента. В модели предполагается, что распределение по ЭфДС в полимерной цепи возникает за счет статистически независимых точечных дефектов, отвечающим разрывам сопряжения цепи. Вид экспоненциального распределения по ЭфДС для бесконечной цепи транс-ПА определяется одним параметром – средней концентрацией дефектов.

5. В рамках модели экспоненциального распределения по ЭфДС рассчитаны:

- Спектры поглощения раствора и пленки транс-НПА, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами. Получена средняя концентрация дефектов в исследуемых образцах транс-НПА, составляющая 6 ± 1 дефект на 100 звеньев сопряженной цепи.
- Частоты линии КРС, соответствующей валентному колебанию одинарной углерод-углеродной связи, в стоксовой и антистоксовой областях для транс-НПА и транс-ПА Ширикавы. Показано, что предложенная модель объясняет вид спектров поглощения и КРС рассмотренных форм транс-ПА, включая тонкую структуру спектра поглощения и дисперсию резонансного КРС.

6. Показано, что сопряженный полимер поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен винилен] (МЕН-PPV) образует слабый комплекс с переносом заряда (КПЗ) в основном электронном состоянии с молекулами тринитрофлуоренона (TNF) на основании следующих экспериментальных данных:

- Поглощение света пленками МЕН-PPV/TNF в области 600-800 нм, в которой компоненты смеси по отдельности не поглощают. Оптическая толщина на длине волны 700 нм составила 1/10 от значения в пике поглощения пленки при молярном соотношении МЕН-PPV:TNF - 1:1.
- Пленка смеси МЕН-PPV/TNF при молярной концентрации акцептора менее 0.45 однородна на масштабах более 1 мкм, светорассеяние в пленке мало. При большей доле TNF наблюдается формирование фазы акцептора (характерный масштаб наблюдаемых оптических неоднородностей 2-5 мкм) и резкий рост светорассеяния. Показано, что интенсивное светорассеяние обусловлено агрегацией молекул TNF, не участвующих в КПЗ.

- Смещение в спектрах КРС линии на 1582 см^{-1} , соответствующей симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп МЕН-PPV, при добавлении акцептора. Смещение в пленках достигает насыщения при молярной доле TNF 0.4 ± 0.1 и составляет 3.5 см^{-1} . Показано, что данное смещение обусловлено частичным переносом электронной плотности с МЕН-PPV на TNF.

7. Предложена модель поглощения света и светорассеяния в пленках смеси МЕН-PPV/TNF при формировании слабого межмолекулярного КПЗ. Согласно данной модели при молярном соотношении TNF:МЕН-PPV $X\leq 0.45\pm 0.1$, основная часть добавляемого акцептора участвует в формировании КПЗ, что приводит к линейному росту поглощения в спектральной области 600-700 нм и не дает вклада в светорассеяние. При $X>0.45$ значительная часть молекул TNF агрегируется и формирует собственную фазу. Эти агрегаты приводят к резкому росту светорассеяния, но не поглощают свет в спектральном диапазоне 600-700 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Shi, J. Liu and 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*, v. 87, n. 9, pp. 4254-63 (2000).
2. G. Wegmann, H. Giessen, A. Greiner and R. F. Mahrt, "Laser emission from a solid conjugated polymer: gain, tunability and coherence", *Physical Review B*, v. 57, n. 8, R4218-R4221 (1998).
3. N. Stutzmann, R. H. Friend and H. Sirringhaus, "Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors", *Science*, v. 299, n. 5614, pp. 1881-4 (2003).
4. L. Edman, J. Swensen, D. Moses and A. J. Heeger, "Toward improved and tunable polymer field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 19, pp. 3744-6 (2004).
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*, v. 14, n. 9, p. 627 (2002).
6. Lionel Salem. *The molecular orbital theory of conjugated systems*, New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., 1966.
7. 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 and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in Conjugated Polymers", *Nature*, v. 397, n. 6715, pp. 121-128 (1999).
8. B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz and W. Lin, "Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors", *Nature*, v. 403, n. 6769, pp. 521-523 (2000).
9. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, "Solitons in conducting polymers", *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n. 3, pp. 781-850 (1988).
10. C. Halvorson, T. W. Hagler, D. Moses, Y. Cao and A. J. Heeger, "Conjugated polymers with degenerate ground state - the route to high-performance 3rd-order nonlinear optical-response",

Chemical Physics Letters, v. 200, n. 4, pp. 364-368 (1992).

