

На правах рукописи

ПАРАЩУК ОЛЬГА ДМИТРИЕВНА

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

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

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

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук

Лаптинская Татьяна Васильевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Пенин Александр Николаевич,

физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва;

доктор физико-математических наук, профессор

Данилейко Юрий Константинович,

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва

Ведущая организация: Институт спектроскопии РАН, Троицк Московской области

Защита диссертации состоится «16» июня 2011 г. в 16³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория имени С.А. Ахманова.

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

Автореферат разослан «___» _____ 20___ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.31,

кандидат физико-математических наук, доцент

Т.М. Ильинова

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Полупроводниковые или сопряжённые полимеры (СП) — перспективные органические материалы для использования в оптоэлектронных и фотонных устройствах, поскольку данные материалы совмещают в себе свойства полупроводников (люминесценция, проводимость и т.д.) и привлекательные свойства полимеров (пластичность, малый вес и т.д.).

Уникальные свойства СП позволяют им служить перспективной основой для изготовления солнечных фотоэлементов большой площади. На данный момент максимальная эффективность фотоэлектрического преобразования энергии солнечного света в полимерных фотоэлементах превышает 8%. Они основаны на донорно-акцепторных композициях (ДАК) сопряжённых полимеров, в которых сформирован объемный гетеропереход. При этом морфология объемного гетероперехода, в частности масштаб разделения фаз донора и акцептора, во многом определяет эффективность фотоэлемента.

Недавно были обнаружены межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся между СП и некоторыми низкомолекулярными акцепторами в основном состоянии. КПЗ оказывает значительное влияние на функционирование органических солнечных фотоэлементов: во-первых, КПЗ обладает полосой поглощения в красной и ИК областях спектра, что позволяет расширить диапазон fotocувствительности донорно-акцепторной смеси в область оптической щели СП; во-вторых, наличие КПЗ в ДАК влияет на разделение фаз акцептора и донора в пленке, что в свою очередь определяет морфологию пленки, а значит и характеристики объемного гетероперехода. Вместе с тем, такие основные характеристики КПЗ полупроводниковых полимеров, как константа ассоциации и коэффициент экстинкции, практически не исследованы. Значения данных величин могут быть получены из анализа спектров поглощения и комбинационного рассеяния донорно-акцепторных смесей на основе СП.

Влияние КПЗ на конформационное состояние полимера в растворе в принципе может быть использовано для управления морфологией объемного

гетероперехода соответствующей пленки, поскольку известно, что конформационное состояние полимера может быть унаследовано из раствора в твердую фазу. Для исследования влияния КПЗ на конформационное состояние цепей СП в растворе широкие возможности дает информативный метод изучения динамики полимерных молекул в растворе – лазерная корреляционная спектроскопия молекулярного рассеяния света, который также называют динамическим рассеянием света (ДРС). Отметим, что растворы донорно-акцепторных смесей полупроводниковых полимеров методом ДРС ранее исследованы не были.

При исследовании донорно-акцепторных смесей СП методом ДРС следует учитывать, что КПЗ в смеси может поглощать возбуждающее лазерное излучение. Эффект поглощения может значительно влиять на данные ДРС и должен быть учтен при анализе экспериментальных данных ДРС. Поэтому необходимо определить условия, при которых возможно получение информации о динамике молекул в поглощающих растворах.

Цели диссертационной работы

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

Защищаемые положения

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

Научная новизна

1. Методом лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света впервые исследовано влияние комплекса с переносом заряда, формирующегося в растворе донорно-акцепторной композиции полупроводникового полимера, на конформационное состояние полимера.
2. Показано, что лазерно-индуцированная конвекция в растворе может проявляться в данных ДРС как гипердиффузионная динамика рассеивателей, сопровождаемая их баллистическим движением.
3. Продемонстрировано, что метод лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в растворах, поглощающих лазерное излучение на длине волны возбуждения, позволяет исследовать динамику молекул растворенного вещества при мощностях, при которых лазерно-индуцированная конвекция не наблюдается.
4. Показано, что концентрация комплекса с переносом заряда в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера с низкомолекулярным органическим акцептором пороговым образом зависит от концентрации акцептора в смеси, и рассчитана функция ассоциации комплекса с переносом заряда в донорно-акцепторной композиции полупроводникового полимера.
5. Предложена гипотеза формирования комплексов с переносом заряда в донорно-акцепторной композиции полупроводникового полимера как процесса с положительной обратной связью.

Практическая значимость

1. Показано, что метод лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в растворах, поглощающих лазерное излучение на длине волны лазерного возбуждения, при мощностях, при которых лазерно-индуцированная конвекция в исследуемом растворе не наблюдается, позволяет исследовать собственную динамику молекул растворенного вещества.
2. Продемонстрировано, что наблюдаемая в методе лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света гипердиффузионная динамика

рассеивателей, сопровождаемая их баллистическим движением, может быть использована для изучения лазерно-индуцированной конвекции.

