

На правах рукописи

Елизаров Сергей Георгиевич

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

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Парашук Дмитрий Юрьевич

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

доктор физико-математических наук
Першин Сергей Михайлович

Ведущая организация: Институт спектроскопии
Российской академии наук

Защита диссертации состоится 16 марта 2006 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, ул. Академика Хохлова, д.1/62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

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

Автореферат разослан «_16_» _февраля_ 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.31,

кандидат физико-математических наук,

доцент

Т.М. Ильинова

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Разработка и изучение сопряженных (проводящих или полупроводниковых) полимеров (СП) – бурно развивающаяся область науки на стыке физики конденсированных сред и химии высокомолекулярных соединений. Исследования СП методами лазерной спектроскопии позволяют получить ценную информацию о свойствах элементарных возбуждений, механизмах оптического отклика, особенностях структуры и т.д. СП выступают перспективными материалами для лазерной физики и нелинейной оптики. Среди недавних ярких достижений отметим демонстрации высокоэффективных светодиодов, фотоэлементов и оптоэлектронных интегральных устройств на основе СП.

Полиацетилен (ПА) – химически простейший (...–CH=CH–...) и один из наиболее активно изучаемых СП. За последние 30 лет исследованию ПА посвящены тысячи теоретических и экспериментальных работ. Синтезированы образцы с удельной проводимостью на уровне металлов, обнаружена рекордно высокая оптическая нелинейность третьего порядка.

Серьезными препятствиями при изучении СП выступают беспорядок и дефекты, существенно изменяющие свойства полимера. В 1991 году синтезирована новая форма ПА – нанополиацетилен (НПА), отличающаяся от известных форм ПА высокой степенью упорядоченности, низким содержанием дефектов и долговременной стабильностью. Показано, что КРС в транс-изомере НПА (транс-НПА) отличает необычно высокое сечение рассеяния и колебательный ангармонизм, указывающий на сильное электронно-колебательное взаимодействие в цепи транс-НПА. Поэтому исследование НПА методами резонансного КРС может дать ценную информацию как о структурных свойствах НПА, так об особенностях КРС в ПА.

Сочетание оптических, механических и электрофизических свойств, а также простота обработки делают СП перспективными материалами для применения в солнечных батареях большой площади. В настоящее время на полимерных фотоэлементах достигнута эффективность преобразования солнечной энергии 5%. Достаточно большая ширина запрещенной зоны используемых СП (1.5–2 эВ) делает недоступной для преобразования значительную часть излучения Солнца, лежащую в красной и ИК областях спектра, что ограничивает эффективность полимерных фотоэлементов. Вместе с тем известно, что полоса поглощения света межмолекулярного донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда (КПЗ) малликеновского типа может находиться в оптической щели как донора, так и акцептора. Это обстоятельство можно использовать для создания полимерных материалов с узкой оптической щелью, спектр поглощения которых будет соответствовать спектру излучения Солнца. Однако КПЗ СП практически не исследовались. Поэтому исследование КПЗ на основе СП является актуальной научной задачей, имеющей важное практическое значение в разработке новых органических фоточувствительных материалов.

Цели диссертационной работы

- Исследование нанополиацетилена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и разработка модели, описывающей основные особенности спектров поглощения и КРС полиацетиленов.
- 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.

Защищаемые положения

- Модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения объясняет основные экспериментальные особенности поглощения и КРС транс-полиацетиленами, включая тонкую структуру спектра поглощения и дисперсию КРС на валентных колебаниях углерод-углеродных связей.
- Методами спектроскопии КРС, 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

- Получены спектры КРС транс-нанополиацетилена в антистоксовой области на длинах волн возбуждения 488, 514 и 532 нм.
- Предложена модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения в транс-полиацетиленовых системах.
- Разработан оригинальный лазерный метод для оценки вкладов поглощенного и рассеянного света в оптическую толщину тонких пленок донорно-акцепторных композиций на основе сопряженных полимеров.
- Показано, что сопряженный полимер может образовывать слабый межмолекулярный комплекс с переносом заряда в основном электронном состоянии с органическим акцептором в твердой фазе.