11. M. Ozaki, R. E. Benner, Z. V. Vardeny and E. Ehrenfreund, "Dispersion of resonant Raman scattering in luminescent and non-luminescent conjugated polymers", *Synthetic Metals*, v. 84, n. 1-3, pp. 489-92 (1997).
12. J. Jacob, L. Oldridge, J. Y. Zhang, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale and K. Mullen, "Progress towards stable blue light-emitting polymers", *Current Applied Physics*, v. 4, n. 2-4, 339-342, 2004
13. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature*, v. 357, n. 6378, pp. 477-9 (1992).
14. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, "Plastic Solar Cells", *Advanced Functional Materials*, v. 11, n. 1, pp. 15-26 (2001).
15. Yuzo Mori, "Introductory studies on the growth and characterization of carotenoid solids: an approach to carotenoid solid engineering", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 32, pp. 543-550 (2001).
16. Mirella Del Zoppo "Vibrational spectroscopy of polyconjugated systems and molecular nonlinear optical responses", *Vibrational Spectroscopy*, v. 24, pp. 63-73 (2000).
17. B. E. Kohler and I. D. W. Samuel, "Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains", *Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 14, pp. 6248-52 (1995).
18. Freo, L. D., Painelli, A., Girlando, A., and Soos, Z. G., "Electronic defects and conjugation length in mesoscopic pi-systems", *Synthetic Metals*, vol. 116, no. 1-3, pp. 259-262 (2001).
19. Jorg Rissler, "Effective conjugation length of p-conjugated systems", *Chemical Physics Letters*, v. 395, pp. 92-96 (2004).
20. G. P. Brivio and E. Mulazzi, "Theoretical analysis of absorption and resonant Raman scattering spectra of trans-(CH)_x", *Physical Review B*, v. 30, n. 2, pp. 876-882 (1984).

21. R.H. Friend, H.E. Schaffer, A.J. Heeger and D.C. Bott, "Conformational defects in Durham polyacetylene: photo-induced IR absorption", *Journal of Physics C*, v. 20, pp. 6013-6023 (1987).
22. Д.Ю. Паращук, И.В. Головнин, А.Г. Смехова и В.М. Кобрянский, "Аномально высокое сечение комбинационного рассеяния углерод-углеродных колебаний в транс-нанополиацетилене", *Письма в ЖЭТФ*, т. 76, № 9, сс. 669-672 (2002).
23. V. M. Kobryanskii, "Raman Light Scattering by Compositions of Highly-Ordered trans-Nanopolyacetylene", *Doklady Physical Chemistry*, v. 362, pp. 1-3 (1998).
24. D.Yu. Paraschuk, T.A. Kulakov and V.M. Kobryanskii, "Photoinduced neutral solitons up to room temperature in soluble trans-polyacetylene", *Physical Review B*, v. 50, n. 2, pp. 907-913 (1994).
25. Paraschuk D.Yu., Arnautov S.A., Shchegolikhin A.N. and Kobryanskii V.M., "Temperature evolution of electronic and lattice configurations in highly ordered transpolyacetylene", *JETP Letters*, v. 64, n. 9, pp. 658-663 (1996).
26. Y. Aoki, S. Fujita, S. Haramizu, K. Akagi and H. Shirakawa, "Current progress in synthesis of polyacetylene films", *Synthetic Metals*, v. 84, n. 1-3, pp. 307-10 (1997).
27. В.М. Кобрянский, "Анализ электронной структуры полиацетиленов по оптическим спектрам поглощения", *Химическая Физика*, т. 10, № 4, сс. 572-582 (1991).
28. V. M. Kobryanskii, "Preparation, structure, and properties of low-defect polyacetylene", *Vysokomol. Soedin*, v. 36, pp. 881-894 (1994).
29. D.Yu. Paraschuk and V. M. Kobryanskii, "Coherent Electron-Lattice Vibrations in Trans-Nanopolyacetylene Probed by Raman Scattering", *Physical Review Letters*, v. 87, n. 20, pp. 207402-1 (2001).
30. O. Brafman, Z. Vardeny and E. Ehrenfreund, "Isotope effect in resonant Raman scattering and induced IR spectra of trans-polyacetylene", *Solid State Communications*, v. 53, n. 7, pp. 615-19 (1985).

31. E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny, O. Brafman and B. Horovitz, "Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene: Resonant Raman scattering and induced infrared activity", *Physical Review B*, v. 36, n. 3, pp. 1535-1553 (1987).
32. Gia G. Maisuradze, Graham A. Bowmaker and Ralph P. Cooney, "Calculation of resonance Raman excitation profiles for soluble and solid trans-polyacetylene", *Chemical Physics Letters*, v. 287, pp. 224-232 (1998).
33. D. Schmeltzer, I. Ohana and Y. Yacoby, "The amplitude mode in the presence of disorder and its observation in trans-(CH)_x by Raman scattering", *Journal of Physics C*, v. 19, pp. 2113-2127 (1986).
34. H. Kuzmany, E.A. Imhoff, D.B. Fitchen and A. Sarhangi, "Frank-Condon approach for optical absorption and resonance Raman scattering in trans-polyacetylene", *Physical Review B*, v. 26, n. 12, pp. 7109-7112 (1982).
35. B. Horovitz, "Infrared activity of Peierls systems and application to polyacetylene", *Solid State Communications*, v. 41, n. 10, pp. 729-734 (1982).
36. E. Mulazzi, G.P. Brivio and R. Tiziani, "An insight on the polyacetylene properties through resonant Raman scattering spectra analysis", *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, v. 117, n. 1-4, pp. 343-354 (1985).
37. E.J. Mele, "Theory of inelastic light scattering processes in (CH)_x", *Journal de physique*, v. 6, n. 44, pp. C3-267 (1983).
38. Mulazzi E, Ripamonti A, Godon C and Lefrant S, "Spectroscopic properties of polyacetylene segments in copolymers", *Physical Review B*, v. 57, n. 24, pp. 15328-36 (1998).
39. Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman and B. Horovitz, "Classification of disorder and extrinsic order in polymers by resonant Raman scattering", *Physical Review Letters*, v. 54, n. 1, pp. 75-8 (1985).
40. B. Horovitz, Z. Vardeny, E. Ehrenfreund and O. Brafman, "Raman scattering and infrared phonons in polyacetylene", *Synthetic Metals*, v. 9, n. 2, pp. 215-22 (1984).