3. Для комплексов с переносом заряда, формируемых в донорно-акцепторных смесях полупроводникового полимера, введена величина «функция ассоциации», которая может быть применена для характеристики комплексов с переносом заряда полупроводникового полимера.

4. В донорно-акцепторных смесях полупроводникового полимера обнаружен эффект сильного термохромизма, который может быть использован для создания термохромных материалов нового типа.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008» (Россия, Москва, 8-11 апреля 2008 года), VII Международный симпозиум по функциональным π -сопряжённым системам (Австрия, Грац, 21-25 июля 2008 года), 21-й семинар по преобразованию солнечной энергии QUANTSOL 2009 (Австрия, Раурис, 7-14 марта 2009 года), Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2010 (Россия, Казань 23-26 августа 2010 года), 18 Международная конференция по передовым лазерным технологиям ALT 2010 (Нидерланды, г.Игмонд-ан-Зии, 11-16 сентября 2010).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 8 работах, из них 3 статьи в журналах из списка ВАК России: Письма в ЖЭТФ, Physical Chemistry Chemical Physics, а также 5 работ в сборниках трудов конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

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

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.

Содержание работы

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

В первой главе даны современные представления об оптических и электрофизических свойствах СП. Рассмотрены межмолекулярные КПЗ, и описано их влияние на конформационные, оптические и электрофизические свойства донорно-акцепторных смесей СП. Представлены результаты спектроскопии оптического поглощения и комбинационного рассеяния КПЗ, формируемого между СП МЕН-PPV и низкомолекулярным акцептором TNF. Представлено подробное описание метода лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света. Описаны наиболее значимые результаты, которые могут быть получены с помощью метода ДРС в полимерных растворах, а также изложены результаты, полученные ранее для растворов полупроводниковых полимеров. Обоснована перспективность использования метода ДРС для исследования растворов донорно-акцепторных смесей СП, в которых формируется КПЗ. Рассмотрены особенности применения спектроскопии ДРС в растворах, заметно поглощающих возбуждающее лазерное излучение.

Вторая глава посвящена методике и технике эксперимента. Описана процедура приготовления образцов растворов донорно-акцепторных композиций полупроводникового полимера МЕН-PPV, а также раствора фуллерена C₆₀. Все вещества растворяли хлорбензолом в нужных исходных концентрациях C₀ = 0.5 – 4 г/л. Растворы полимера МЕН-PPV и акцептора TNF смешивались в необходимых мольных долях $x = \frac{C_A^M}{C_D^M + C_A^M}$, где C_A^M и C_D^M – молярные концентрации акцептора и донора в смеси, соответственно.

Представлена методика измерения спектров поглощения. Схема экспериментальной установки для измерения данных ДРС показана на Рис. 1. Описана методика проведения эксперимента. Указаны характеристики экспериментального оборудования. Рассмотрена процедура получения автокорреляционной функции (АКФ) интенсивности рассеяния на цифровом корреляторе.

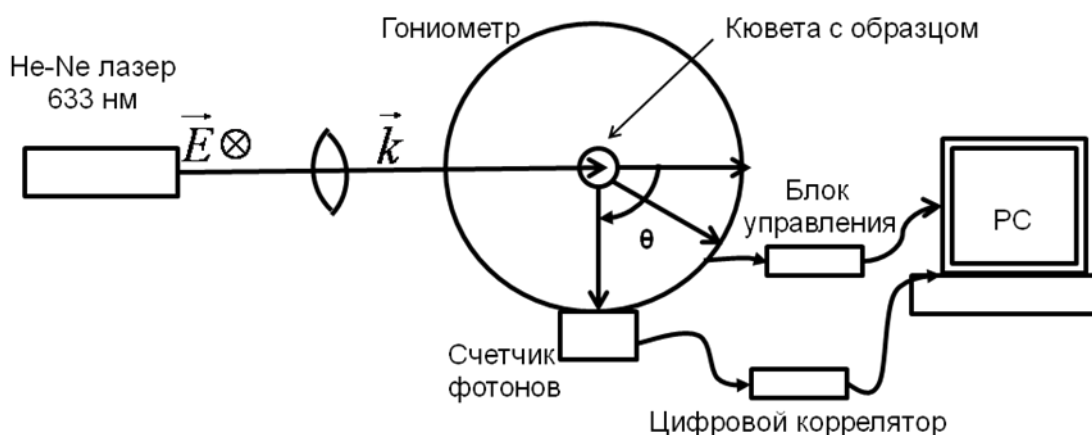


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения данных ДРС.