Практическая ценность

- Предложенная модель экспоненциального распределения по эффективным длинам сопряжения может быть применена для описания взаимодействия π -сопряженных полимеров со светом в присутствии дефектов сопряжения.
- Использование слабых межмолекулярных комплексов с переносом заряда в основном электронном состоянии сопряженного полимера с органическим акцептором может позволить расширить спектр поглощения органических фоточувствительных материалов в красную и ближнюю ИК области спектра.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Международная конференция по лазерам, их применениям и технологиям (Москва, 2002), Международная конференция “Спектроскопия в специальных приложениях” (Киев, 2003), Вторая международная конференция по лазерной оптике для молодых ученых в рамках XI международной конференции по лазерной оптике (Санкт-Петербург, 2003), III Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2003» (Санкт-Петербург, 2003), 15-я международная конференция по фотохимическим преобразованиям и накоплению солнечной энергии (Париж, 2004), Всемирный полимерный конгресс MACRO 2004 (Париж, 2004), Европейская весенняя конференция по материаловедению E-MRS 2004 (Страсбург, 2004), 16-й и 17-й семинары по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL (Бад-Гастайн, 2004; Раурис, 2005), XI международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2004» (Москва, 2004), XII международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2005» (Москва, 2005), Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2005 (Санкт-Петербург, 2005), Европейский полимерный конгресс (Москва, 2005), Европейский конгресс по материалам и технологиям (Прага, 2005).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 работах, из них 5 статей в реферируемых журналах Доклады Академии Наук, Письма в ЖЭТФ, Synthetic Metals и Высокомолекулярные соединения, а также 17 работ в сборниках трудов конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа содержит 142 страницы основного текста, 63 рисунка, 8 таблиц, 66 формул и 138 библиографических наименований.

Личный вклад автора

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

Содержание работы

Во введении дается краткое описание проблематики работы, обосновывается актуальность темы, формулируются основные цели, задачи, научная новизна работы и защищаемые положения, приведена аннотация содержания глав.

В первой главе представлен краткий обзор и анализ основных теоретических и экспериментальных исследований ПА методом спектроскопии КРС. Представлены наиболее значимые модели, объясняющие особенности КРС в транс-изомере ПА (транс-ПА); в частности, объясняющие дисперсию КРС, т.е. сильную зависимость положения пиков КРС колебательных мод, соответствующих валентным колебаниям С=С и С-С связей от длины волны возбуждения КРС. Так же в первой главе приведен краткий обзор основных результатов исследований полипарафениленвинилена и его производных методом спектроскопии КРС. Рассмотрены изменения в спектрах КРС, возникающие при легировании полимера.

Вторая глава посвящена методике и технике эксперимента. Описан разработанный для исследования растворов и пленок сопряженных полимеров спектрометр КРС, основные тестовые эксперименты, методика и техника измерений оптических характеристик полимерных пленок.

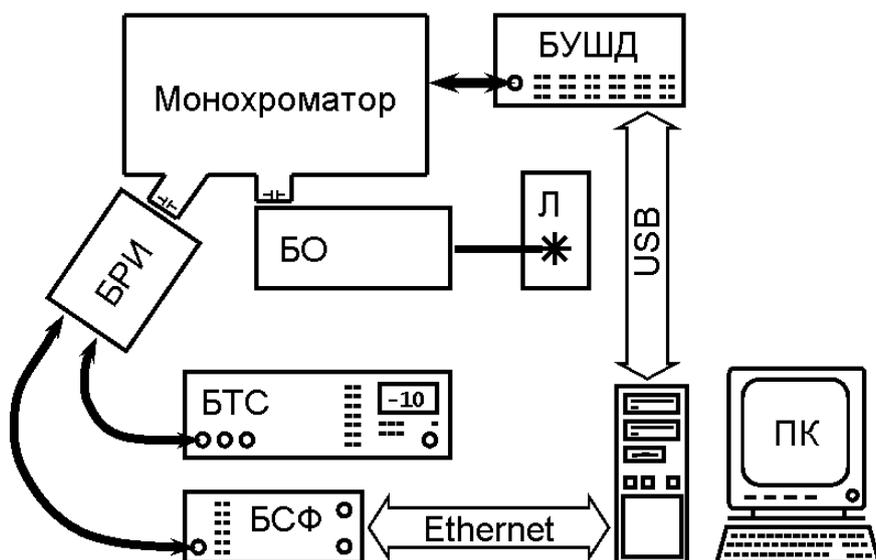


Рис. 1. Функциональная схема спектрометра КРС.