41. Owens, F. J., "Effect of nanosizing on some properties of one-dimensional polyacetylene chains", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 25, n. 4, pp. 404-408 (2005).
42. Паращук Д.Ю., "Высококочувствительная нелинейная спектроскопия классических полупроводников и нанополиацетилена", *Докторская диссертация*, МГУ им. М.В. Ломоносова (2005).
43. J. Orenstein, G. L. Baker and Z. Vardeny, "Photogenerated gap states in polyacetylene", *J. Phys. (Paris) Colloq.*, v. 44, n. C3, pp. 407-412 (1983).
44. B. R. Weinberger, C. B. Roxlo, S. Etemad, G. L. Baker and J. Orenstein, "Optical absorption in polyacetylene: a direct measurement using photothermal deflection spectroscopy", *Physical Review Letters*, v. 53, n. 1, p. 86-89 (1984).
45. B. Horovitz, Z. Vardeny, E. Ehrenfreund and O. Brafman, "Raman scattering from charge-density waves and application to polyacetylene", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 19, n. 36, pp. 7291-305 (1986).
46. Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Burn, P. L., Burroughes, J. H., Friend, R. H., Holmes, A. B., Mackay, K. D., and Marks, R. N., "Light-emission from poly(para-phenylene vinylene) - A comparison between photoluminescence and electroluminescence", *Synthetic Metals*, v. 43, n. 1-2, pp. 3135-3141 (1991).
47. Burn, P. L., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H., and Holmes, A. B., "Studies on the efficient synthesis of poly(phenylenevinylene) (PPV) and poly(dimethoxy phenylenevinylene) (Dimethoxy-PPV)", *Synthetic Metals*, v. 41, n. 1-2, pp. 261-264 (1991).
48. А.А. Бакулин, "Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения и фотолюминесценции донорно-акцепторных композиций на основе растворимого полипарафениленвинилена", *Дипломная работа*, МГУ им. М.В. Ломоносова (2005).
49. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene", *Science*, v. 258, n. 5087, pp. 1474-6 (1992).
50. S. P. McGlynn, "Energetics of molecular complexes", *Chem. Rev.*, v. 68, n. pp. 1113-1155

(1958).

51. G. Ruani, C. Fontanini, M. Murgia and C. Taliani, "Weak Intrinsic Charge Transfer Complexes: a New Route for Developing Wide Spectrum Organic Photovoltaic Cells", *Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 4, pp. 1713-1719 (2002).
52. Mohamed S. A. Abdou, Francesco P. Orfino, Yongkeun Son and Steven Holdcroft, "Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes)", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 119, n. 19, pp. 4518-4524 (1997).
53. C. Y. Yang and A. J. Heeger, "Morphology of Composites of Semiconducting Polymers Mixed With C₆₀", *Synthetic Metals*, v. 83, n. 2, pp. 85-88 (1996).
54. T. Erb, S. Raleva, U. Zhokhavets, G. Gobsch, B. Stuhn, M. Spode and O. Ambacher, "Structural and optical properties of both pure poly (3-octylthiophene) (P3OT) and P3OT/fullerene films", *Thin Solid Films*, v. 450, n. 1, pp. 97-100 (2004).
55. T. J. Savenije, J. E. Kroeze, M. M. Wienk, J. M. Kroon, and J. M. Warman, "Mobility and decay kinetics of charge carriers in photoexcited PCBM/PPV blends", *Physical Review B*, v. 69, n. 15, pp. 155205-11 (2004).
56. H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, A. Hinsch, M.Ch. Lux-Steiner and N. S. Sariciftci, "Kelvin Probe Force Microscopy Study on Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells", v. 5, n. 2, pp. 269-274 (2005).
57. J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Letters to Nature*, v. 376, n. pp. 498-500 (1995).
58. S.G. Elizarov, O.Yu. Nedopekin and D.Yu. Paraschuk, "Raman spectrometer for studying Raman anomalies in films and solutions of nanopolyacetylene", *Conference on Lasers, Applications, and Technologies (IQEC/LAT 2002), Moscow, Russia, June 22-27*, Technical Digest, p. 55.
59. S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, I.V. Golovnin, V.M. Kobryanskii and D.Yu. Paraschuk, "Stokes and antistokes Raman light scattering in nanopolyacetylene's conjugated chain",

International scientific and practical conference spectroscopy in special applications (SSA 2003), Spectroscopy for advanced technology, Kyiv, Ukraine, June 18-21, 2003, Book of abstracts, p. 197.