Представлено подробное описание основных методик математической обработки АКФ: метод CONTIN, основанный на обратном преобразовании Лапласа, и метод аппроксимации АКФ двухкомпонентной функцией Кольрауша-Вильямса-Ватта (КВВ). Метод CONTIN заключается в аппроксимации АКФ суммой экспоненциальных функций с разными параметрами и позволяет восстановить спектр времен релаксации по соответствующей АКФ. Функция КВВ

представляет собой сумму обычной («диффузионной») экспоненты и вытянутой экспоненциальной функции:

$$G_2(t) - 1 = (A \cdot \exp(-t/\tau_f) + (1-A) \cdot \exp(-t/\tau_s)^\beta)^2, \quad (1)$$

где $\tau_{f,s}$ – характерные времена быстрой и медленной мод, соответственно, A – амплитуда быстрой моды, β – параметр вытянутости экспоненциальной функции. Для анализа типа релаксации необходимо построить зависимость обратного времени релаксации $\Gamma_{f,s}=1/\tau_{f,s}$ от вектора рассеяния q . Далее зависимость $\Gamma(q)$ аппроксимируется степенной функцией $\Gamma \propto q^\alpha$ и по значению α делается вывод о типе релаксации в растворе. Отметим, что если $\beta < 1$, АКФ вытянута в область больших времен релаксации, и соответствующая динамика называется субдиффузионной; при $\beta > 1$, АКФ сжата в область малых времен релаксации, и соответствующая динамика называется гипердиффузионной. Проведен сравнительный анализ математических процедур обработки АКФ. При анализе АКФ с помощью функции КВВ релаксация в растворе заведомо разделяется на два типа: быструю диффузионную и произвольную медленную. Данный факт является недостатком предлагаемого подхода по сравнению с методом аппроксимации АКФ, основанном на обратном преобразовании Лапласа. Однако, метод КВВ позволяет описывать такие АКФ, формы которых значительно отличаются от суммы экспоненциальных функций.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты спектроскопии оптического поглощения в донорно-акцепторных композициях растворов и пленок МЕН-PPV:TNF и проанализированы спектры комбинационного рассеяния растворов указанных смесей при разных концентрациях донора и акцептора. Также изложены результаты температурных измерений спектров поглощения растворов МЕН-PPV:TNF.

Обнаружено, что коэффициент поглощения КПЗ резко увеличивается при определённой мольной доле акцептора. Данное значение x будем называть пороговой мольной долей акцептора x_n . Наблюдаются пороговые сдвиги положения КР полос МЕН-PPV на отстройках $\approx 1585 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 966 \text{ см}^{-1}$ при таких же

значениях x_n , при которых происходит пороговый рост поглощения КПЗ. С увеличением исходных концентраций полимера и акцептора значения x_n уменьшаются. Таким образом, чем ниже исходная концентрация веществ, тем большее количество акцептора требуется для достижения порога.

Показано, что пороговые особенности спектров поглощения и КР связаны с пороговой зависимостью концентрации КПЗ от мольной доли акцептора в смеси. Предложена оригинальная методика расчета коэффициента молярной экстинкции КПЗ на основании сопоставления спектров поглощения растворов и пленок смесей МЕН-PPV:TNF. Методика основана на следующих предположениях:

1). Коэффициенты молярной экстинкции полимера и КПЗ в области их поглощения относятся друг к другу одинаково в плёнках и в растворах:

$$\varepsilon_{пол}^n / \varepsilon_{пол}^p = \varepsilon_{КПЗ}^n / \varepsilon_{КПЗ}^p, \quad (2)$$

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

2). При малой мольной доле акцептора в пленке ($x < 0.23$), весь акцептор вовлечен в КПЗ, и, следовательно, концентрация КПЗ в пленке $C_{КПЗ}^n$ равна концентрации акцептора C_A^n . Поэтому $\varepsilon_{КПЗ}^n$ будет определяться следующим образом:

$$\varepsilon_{КПЗ}^n = \alpha_{КПЗ}^n / C_A^n. \quad (3)$$

Было получено значение коэффициента молярной экстинкции КПЗ на длине волны 633 нм в растворе донорно-акцепторной смеси МЕН-PPV:TNF $\varepsilon_{КПЗ}^p = (12.7 \pm 0.6) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Используя полученное значение, можно рассчитать константу ассоциации КПЗ, которая в смеси МЕН-PPV:TNF зависит от концентраций компонент раствора, и поэтому является *функцией ассоциации* КПЗ. Значения функции ассоциации в растворе смеси МЕН-PPV:TNF для разных исходных концентраций донора C_D^0 и акцептора C_A^0 ($C_A^0 = C_D^0 = C_0$) приведены на Рис. 2, где видно, что функция ассоциации (K_a) имеет пороговый характер, т.е. ее значения скачкообразно увеличиваются при концентрации акцептора в смеси $C_A \approx 0.8$ г/л, что соответствует резкому