Спектрометр КРС (Рис. 1) построен на базе оптомеханической части двойного монохроматора ДФС-52 производства “ЛОМО”. Оптическое излучение из лазерного источника возбуждения КРС (Л) поступает в блок образцов (БО). Далее выделенная монохроматором часть исследуемого спектра передается в блок регистрации излучения (БРИ) на основе ФЭУ. Для снижения уровня шумовых отсчетов ФЭУ охлаждается термоэлектрическим холодильником, подключенным к блоку термостабилизации (БТС). Электрические импульсы, вырабатываемые БРИ, поступают на блок счета фотонов (БСФ), обработанные БСФ данные передаются на ПК. Сканирование по спектру осуществляется шаговым двигателем под управлением блока управления шаговым двигателем (БУШД).

Формирование КПЗ в пленке донорно-акцепторной композиции (ДАК) СП и низкомолекулярного органического акцептора приводит к изменению спектра

поглощения ДАК. В то же время из-за разделения фаз донора и акцептора светорассеяние может расти с увеличением доли акцептора в пленке, приводя к увеличению измеряемой оптической толщины. Для независимого определения оптических толщин τ_α и τ_σ , связанных с поглощением света и светорассеянием, соответственно, предложен простой метод, схема которого приведена на Рис. 2. 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 (ФД). Затем измеряется P_d – мощность на ФД прошедшего образец света при установленной заглушке, помещенной перед фотоприемником (Рис. 2). Заглушка закрывает ФД от прямого лазерного излучения так, что ФД детектирует только рассеянный свет.

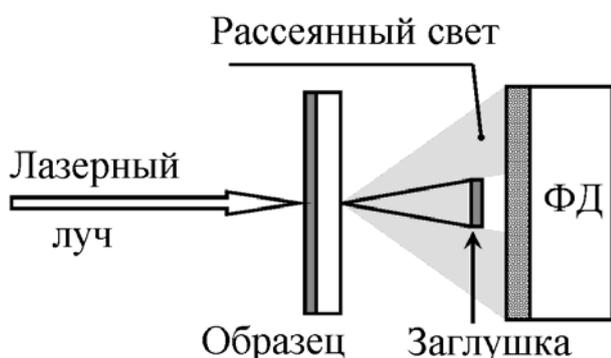


Рис. 2. Схема эксперимента.

Эффективность светосбора K , определяемая как отношение мощности рассеянного света, собранного ФД без заглушки, к полной мощности рассеянного света, для каждой исследуемой пленки может быть получена по результатам измерений на длине волны, на которой поглощение света ДАК пренебрежимо мало:

$$K = \frac{P_d}{P_0 \cdot (1 - R) \cdot S + P_d - P_a \cdot S},$$

где R – потери от однократных отражений в образце на границах раздела сред воздух/пленка/стекло/воздух, S – отношение мощности рассеянного света, собранного ФД в присутствии заглушки, к мощности рассеянного света собранного ФД в отсутствии заглушки (определено из геометрии экспериментальной установки).

Показано, что оптические толщины τ_α и τ_σ для пленок ДАК в области возможного поглощения света КПЗ могут быть рассчитаны по формулам:

$$\tau_\sigma = -\ln\left(\frac{K - \gamma}{K - 1 - \gamma}\right), \quad \tau_\alpha = -\ln\left(\frac{P_d}{(1 - R) \cdot P_0} \cdot \frac{1}{K \cdot S} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\tau_\sigma}}\right), \quad \text{где } \gamma = \frac{P_a}{P_d} \cdot S \cdot K$$

В третьей главе представлены результаты спектроскопии КРС НПА. Предложена и обоснована модель экспоненциального распределения по

эффективным длинам сопряжения. На основе этой модели интерпретирован вид спектра поглощения НПА и дисперсия резонансного КРС НПА в стоксовой и антистоксовой областях.