60. S.G. Elizarov, A.N. Khodarev and D.Yu. Paraschuk, "VIS/NIR Raman spectrometer for study of polymer's films and solutions", *International scientific and practical conference spectroscopy in special applications (SSA 2003), Methods and equipment, Kyiv, Ukraine, June 18-21, 2003, Book of abstracts, p. 175.*
61. S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, I.V. Golovnin, V.M. Kobryanskii and D.Yu. Paraschuk, "Stokes and antistokes Raman light scattering in nanopolyacetylene's conjugated chain", *Second International Conference on Lasers Optics for Young Scientists (XI Conference on Lasers Optics), Solid-State Lasers and Nonlinear Frequency Conversion, St. Petersburg, Russia, June 30-July 4, 2003, Technical Digest, p. 80.*
62. В.В. Бруевич и С.Г. Елизаров, "Применение внешнего резонатора для перестройки и сужения спектральной ширины линии диодного лазера ближнего ИК диапазона", *III Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2003», 20-23 октября 2003 года, Санкт-Петербург, Россия, Сборник трудов, сс. 334-335.*
63. S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, I. V. Golovnin, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov, M. M. Triebel, I. V. Tolstov, E. L. Frankevich and D. Yu. Paraschuk, "Possibilities of weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers for photovoltaic applications", *15th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, IPS 15, Paris, France, July 4-9, 2004, Books of Abstracts, W1-O-14.*
64. S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, I. V. Golovnin, D. S. Martyanov, A. N. Khodarev and D. Yu. Paraschuk, "Weak charge-transfer complexes of a conjugated polymer", *World polymer congress (MACRO 2004), 40th International Symposium on Macromolecules, Paris, France, July 4-9, 2004, Books of Abstracts, Pt. 5-1-5.*
65. S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov and D. Yu. Paraschuk, "Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation", *E-MRS Spring Meeting, SYMPOSIUM F Supramolecular approaches to organic electronics and nanotechnology, Strasbourg, France, 2004 May 24-28, Book of*

66. 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 and E. M. Nechvolodova, "Weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers for plastic solar cells", *E-MRS Spring Meeting, SYMPOSIUM F Supramolecular approaches to organic electronics and nanotechnology, Strasbourg, France, May 24-28, 2004*, Book of Abstracts, F/PII.16.
67. D. S. Martyanov, A. A. Bakulin, A. N. Khodarev, S. G. Elizarov, I. V. Golovnin, D. Yu. Paraschuk, M. M. Triebel, I. V. Tolstov, E. L. Frankevich, S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, K. A. Ryzkova and N. V. Zhidkova, "Potentialities of weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers in plastic solar cells", *16th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, QUANTSOL 2004, Bad Gastein, Austria, March 14-20, 2004*, Conference proceedings (2 pages), http://www.esqsec.unibe.ch/pub/pub_235.pdf.
68. В.В. Бруевич и С.Г. Елизаров, "Диодный лазер с внешним резонатором: перестройка длины волны и низкочастотные шумы выходного излучения", *XI международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2004»*, Москва, 13 апреля 2004 года, Сборник тезисов (секция физика).
69. S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, A. N. Shchegolikhin, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov and D. Yu. Paraschuk, "Low-gap photovoltaic materials based on charge-transfer complexes of a conjugated polymer", *17th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, QUANTSOL 2005, Rauris, Austria, March 13-19, 2005*, Conference proceedings (2 pages), http://www.esqsec.unibe.ch/pub_275.pdf.
70. Озимова А.Е. и Елизаров С.Г., "Простая методика измерения коэффициента рассеяния и поглощения света в пленках сопряженных полимеров", *XII международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005»*, Москва, Россия, 2005, Сборник тезисов, т. 1, с. 142.
71. S. G. Elizarov, A. E. Ozimova, D. Yu. Paraschuk, S. A. Arnautov and E. M. Nechvolodova, "Laser Light Scattering as a Probe of Phase Separation in Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films", *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, St.-Petersburg, Russia, May 11-15, 2005*, Technical Digest on CD-ROM, IFO10.

72. V. V. Bruevich, S. G. Elizarov and D. Yu. Paraschuk, "Low Frequency Power and Pointing Noises of External Cavity Diode Laser", *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, St.-Petersburg, Russia, May 11-15, 2005*, Technical Digest on CD-ROM, LSuK5.
73. Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S. and Paraschuk D.Yu., "Charge-transfer complexes of conjugated polymers as photoelectric materials with near-IR photosensitivity", *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, St. Petersburg, May 11-15, 2005*, Technical Digest on CD-ROM, IWH2.
74. Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Yamamoto T., Muramatsu Y., Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Bruevich V.V. and Paraschuk D.Yu., "Ground-state and excited-state charge transfer in donor-acceptor blends of MEH-PPV with 1,5-dinitroanthraquinone and poly(4,8-dinitroanthraquinone-1,5-diyl)", *European polymer congress, Moscow, June 27-30, 2005*, Book of abstracts, p. 46.
75. Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Paraschuk D.Yu., Elizarov S.G., Bakulin A.A. and Shchegolikhin A.N., "Conjugated polymer based intermolecular charge transfer complexes as low bandgap photovoltaic media with enhanced thermal and photo stability", *European polymer congress, Moscow, June 27-30, 2005*, Book of abstracts, p. 42.
76. A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, D. Yu. Paraschuk, S. A. Arnautov and E. M. Nechvolodova, "Photogeneration of separated and mobile charges in a ground-state charge transfer complex of MEH-PPV", *European Congress on Advanced Materials and Processes, Prague, Czech Republic, 2005, 5-8 September*, <http://www.euromat2005.fems.org>.
77. А. А. Бакулин, А. Н. Ходарев, Д. С. Мартьянов, С. Г. Елизаров, И. В. Головнин, Д. Ю. Парашук, С. А. Арнаутов и Е. М. Нечволодова, "Комплексы с переносом заряда сопряженного полимера", *Доклады Академии Наук*, т. 398, № 6, сс. 774-776 (2004).
78. D. Yu. Paraschuk, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, A. N. Shchegolikhin, S. A. Arnautov and E. M. Nechvolodova, "Weak intermolecular charge transfer in the ground state of a π -conjugated polymer chain", *Письма в ЖЭТФ*, т. 81, № 9, сс. 583-586 (2005).
79. S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, A.A. Bakulin, S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, D.S. Martyanov and D.Yu. Paraschuk, "Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent

evaporation", *Synthetic Metals*, v. 147, pp. 287-291 (2004).