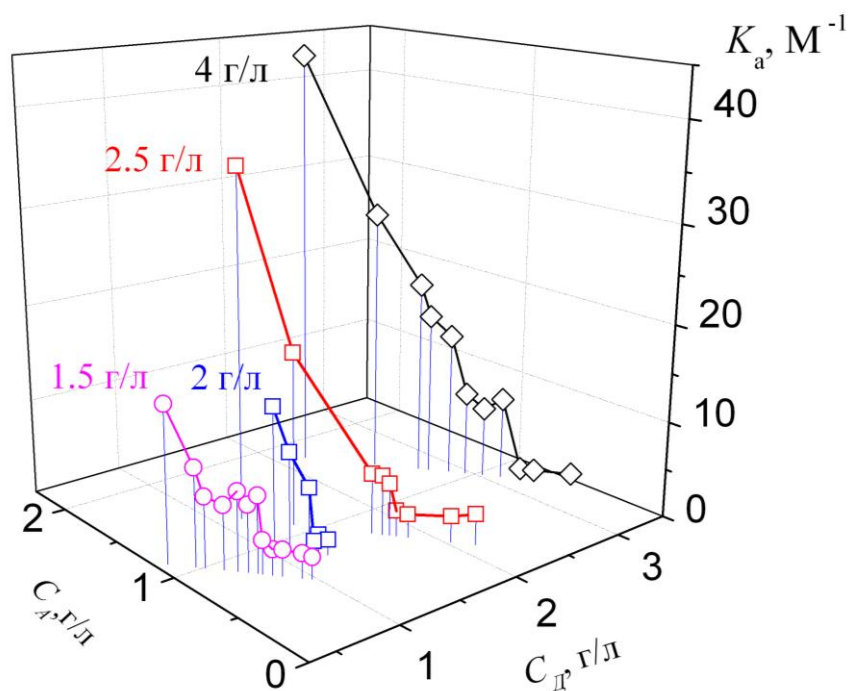


Рис. 2. Функция ассоциации КПЗ для разных исходных концентраций полимера и акцептора. Концентрации C_0 указаны на графике.

увеличению концентрации КПЗ. Отметим, что значение C_A не зависит от исходных концентраций донора и акцептора.

Необычное поведение величины K_a с привлечением данных спектроскопии КР объяснено особенностями взаимодействия цепей сопряжённого полимера МЕН-PPV и низкомолекулярного органического акцептора. В частности, для КР моды на отстройке $\approx 966 \text{ см}^{-1}$ было показано, что при добавлении TNF сопряжённые полимерные цепи становятся более планарными. Планаризация при образовании КПЗ способствует перекрытию π -орбиталей между сопряжёнными цепями, вовлеченными в КПЗ, и соседними молекулами акцептора. Кроме того, два сопряжённых сегмента могут быть вовлечены в КПЗ так, что молекула акцептора взаимодействует сразу с двумя сегментами, находясь между ними как в сэндвиче (Рис. 3). Поэтому, можно ожидать, что вероятность формирования следующего КПЗ рядом с предыдущим, т.е. на этом же или на соседнем сегменте, будет выше, чем вероятность формирования КПЗ между цепями, не вовлеченными в КПЗ. В результате процесс формирования КПЗ представляет

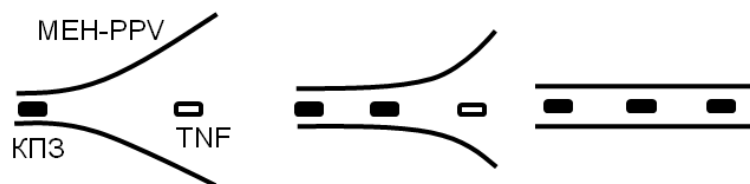


Рис. 3. Иллюстрация планаризации полимерных цепей в результате образования КПЗ. Черные кривые представляют собой полимерные цепи, закрашенные прямоугольники – молекулы TNF, вовлеченные в КПЗ, а незакрашенные прямоугольники – свободные молекулы TNF.

собой процесс с положительной обратной связью: чем выше концентрация КПЗ, тем выше вероятность дальнейшего комплексообразования. Наличие обратной связи может являться причиной порогового роста концентрации КПЗ. При низкой мольной доле акцептора в смеси $x < x_n$ ($C_A < 0.8$ г/л) концентрация КПЗ слишком низка, чтобы замкнуть эффективную обратную связь. При $x \geq x_n$ ($C_A \geq 0.8$ г/л) обратная связь «включается», цепи становятся более планарными, и концентрация КПЗ начинает резко увеличиваться, что приводит к пороговым особенностям, наблюдаемым в спектрах поглощения и КР. Отметим, что описанный механизм формирования КПЗ в смеси полупроводникового полимера благодаря высокой вероятности образования следующего КПЗ рядом с предыдущим может приводить к формированию доменов планаризованных сопряжённых цепей, концентрация КПЗ внутри которых значительно превосходит локальную концентрацию КПЗ вне этих доменов.