Экспериментально показано, что линия КРС, соответствующая валентному колебанию С-С связей транс-НПА асимметрична, демонстрирует зависимость формы и положения от длины волны возбуждения как в стоксовой, так и в антистоксовой области (Рис. 3).

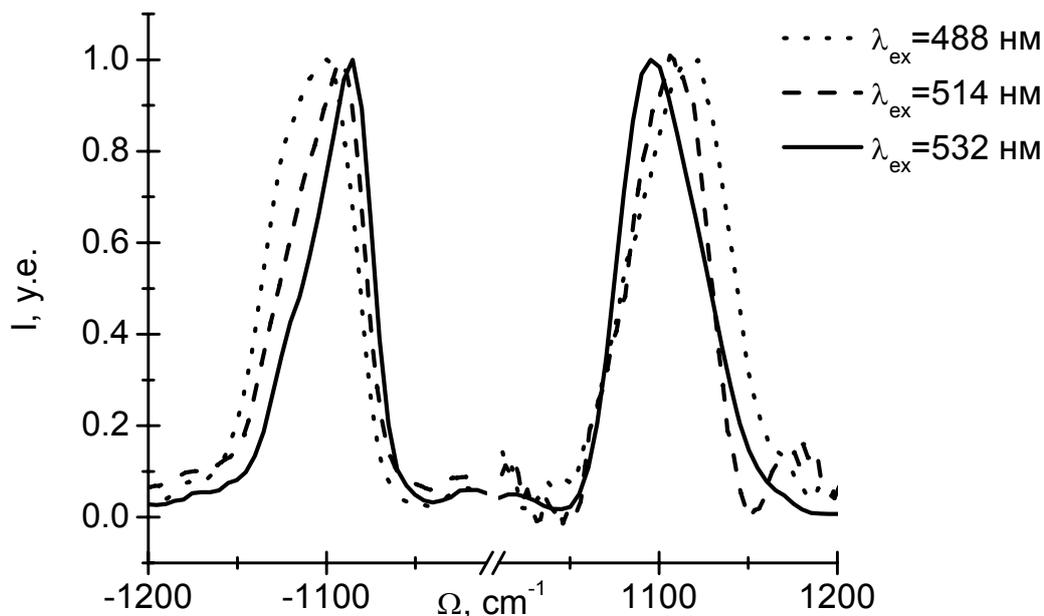


Рис. 3. Спектры КРС валентного колебания С-С связи в пленке транс-НПА при возбуждении на λ_{ex} в стоксовой (слева) и антистоксовой (справа) областях. Данные нормированы на интенсивность в максимуме.

Далее в работе рассмотрена модельная одномерная сопряженная цепь, содержащая дефекты сопряжения. Принято, что все углерод-углеродные связи эквивалентны, а наличие дефекта приводит к разрыву сопряжения в том узле, на котором он расположен, и не затрагивает другие узлы. Цепь замкнута в кольцо. Дефекты считаются статистически независимыми. Показано, что вероятность обнаружить сопряженный фрагмент длины i в цепи из L узлов, содержащей n дефектов, равна:

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

При средней концентрации дефектов $q=n/L$ и $L \rightarrow \infty$ из выражения для $P_{L,i}^n$ получено распределение по длинам сопряжения:

$$P_i^q = e^{-i \cdot q} \cdot (e^q - 1). \quad (2)$$

Считается, что СП можно представить как набор фрагментов сопряженной цепи ПА, вводится понятие эффективной длины сопряжения (ЭфДС). Под ЭфДС

фрагмента цепи СП, содержащего дефекты сопряжения, мы понимаем длину сопряжения соответствующей модельной молекулы без дефектов, эквивалентной данному фрагменту цепи СП с точки зрения взаимодействия с оптическим излучением. ЭфДС определяется, главным образом, масштабом делокализации π -электронов вдоль цепи. ЭфДС зависит не от количества мономерных звеньев в полимерной цепи, которое обычно превышает тысячи, а от концентрации дефектов сопряжения.