80. 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 and E.M. Nechvolodova, "Weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers for plastic solar cells", *Synthetic Metals*, v. 147, pp. 221-225 (2004).
81. С.А. Арнаутов, Е.М. Нечволодова, А.А. Бакулин, С.Г. Елизаров, А.Н. Ходарев, Д.С. Мартьянов и Д.Ю. Парашук, "Влияние метода получения на оптические свойства тонких пленок сопряженного полимера", *Высокомолекулярные соединения*, т. 47, № 7, сс. 1-7 (2005).
82. G.P. Brivio and E. Milazzi, "Structural properties of trans (CH)_x from absorption and resonant Raman scattering spectra analysis", *Journal de physique*, v. 6, n. 44, pp. C3-261 (1983).
83. E. Mulazzi, G. P. Brivio, E. Faulques and S. Lefrant, "Experimental and theoretical Raman results in trans polyacetylene.", *Solid State Communications*, v. 46, n. 12, pp. 851-5 (1983).
84. G. P. Brivio and E. Mulazzi, "Absorption and resonant Raman scattering from trans-(CH)_x", *Chemical Physics Letters*, v. 95, n. 6, pp. 555-60 (1983).
85. Lefrant, S., Faulques, E., Brivio, G. P., and Mulazzi, E., Resonant Raman shift of partially isomerized and doped polyacetylene: an application of the conjugation length distribution model *Solid State Communications*, vol. 53 n.76, pp.583-586 (1985).
86. C.R. Fincher, M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebles, L. Lauchlan, A.J. Heeger and A.G. MacDiarmid, "Electronic structure of polyacetylene: Optical and infrared studies of undoped semiconducting (CH)_x and heavily doped metallic (CH)_x", *Physical Review B*, v. 20, p. 1589 (1979).
87. Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman and B. Horovitz, "Resonant Raman scattering from amplitude modes in trans-(CH)_x and -(CD)_x", *Physical Review Letters*, v. 51, n. 25, pp. 2326-9 (1983).
88. F. Coter, Z. Vardeny, O. Brafman, E. Ehrenfreund and J. Ashkenzai, "Resonant Raman scattering of trans-polyacetylene under pressure.", *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, v.

117, n. 1-4, pp. 373-6 (1985).

89. Z. Vardeny, E. Ehrenfreund and O. Brafman, "Spectroscopy of trans-polyacetylene with broken symmetry", *Synthetic Metals*, v. 17, n. 1-3, pp. 349-54 (1987).
90. F. Coter, Z. Vardeny, E. Ehrenfreund and O. Brafman, "Resonant Raman scattering from amplitude modes in trans-polyacetylene: temperature effects", *Synthetic Metals*, v. 17, n. 1-3, pp. 331-6 (1987).
91. Tokutake Sashima, Mikio Shiba, Hideki Hashimoto, Hiroyoshi Nagae, and Yasushi Koyama, "The $2A_g$ energy of crystalline all-trans-spheroidene as determined by resonance-Raman excitation profiles", *Chemical Physics Letters*, v. 290, pp. 36-42 (1998)
92. C. Heller, G. Leising, C. Godon, S. Lefrant, W. Fischer and F. Stelzer, "Raman excitation profiles of conjugated segments in solution", *Physical Review B-Condensed Matter*, v. 51, n. 13, pp. 8107-14 (1995).
93. J. Y. Lee, S. J. Lee, and K. S. Kim, "Raman intensities of C=C stretching vibrational frequencies of polyenes: nodal mode analysis", *Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 11, pp. 4112-4117 (1997).
94. Miles V.Klein, "Equivalence of Resonance Raman Scattering in Solids with Absorption followed by Luminisence", *Physical Review B*, v. 8, n. 2, pp. 919-921 (1973).
95. Y.R. Chen, "Distinction between resonanse Raman scattering and hot luminisence", *Physical Review B*, v. 9, n. 2, pp. 622-626 (1974).
96. Питер Ю и Мануэль Кордона, "Основы физики полупроводников", Москва, "Физматлит" (2002).
97. B. Tian, G. Zerbi and K. Mullen, "Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene from the vibrational spectra", *Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 5, pp. 3198-207 (1991).
98. S. Lefrant, J. P. Buisson and H. A. Eckhardt, "Raman spectra of conducting polymers with aromatic rings ", *Synthetic Metals*, v. 37, n. 1-3, pp. 91-98 (1990).