Обнаружено, что смесь МЕН-PPV:TNF обладает выраженными термохромными свойствами: изменением температуры раствора можно влиять на взаимодействие полимера и акцептора в основном электронном состоянии, вследствие чего существенно меняется цвет смеси. Зависимость поглощения КПЗ от температуры проявляет гистерезис, который вызван наличием положительной обратной связи между концентрациями КПЗ и акцептора в ДАК сопряжённого полимера.

В четвёртой главе представлены экспериментальные результаты по лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света в

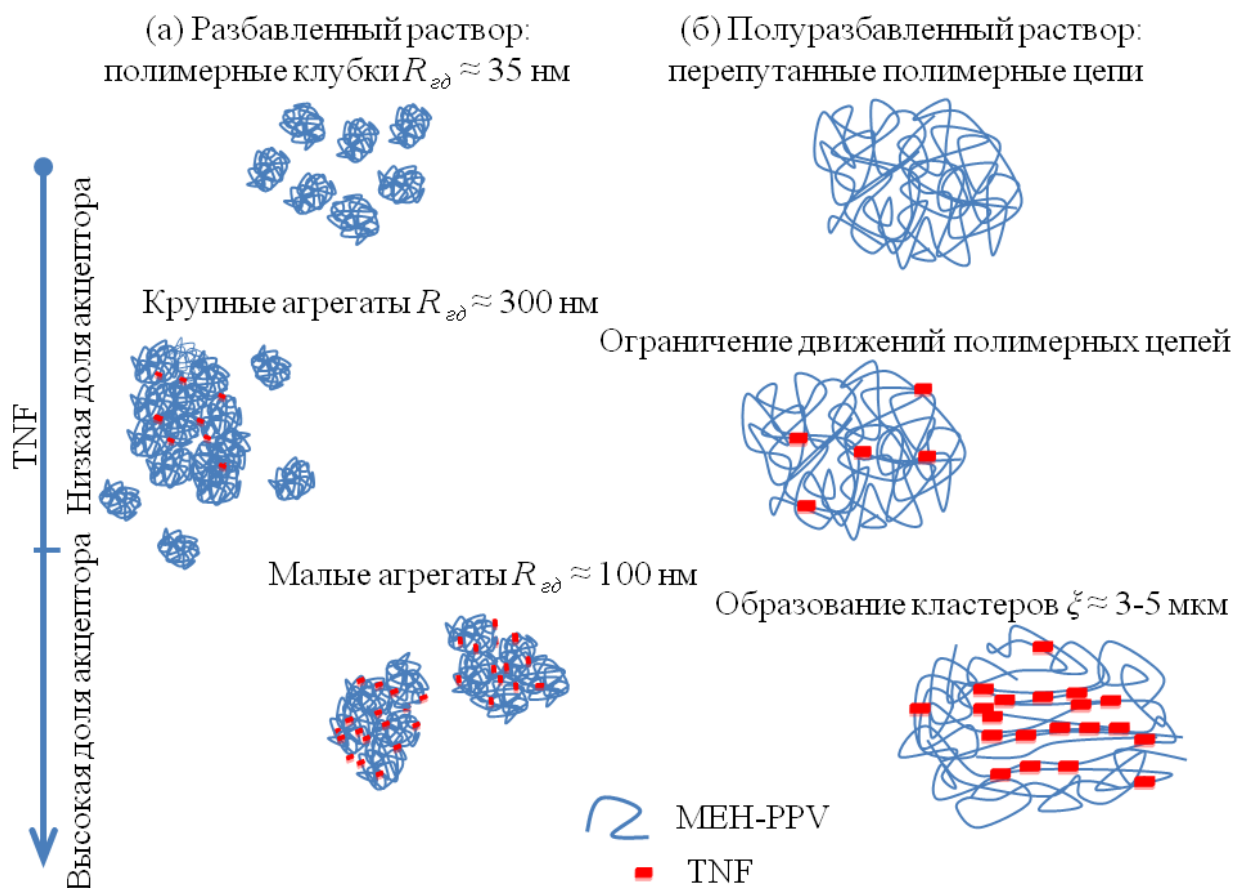


Рис. 4. Схема взаимодействия полимера МЕН-PPV с акцептором TNF при различных концентрациях полимера и акцептора.

растворах чистого полимера МЕН-PPV и смесей МЕН-PPV:TNF. Определён гидродинамический радиус макромолекул МЕН-PPV ($M_w=420\,000$ г/моль) в разбавленном растворе ($C_0 < 1.5$ г/л) в хлорбензоле $R_{gd}=35\pm 5$ нм. Показано, что в полуразбавленном растворе МЕН-PPV ($C_0 > 1.5$ г/л) в хлорбензоле динамика перепутанных сопряжённых цепей может быть описана в рамках функции Кольрауша-Вильямса-Ватта, т.е. может быть разделена на быструю диффузионную динамику внутри блоков размером $\xi=14.4\pm 0.7$ нм и медленную субдиффузионную ($\beta < 1$, в частности $\beta \approx 0.55$ при углах рассеяния $> 90^\circ$) динамику, характеризующуюся зависимостью обратного времени релаксации от волнового вектора $\Gamma_s(q) \propto Aq^4$ с $A=(1.0\pm 0.1)\times 10^{-19}$ см⁴/с.