В работе развита модель взаимодействия транс-ПА со светом. Поглощение света и КРС на фрагменте цепи транс-ПА заданной длины рассчитано в рамках молекулярного подхода. Учтено резонансное возрастание эффективности КРС вблизи полос электродипольного поглощения. Электронно-колебательные переходы в спектре поглощения рассмотрены в соответствии с принципом Франка-Кондона в гармоническом приближении. Дефекты сопряжения в транс-ПА введены через распределение по ЭфДС (2). Зависимость частот колебательных мод и положения края электродипольного поглощения фрагмента цепи транс-ПА от ЭфДС i определяется соотношениями вида $c+d/i$, где коэффициенты c вычислены при подгонке модели под эксперимент, а d взяты из литературы. Описанная выше модель названа моделью поглощения света и КРС в транс-ПА при экспоненциальном распределении по ЭфДС (МЭР).

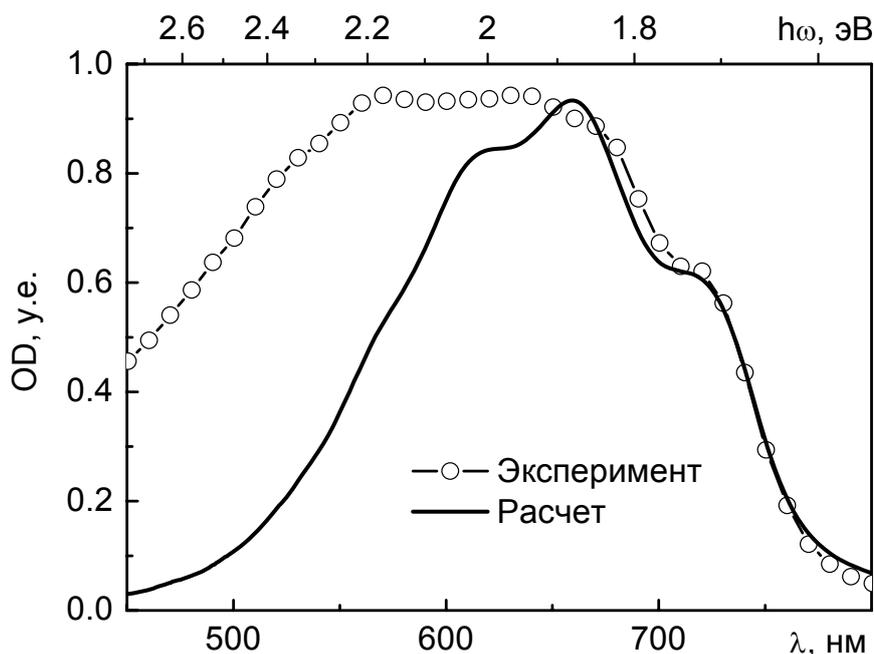


Рис. 4. Экспериментальный спектр поглощения света раствора НПА (транс-изомеру соответствует область спектра $\lambda > 650$ нм) и расчетный спектр поглощения света транс-НПА.

МЭР (Рис. 4) позволяет моделировать спектры поглощения транс-НПА. Поглощение света при различных температурах в МЭР может быть описано варьированием одного параметра q . В рамках МЭР рассчитаны спектры КРС транс-НПА и их дисперсионные зависимости. Получено, что МЭР описывает экспериментально наблюдаемую дисперсию КРС в транс-НПА (Рис. 5).

Проведено сравнение МЭР с моделью бимодального распределения и моделью амплитудных мод. Показано, что основные особенности спектров поглощения света и КРС, предсказываемые этими моделями и обнаруженные экспериментально в ПА Ширакавы, могут быть объяснены в рамках МЭР.