99. A. Sakamoto, Y. Furukawa and M. Tasumi, "Infrared and Raman studies of poly(p-phenylenevinylene) and its model compounds", *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 3, pp. 1490-4 (1992).
100. М.А. Ильяшевич, "Атомная и молекулярная спектроскопия", Москва: Государственное издательство физико-математической литературы (1962).
101. Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery and Yang Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends", *Nature materials*, v. 4, n. pp. 864-868 (2005).
102. V. Dyakonov, D. Godovsky, J. Meyer, J. Parisi, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, "Electrical Admittance Studies of Polymer Photovoltaic Cells", *Synthetic Metals*, v. 124, n. 1, pp. 103-105 (2001).
103. C. J. Brabec and S. N. Sariciftci, "Recent Developments in Conjugated Polymer Based Plastic Solar Cells", *Monatshefte fur Chemie*, v. 132, pp. 421-431 (2001).
104. B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk and K. Mullen, "Optical spectra and structure of oligomeric models of poly(paraphenylenevinylene)", *Journal of Chemical Physics*, v. 95, n. 5, pp. 3191-7 (1991).
105. Long, F. H., Mcbranch, D., Hagler, T. W., Robinson, J. M., Swanson, B. I., Pakbaz, K., Schricker, S., Heeger, A. J. and Wudl, F., "Optical studies of polyphenylenevinylene and derivatives - Raman and luminescence spectroscopy", *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, v. 256, pp. 121-128 (1994).
106. E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery, B. Dulieu and S. Lefrant, "Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene)", *Physical Review B*, v. 60, n. 24, pp. 16519-25 (1999).
107. M. Baitoul, J. Wery, S. Lefrant, E. Faulques, J. P. Buisson and O. Chauvet, "Evidence of electron-hole symmetry breaking in poly(p-phenylene vinylene)", *Physical Review B*, v. 68, n. 19, pp. 195203-1-6 (2003).
108. S. Lefrant, E. Perrin, J. P. Buisson, H. Eckhardt and C. C. Han, "Vibrational studies of

polyparaphenylene-vinylene (PPV)", *Synthetic Metals*, v. 29, n. 1, pp. 91-6 (1989).

109. M. Baitoul, J. P. Buisson, S. Lefrant, B. Dulieu, J. Wery and M. Lapkowski, "Spectroelectrochemical and structural studies of p-doped poly(p-phenylene vinylene)", *Synthetic Metals*, v. 84, n. 1-3, pp. 623-4 (1997).
110. M. Losurdo, G. Bruno and E. A. Irene, "Anisotropy of optical properties of conjugated polymer thin films by spectroscopic ellipsometry", *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 8, pp. 4923-9 (2003).
111. V. M. Kobryanskii, D. Y. Paraschuk, A. N. Shchegolikhin, A. N. Kuptsov and N. N. Melnik, "Raman spectroscopy in nanopolyacetylene.", *Proc. SPIE*, v. 4098, pp. 182-191 (2000).
112. Б.Г. Володин, М.П. Ганин, И.Я. Динер, Л.Б. Комаров, А.А. Свешников и К.Б. Старобин, "Сборник задач по теории вероятностей, математической статистике, и теории случайных функций", Москва: Издательство "Наука" (1970).
113. T. Gillbro and P. O. Andersson, "Photophysics and dynamics of the lowest excited singlet state in long substituted polyenes with implications to the very long-chain limit", *Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 7, pp. 2509-2519 (1995).
114. М.М. Сущинский, "Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов", Москва: "Наука" (1969).
115. J. Kurti and H. Kuzmany, "Resonance Raman scattering from finite and infinite polymer chains", *Physical Review B*, v. 44, n. 2, pp. 597-613 (1991).
116. A. C. Albrecht, "On the theory of Raman intensities", *Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 5, pp. 1476-1484 (1961).
117. Уильям Люиселл, "Излучение и шумы в квантовой электронике", Москва: "Наука" (1972).
118. Энрико Ферми, "Лекции по квантовой механике", Ижевск: Научно-издательский центр "Регулярная и хаотическая динамика" (2000).

119. А.М. Коржиков, “Электронно-колебательные эффекты в одномерной одноэлектронной динамической модели цепи полиацетилена”, *Дипломная работа*, МГУ им. М.В.Ломоносова, Кафедра ОФиВП (2003).
120. V. Hernandez, C. Castiglioni, M. Del Zoppo and G. Zerbi, "Confinement potential and pi-electron delocalization in polyconjugated organic materials", *Physical Review B*, v. 50, n. 14, pp. 9815-9823 (1994).
121. Shunsuke Adachi, V. M. Kobryanskii and Takayoshi Kobayashi, "Excitation of a breather mode of bound soliton pairs in trans-polyacetylene by sub-five-femtosecond optical pulses", *Physical Review Letters*, v. 89, n. 2, p. 027401 (2002).
122. Torii, H. and Tasumi, M., “Vibrational structure and temperature dependence of the electronic absorption ($1B_u \leftarrow 1A_g$) of all-trans-beta-carotene”, *J Phys Chem*, v. 94, n. 1, pp. 227-231 (1990).
123. M. F. Granville, B. E. Kohler and J. Bannon Snow, "Franck-Condon analysis of the $1A_g$ to $1B_u$ absorption in linear polyenes with two through six double bonds", *Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 8, pp. 3765-9 (1981).
124. H. Kuzmany, E.A. Imhoff, D.B. Fitchen and A. Sarhangi, "Frank-Condon approach for optical absorption and resonance Raman scattering in trans-polyacetylene", *Physical Review B*, v. 26, n. 12, pp. 7109-7112 (1982).
125. H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 71, n. 8, pp. 2703-2707 (1949).
126. G. Weiser, "Densities of complexed and uncomplexed molecules in amorphous films of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole (Absorption and electroabsorption studies)", *Journal of Applied Physics*, v. 43, n. 12, pp. 5028-33 (1972).
127. A. Sakamoto, Y. Furukawa and M. Tasumi, "Resonance Raman and ultraviolet to infrared absorption studies of positive polarons and bipolarons in sulfuric-acid-treated poly(phenylenevinylene)", *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 17, pp. 4635-40 (1994).
128. O. Mo, M. Yanez and J. I. Fernandez-Alonso, "Theoretical Study of Charge-Transfer

Complexes", *Journal of Physical Chemistry*, v. 79, n. 2, pp. 137-142 (1975).