В смеси МЕН-PPV:TNF обнаружено четыре качественно различных типа динамики молекул полимера в зависимости от концентраций полимера и акцептора, что проиллюстрировано на Рис. 4.

В разбавленном растворе МЕН-PPV данные ДРС указывают на наличие агрегатов с $R_{2D} \approx 300$ нм при концентрации TNF в смеси ниже 0.8 г/л, и $R_{2D} \approx 100$ нм при концентрации TNF в смеси выше 0.8 г/л. Формирование агрегатов может быть объяснено образованием КПЗ между сопряжёнными сегментами разных полимерных клубков. При концентрации TNF в смеси ниже 0.8 г/л агрегаты нестабильны и распадаются через несколько дней, что можно объяснить тем, что мольная доля акцептора в смеси ниже пороговой, концентрация КПЗ мала и, соответственно, количество сшивок в агрегатах мало. При концентрации TNF в смеси выше 0.8 г/л агрегаты стабильны, что можно объяснить тем, что при мольной доле акцептора выше пороговой концентрация КПЗ велика и, соответственно, количество сшивок между сопряжёнными сегментами исходно изолированных макромолекул велико.

В полуразбавленном растворе полупроводникового полимера МЕН-PPV данные ДРС указывают на ограничение флуктуационных движений сопряжённых цепей полимера и преобладанию мелкомасштабных корреляций на характерных масштабах ≈ 100 нм при концентрации акцептора в смеси ниже 0.8 г/л; и на доминирование крупномасштабных корреляций на характерных пространственных масштабах ≈ 5 мкм при концентрации акцептора TNF в смеси выше 0.8 г/л. Указанные особенности вызваны формированием КПЗ между сопряжёнными сегментами полимера МЕН-PPV. Причиной ограничения флуктуационных движений при концентрации акцептора в смеси ниже 0.8 г/л может быть вовлечение в КПЗ различных полимерных цепей, таким образом, что TNF находится между цепями. Среди множества перепутанных цепей появляются сшивки типа МЕН-PPV–TNF–МЕН-PPV, которые ограничивают взаимосвязанные флуктуации концентрации цепей, в частности дальние корреляции. При концентрации акцептора в смеси ≈ 0.8 г/л наблюдается резкое увеличение концентрации КПЗ в результате включения в смеси положительной обратной связи: формирование КПЗ вызывает планаризацию цепей, что в свою очередь способствует образованию следующих КПЗ рядом с уже образованным. Можно полагать, что в результате такого механизма формирования КПЗ в

полуразбавленной смеси образуются кластеры планаризованных цепей, которые связаны между собой множеством рядом расположенных сшивок-КПЗ МЕН-PPV–TNF–МЕН-PPV. Наличие таких кластеров объясняет преобладание крупномасштабных корреляций при концентрации акцептора TNF в смеси выше 0.8 г/л.

Таким образом, различия динамики в растворах смеси МЕН-PPV:TNF при разных концентрациях акцептора объяснены включением положительной обратной связи при концентрации акцептора в смеси ≈ 0.8 г/л и соответствующим резким ростом концентрации КПЗ.

Получено, что динамика в полуразбавленном растворе смеси МЕН-PPV:TNF может быть описана в рамках функции Кольрауша-Вильямса-Ватта и, также как и в чистом растворе полимера, может быть разделена на быструю диффузионную динамику внутри блобов и медленную субдиффузионную динамику перепутанных цепей полимера. Представлен сравнительный анализ результатов, полученных при обработке АКФ в полуразбавленном растворе полимера с помощью метода CONTIN и аппроксимации функцией КВВ. Предложено, что для полного описания времен и типов релаксации в системе полезно независимое использование двух описанных методов аппроксимации (функции КВВ и метода CONTIN) и дальнейший сравнительный анализ результатов, полученных с помощью этих двух методов.

В пятой главе представлены результаты ДРС для растворов, заметно поглощающих лазерное излучение на длине волны лазерного возбуждения. Показано, что форма АКФ в поглощающих растворах зависит от мощности лазерного излучения. На Рис. 5 показаны АКФ для смеси МЕН-PPV:TNF, измеренные при разных лазерных мощностях, и их аппроксимации функцией КВВ. Важно, что АКФ для чистого полимера не зависит от мощности лазерного излучения (вставка Рис. 5) в отличие от АКФ смеси. Пространственные спектры обратных времен медленной релаксации $\Gamma_s(q)$ в смесях хорошо аппроксимируются линейной функцией от q ($\Gamma_s = Vq$) при $q < 0.023$ нм⁻¹, что