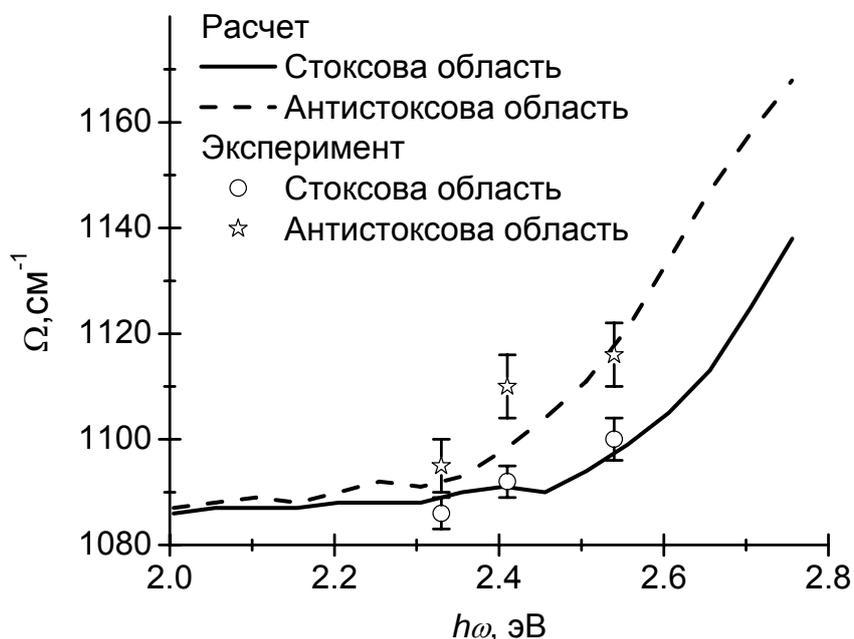


Рис. 5. Расчетные зависимости положения пика КРС валентного колебания С-С связи в пленке транс-НПА от энергии фотона возбуждения и результаты эксперимента.

В четвертой главе представлены результаты исследования ДАК МЕН-PPV (поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен винилен], донор электронов) и TNF (тринитрофлуоренон, электронный акцептор), см. Рис. 6, методами спектроскопии оптического поглощения, светорассеяния и КРС. Изучены пленки субмикронной толщины и растворы в хлорбензоле (концентрация компонент 1-2.5 г/л) при молярных соотношениях TNF:МЕН-PPV X от 0 до 2.

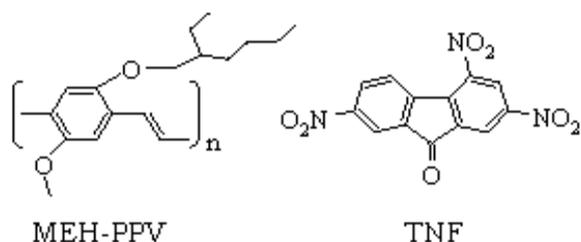


Рис. 6. Названия и химическая структура изучаемых материалов.

Спектр поглощения ДАК (Рис. 7) сдвинут в красную область и имеет хвост поглощения до 800 нм по сравнению с пленками МЕН-PPV. Смещение пика поглощения смеси достигает 30 нм при $X \approx 0.5$. В растворах смеси МЕН-PPV/TNF

также обнаружен хвост поглощения в области 600-800 нм, но пик оптического поглощения не смещается.

Методом оптической микроскопии показано, что при $X \geq 1$ молекулы TNF образуют собственную микрокристаллическую фазу в пленке ДАК, при $X \leq 0.5$ эффекта разделения фаз МЕН-PPV и TNF не обнаружено.