129. M. Kemerink, J.K.J. van Duren, P. Jonkheijm, W.F. Pasveer, P.M. Koenraad, R.A.J. Janssen, H.W.M. Salemink and J.H. Wolter, "Relating substitution to single-chain conformation and aggregation in poly(p-phenylene vinylene) films", *Nano Letters*, v. 3, n. 9, pp. 1191-1196 (2003).
130. F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimaraes, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta and R. A. Nogueira, "Temperature effects on the vibronic spectra of BEH-PPV conjugated polymer films.", *Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 18, pp. 9777-82 (2003).
131. Н.Л. Крамаренко, "Сдвиг экситонных полос в слабых донорно-акцепторных комплексах с переносом заряда", *Украинский физический журнал*, т. 25, сс. 1654-1658 (1980).
132. C. K. Chiang, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, "Synthesis, structure, and electrical properties of doped polyacetylene.", *Berichte der Bunsen Gesellschaft fur Physikalische Chemie-An International Journal of Physical Chemistry*, v. 83, n. 4, pp. 407-17 (1979).
133. E. C. M. Chen and W. E. Wentworth, "Comparison of experimental determinations of electron affinities of PI charge transfer complex acceptors", *Journal of Chemical Physics*, v. 63, n. 8, pp. 3183-91 (1975).
134. A. J. Heeger, F. Wudl, N. S. Sariciftci, R. A. J. Janssen and N. Martin, "Photoinduced electron transfer between conjugated polymers and a homologous series of TCNQ derivatives", *Journal De Physique I*, v. 6, n. 12, pp. 2151-2158 (1996).
135. R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen and N. S. Sariciftci, "Photoinduced electron transfer processes in oligothiophene/C₆₀ composite films", *Journal of Chemical Physics*, v. 102, n. 6, pp. 2628-35 (1995).
136. G. H. Schenk, P. W. Vance, J. Pietrandrea and C. Mojzis, "Study of the π complexes of 2,4,7-trinitrofluorenone with phenols, aromatic hydrocarbons, and aromatic amines", *Anal. Chem.*, v. 37, n. 3, pp. 372-378 (1965).
137. L. Goris, K. Haenen, M. Nesladek, P. Wagner, D. Vanderzange, L. de Schepper, J. Dhaen, L. Lutsen, J.V. Manca, "Absorption phenomena in organic thin films for solar cell applications

investigated by photothermal deflection spectroscopy", *Jornal of materials science*, v. 40, pp. 1413-1418 (2005).

138. Р. Пайерлс, "Квантовая теория твердых тел", Москва: Издательство иностранной литературы (1956)

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 Д.Ю. Паращука за знакомство с удивительным миром сопряженных полимеров и неоценимую помощь на всех этапах работы; В.М. Кобрянского за предоставление уникального материала для исследования; А.Н. Ходарева и В.В. Бруевича, вместе с которыми выполнена существенная часть экспериментальной работы; Ю.В. Пономарева и С.А. Горбунова за практическое обучение разработке функциональных устройств на базе современных микроконтроллеров; Д.Н. Мартынова за плодотворные дискуссии и внимательное чтение рукописи; И.В. Головнина за помощь в освоении основ экспериментальной лазерной физики; В.А. Руилова-Завгороднего за помощь в понимании экспериментальных методик; О.Ю. Недопекина за изготовление и монтаж печатных плат схем автоматизации и участие в отладке электронного оборудования; А.Е. Озимову за проведение части экспериментов по светорассеянию; Т.Ш. Махмутова за проведение части экспериментов КРС в растворах; А.Ю. Чикишева и Н. Н. Брандта за предоставление опто-механической части монохроматора ДФС-52; Н.В. Чигарева за помощь на начальном этапе работы в лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет вероятностей переходов в цепи Маркова

Описанные в пункте 3.3.1. состояния Q_1, Q_2, \dots, Q_L образуют однородную цепь Маркова [112]. Рассчитаем для такой цепи вероятность перехода из состояния Q_L в состояние Q_i после проведения n испытаний.

Матрица вероятностей переходов для такой цепи имеет вид

$$\|P\| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ \frac{1}{L} & \frac{L-1}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ \frac{1}{L} & \frac{1}{L} & \frac{L-2}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ \frac{1}{L} & \frac{1}{L} & \frac{1}{L} & \vdots & \frac{2}{L} & 0 \\ \frac{1}{L} & \frac{1}{L} & \frac{1}{L} & \vdots & \frac{1}{L} & \frac{1}{L} \end{vmatrix}.$$

Тогда матрица, соответствующая характеристическому уравнению, имеет вид:

$$\|\lambda \cdot E - P\| = \begin{vmatrix} \lambda - 1 & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-1}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-2}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & \lambda - \frac{2}{L} & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{1}{L} \end{vmatrix},$$

её определитель $|\lambda \cdot E - P| = \prod_{k=1}^L \left(\lambda - \frac{L-k+1}{L} \right).$

Характеристическое уравнение имеет вид $|\lambda \cdot E - P| = 0$

и имеет L различных корней $\lambda_s = \frac{L-s+1}{L}$, где $s=1..L$.