является свидетельством наличия в смеси баллистического движения рассеивателей со скоростями $V=19\pm 1$ и 29 ± 2 мкм/с для МЕН-PPV:TNF=1:0.15 и МЕН-PPV:TNF=1:0.2, соответственно. Показано, что рост скорости баллистического движения с ростом мольной доли акцептора в смеси соответствует растущему поглощению в смеси на длине волны возбуждения ДРС (633 нм) (Табл. 1). Медленная динамика в чистом полимере и в донорно-акцепторной смеси при высоких мощностях $P > 5$ % (1 мВт) проявляется по-разному: в растворе МЕН-PPV медленная релаксация приписана дальним корреляциям взаимосвязанных движений перепутанных π -сопряжённых цепей ($G_s \propto q^4$), тогда как в смеси медленное движение оказывается баллистическим ($G_s \propto q$). Баллистическое движение отличается от обычного диффузионного движения: смещение рассеивателей при баллистическом движении растёт линейно со временем t , тогда как при диффузии оно растёт как $t^{1/2}$. Линейная зависимость $\Gamma(q)$ сопровождается АКФ, описываемой сжатой экспоненциальной функцией с параметром β , достигающим 2, что свидетельствует о гипердиффузионной динамике в смеси МЕН-PPV:TNF. Для исследования причин появления гипердиффузионной динамики в работе был также исследован раствор фуллерена C_{60} . При лазерной мощности $P > 1.5\%$ (0.3 мВт) в растворе фуллерена C_{60} наблюдается гипердиффузионная динамика, очень похожая на динамику полимера в смеси при $P > 5\%$ (1 мВт). Существенно, что сходные результаты ДРС, демонстрирующие гипердиффузию, наблюдаются в растворах с принципиально различной структурой молекул: перепутанные цепи сопряжённого полимера и агрегаты фуллерена.

Показано, что причиной гипердиффузионной динамики в смеси МЕН-PPV:TNF и в растворе C_{60} является лазерно-индуцированная конвекция в растворе, вызванная его лазерным нагревом за счет поглощения на длине волны возбуждения ДРС. Поглощение в чистом полимере на длине волны 633 нм более чем в 30 раз меньше, чем в других образцах, поэтому в чистом полимере гипердиффузионной динамики и конвекции не наблюдается. Поглощение всех образцов и соответствующие баллистические скорости приведены в Табл. 1.

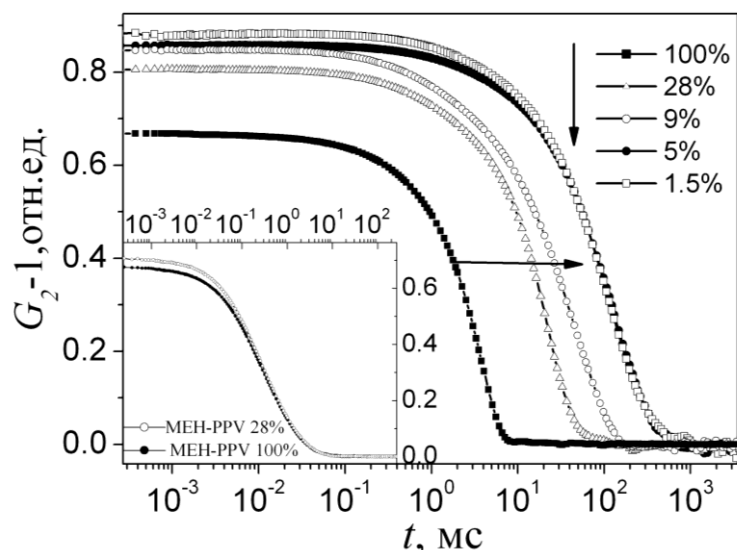


Рис. 5. АКФ для смеси МЕН-PPV:TNF=1:0.45, измеренные при различных лазерных мощностях и при значении волнового вектора $q=0.0075 \text{ nm}^{-1}$ ($\theta=30^\circ$). На вставке приведены АКФ чистого полимера, измеренные при различных лазерных мощностях и при $q=0.022 \text{ nm}^{-1}$ ($\theta=90^\circ$). Сплошные кривые – аппроксимации АКФ с помощью функции КВВ. Значения мощности 100% соответствуют значению 20 мВт.

Конвекция проявляется в данных ДРС как баллистическое движение с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с в зависимости от поглощения образца и лазерной мощности. Чем ниже мощность лазерного излучения, тем меньше поглощаемая мощность, тем меньше температурный градиент, вызывающий конвекцию, и тем меньше соответствующая скорость конвекции. В гравитационном поле более нагретые области перемещаются вверх, где они остывают и направляются вниз, формируя конвективный замкнутый поток. Только те компоненты конвекционной скорости, которые лежат в плоскости, определяемой волновыми векторами входного и рассеянного пучков, оказывают влияние на сигнал рассеяния. Рассеяние на флуктуациях концентрации, вызванных конвекцией, оказывается доминирующим по сравнению с рассеянием, связанным с собственными молекулярными движениями растворенного вещества.