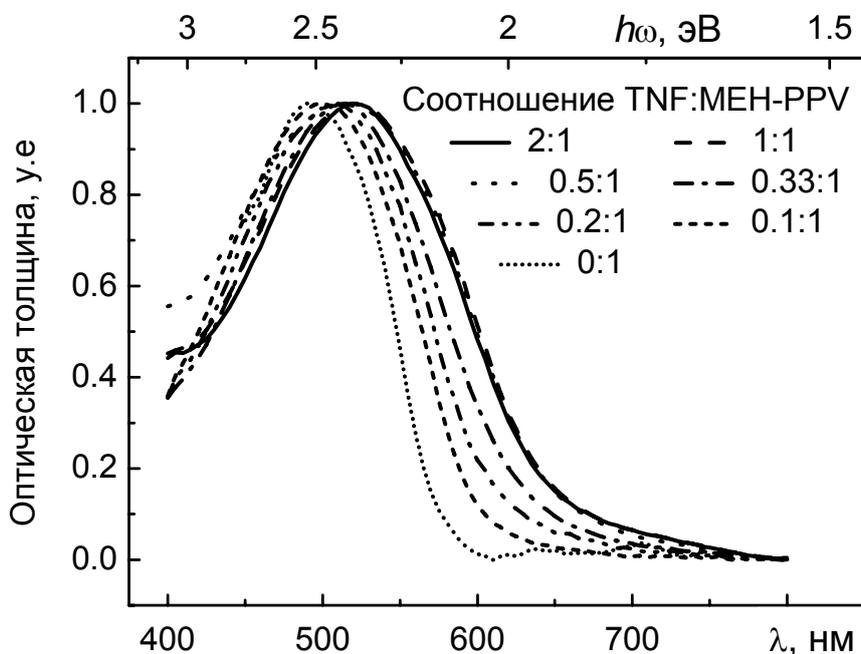


Рис. 7. Спектры поглощения пленок смеси МЕН-PPV/TNF.

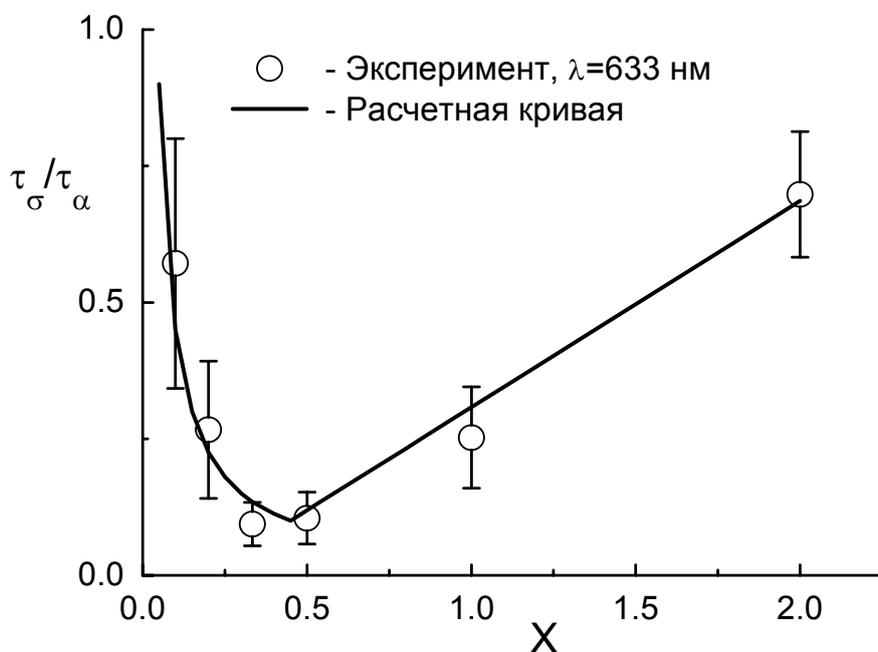


Рис. 8. Экспериментальные значения τ_σ/τ_a при различных X для пленок смеси МЕН-PPV/TNF при $\lambda=633$ нм и расчетная кривая.

В соответствии с описанной в главе 2 методикой определены τ_α и τ_σ для пленок смеси МЕН-PPV/TNF на длинах волн 633, 675 и 810 нм при различных X . Предложена модель светорассеяния на кластерах акцептора, согласно которой находящийся в пленке ДАК акцептор может либо образовывать КПЗ с молекулами донора, либо агрегироваться в кластеры. Считается, что формирование КПЗ приводит к появлению поглощения, а агрегаты влияют на светорассеяние смеси. В рамках модели получены соотношения:

$$\frac{\tau_\sigma}{\tau_\alpha} \cong \frac{a}{X}, \text{ при } X < \gamma, \quad \frac{\tau_\sigma}{\tau_\alpha} \cong \frac{a}{\gamma} + b \cdot \left(\frac{X}{\gamma} - 1 \right), \text{ при } X > \gamma, \quad (3)$$

где a , b – параметры модели, определяемые из эксперимента, γ – соотношение акцептор:донор КПЗ. На Рис. 8 приведена аппроксимация экспериментальных данных соотношениями (3), получено $\gamma=0.45\pm 0.1$.