Минор характеристической матрицы имеет вид

$$M_{i,L} = \begin{vmatrix} \lambda-1 & 0 & \vdots & 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 \\ -\frac{1}{L} & \lambda-\frac{L-1}{L} & \vdots & 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & \lambda-\frac{L-i+2}{L} & 0 & 0 & \vdots & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda-\frac{L-i}{L} & \vdots & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} \end{vmatrix}.$$

и может быть представлен в виде $M_{i,L} = |A(i,L)| \cdot |B(i,L)|$, где

$$\|A(i,L)\| = \begin{vmatrix} \lambda-1 & 0 & \vdots & 0 \\ -\frac{1}{L} & \lambda-\frac{L-1}{L} & \vdots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & \lambda-\frac{L-i+2}{L} \end{vmatrix},$$

$$\|B(i,L)\| = \begin{vmatrix} -\frac{1}{L} & \lambda-\frac{L-i}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda-\frac{L-(i+1)}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & \lambda-\frac{2}{L} \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} \end{vmatrix}.$$

Очевидно $|A(i, L)| = \prod_{k=1}^{i-1} \left(\lambda - \frac{L-k+1}{L} \right).$

Умножая последнюю строку $B(i, L)$ на -1 , складывая с предпоследней строкой, получаем

$$|B(i, L)| = (-1) \cdot \begin{vmatrix} -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-i}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-(i+1)}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{2}{L} \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 & \lambda - \frac{1}{L} \end{vmatrix},$$

следовательно

$$|B(i, L)| = (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{1}{L} \right) \cdot \begin{vmatrix} -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-i}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-(i+1)}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{3}{L} \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} \end{vmatrix},$$

аналогично

$$|B(i, L)| = (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{1}{L} \right) \cdot (-1) \cdot \begin{vmatrix} -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-i}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-(i+1)}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{3}{L} \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 & \lambda - \frac{2}{L} \end{vmatrix},$$

следовательно

$$|B(i, L)| = (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{1}{L}\right) \cdot (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{2}{L}\right) \cdot \begin{vmatrix} -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-i}{L} & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{L-(i+1)}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & \lambda - \frac{4}{L} \\ -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} & \vdots & -\frac{1}{L} & -\frac{1}{L} \end{vmatrix}$$

и так далее

$$|B(i, L)| = (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{1}{L}\right) \cdot (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{2}{L}\right) \cdot \dots \cdot (-1) \cdot \left(\lambda - \frac{L-i-1}{L}\right) \cdot \frac{1}{L} = \frac{1}{L} \cdot (-1)^{L-i} \cdot \prod_{k=i+2}^L \left(\lambda - \frac{L-k+1}{L}\right),$$

следовательно

$$M_{i,L} = \frac{1}{L} \cdot (-1)^{L-i} \cdot \frac{1}{\lambda - \frac{L-i}{L}} \cdot \frac{1}{\lambda - \frac{L-i+1}{L}} \cdot \prod_{k=1}^L \left(\lambda - \frac{L-k+1}{L}\right).$$

Тогда соответствующие алгебраические дополнения имеют вид

$$A_{i,L} = M_{i,L} \cdot (-1)^{L+i} = \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{\lambda - \frac{L-i}{L}} \cdot \frac{1}{\lambda - \frac{L-i+1}{L}} \cdot \prod_{k=1}^L \left(\lambda - \frac{L-k+1}{L}\right).$$

Выведенная формула верна для всех $i < L$.

$$\text{Для } i=L \quad A_{L,L} = \prod_{k=1}^{L-1} \left(\lambda - \frac{L-k+1}{L}\right).$$

В соответствии с формулой Перрона [112] вероятность найти систему в состоянии Q_i после n испытаний, если до начала испытаний она находилась в состоянии Q_L , в случае отсутствия кратных корней характеристического уравнения, равна:

$$P_{L,i}^n = \sum_{s=1}^L \left(\frac{\lambda^n \cdot A_{i,L} \cdot (\lambda - \lambda_s)}{|\lambda \cdot E - P|} \right) \Big|_{\lambda=\lambda_s} .$$

Подставим (рассматриваем случай $i < L$)

$$P_{L,i}^n = \frac{1}{L} \cdot \sum_{s=1}^L \left(\frac{\lambda^n \cdot (\lambda - \lambda_s)}{\left(\lambda - \frac{L-i}{L} \right) \cdot \left(\lambda - \frac{L-i+1}{L} \right)} \right) \Big|_{\lambda=\lambda_s} .$$

Заметим, что все члены в сумме, кроме $s=i, s=i+1$ обращаются в ноль, тогда

$$P_{L,i}^n = \left(\frac{L-i+1}{L} \right)^n - \left(\frac{L-i}{L} \right)^n .$$

$P_{L,i}^n$ – вероятность перехода рассматриваемой системы из состояния Q_L в состояние Q_i после проведения n испытаний.