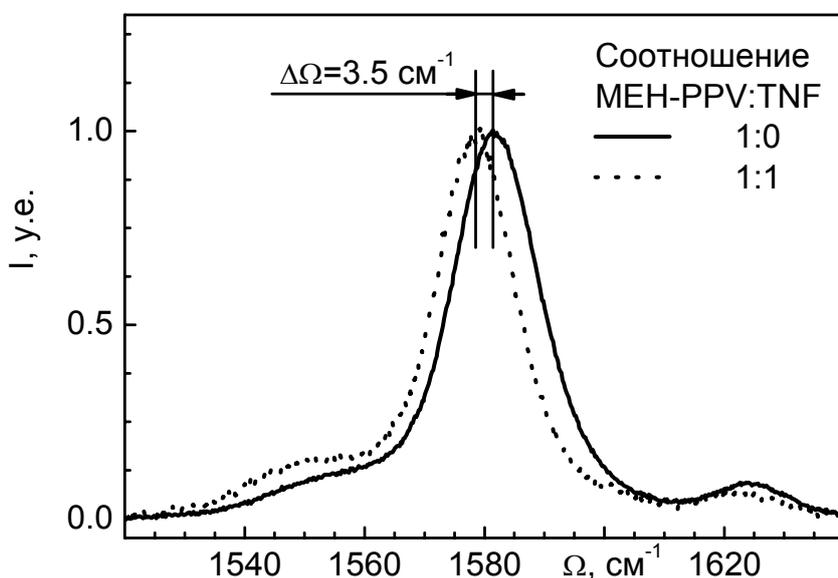


Рис. 9. Спектр КРС пленки МЕН-PPV и МЕН-PPV/TNF в области, соответствующей симметричному колебанию растяжения–сжатия фенильных групп МЕН-PPV.

Обнаружена зависимость положения наиболее интенсивной линии КРС МЕН-PPV на $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$, чувствительной к величине электронной плотности на π -сопряженном остове МЕН-PPV, от X в пленках (Рис. 9) и растворах смеси МЕН-PPV/TNF. Показано, что при малых X смещение линии КРС $\Delta\Omega$ пропорционально X , при $X > 0.4 \pm 0.1$ $\Delta\Omega$ изменяется слабо, т.е. происходит насыщение смещения. Максимальное $\Delta\Omega$ в пленке составляет 3.5 см^{-1} (Рис. 9), в растворах – $4\text{-}6 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от концентрации компонент.

Проведен совместный анализ экспериментальных результатов по КРС, светорассеянию и поглощению света в пленках и растворах смеси МЕН-PPV/TNF. Показано, что полученные экспериментальные результаты указывают на формирование слабого межмолекулярного КПЗ в смеси МЕН-PPV/TNF.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

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, 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 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 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 Ширакавы. 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 доле TNF менее 0.45 однородна на масштабах более 1 мкм, светорассеяние в пленке мало. При большей доле TNF наблюдается формирование фазы TNF 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.

Публикации

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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 (2 pages).
6. 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*, Pt. 5-1-5.
7. 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 Abstracts, F/PI.03.
8. 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.
9. 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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.
 14. 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.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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>.

18. А. А. Бакулин, А. Н. Ходарев, Д. С. Мартьянов, С. Г. Елизаров, И. В. Головнин, Д. Ю. Паращук, С. А. Арнаутов и Е. М. Нечволодова, "Комплексы с переносом заряда сопряженного полимера", *Доклады Академии Наук*, т. 398, № 6, сс. 774-776 (2004).
19. 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, н. 9, сс. 583-586 (2005).
20. 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).
21. 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).
22. С.А. Арнаутов, Е.М. Нечволодова, А.А. Бакулин, С.Г. Елизаров, А.Н. Ходарев, Д.С. Мартьянов и Д.Ю. Паращук, "Влияние метода получения на оптические свойства тонких пленок сопряженного полимера", *Высокомолекулярные соединения*, т. 47, № 7, сс. 1-7 (2005).