Для оценки движущей силы конвекции, т.е. индуцированного лазерным излучением температурного градиента, была измерена зависимость от поглощенной мощности P_a угла расходимости θ в дальней зоне пучка,

прошедшего через поглощающую среду. На основании полученной зависимости были осуществлены оценки локального приращения показателя преломления в радиальном направлении Δn и локального изменения температуры ΔT ; значения полученных величин приведены в Табл. 1. Было определено, что конвекция с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с может быть вызвана разностью температур 0.1 – 0.2 К.

Установлено, что при значениях поглощенной мощности меньшей, чем 0.2 и 0.1 мВт для МЕН-PPV:TNF и C_{60} , соответственно, гипердиффузионная динамика в растворах переходит в субдиффузионную в смеси и в диффузионную в C_{60} . Действительно, в растворе МЕН-PPV:TNF зависимость Γ_s от q перестает быть линейной, и аппроксимация данных функцией $\Gamma_s(q) \propto Aq^\alpha$ дает $\alpha \approx 4$, что в точности совпадает с результатом для чистого полимера, пространственный спектр параметра β в смесях также становится похож на аналогичный для чистого полимера. В растворе C_{60} пространственный спектр проявляет квадратичную зависимость $\Gamma_s = Dq^2$, а значения параметра β оказываются равными 1 и не зависящими от q , что является свидетельствами диффузионной динамики в растворе. Таким образом, при значениях поглощенной мощности меньших, чем 0.2 и 0.1 мВт для МЕН-PPV:TNF и C_{60} , соответственно, метод ДРС дает возможность исследовать собственную динамику молекул в растворе.

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

Табл. 1. Коэффициенты поглощения, соответствующие конвекционные (баллистические) скорости, соотношение $(\partial n/\partial T)/\kappa$, где κ – коэффициент теплопроводности раствора, Δn и ΔT - локальные приращения показателя преломления и температуры для различных образцов, соответственно.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. При исследовании методом лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света растворов донорно-акцепторных смесей МЕН-PPV:TNF и фуллерена C_{60} , поглощающих лазерное излучение на длине волны возбуждения, наблюдается гипердиффузионная динамика рассеивателей, сопровождаемая их баллистическим движением, при таких лазерных мощностях, при которых в растворе развивается лазерно-индуцированная конвекция. Показано, что конвекция с характерными скоростями 5 – 60 мкм/с (в зависимости от мощности лазерного излучения и коэффициента поглощения в растворе) связана с разностью температур 0.1— 0.2 К в области фокуса лазерного пучка.

2. Метод лазерной корреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света дает возможность исследовать собственную динамику молекул в растворе при такой мощности лазерного излучения, при которой лазерно-индуцированная конвекция в растворе не наблюдается, что показано на примере диффузии агрегатов фуллерена C_{60} и движений макромолекул полупроводникового полимера в смеси МЕН-PPV:TNF:

- в разбавленном растворе смеси полупроводникового полимера МЕН-PPV с органическим акцептором TNF при низкой концентрации акцептора в смеси (<0.8 г/л) обнаружены нестабильные агрегаты (время жизни — несколько дней) с гидродинамическим радиусом ≈ 300 нм, а при высокой концентрации акцептора в смеси (>0.8 г/л) – стабильные агрегаты с гидродинамическим радиусом ≈ 100 нм. В обоих случаях появление агрегатов объяснено формированием комплексов с переносом заряда МЕН-PPV–TNF–МЕН-PPV, действующих как сшивки между сопряжёнными сегментами исходно изолированных макромолекул;

- в полуразбавленном растворе смеси полупроводникового полимера МЕН-PPV с органическим акцептором TNF при концентрации акцептора в смеси

ниже 0.8 г/л обнаружено ограничение флуктуационных движений перепутанных полимерных цепей по сравнению с раствором чистого полимера и преобладание мелкомасштабных корреляций (корреляционная длина $\zeta \approx 100$ нм). При высокой концентрации акцептора в смеси (>0.8 г/л) крупномасштабные корреляции (корреляционная длина $\zeta \approx 5$ мкм) доминируют, что приписано формированию кластеров планаризованных сопряжённых сегментов полимера. Различия в динамике при разных концентрациях акцептора в смеси объяснены включением положительной обратной связи при концентрации акцептора в смеси выше 0.8 г/л;

- автокорреляционная функция интенсивности рассеяния в растворах чистого полимера МЕН-PPV и смеси МЕН-PPV:TNF описывается с помощью функции Кольрауша-Вильямса-Ватта. В полуразбавленных растворах медленная релаксация соответствует субдиффузионной динамике перепутанных сопряжённых цепей, а обратное время медленной релаксации характеризуется зависимостью от волнового вектора $\Gamma_s(q) \propto Aq^4$ с $A=(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-19}$ см⁴/с для чистого полимера и $A=(8.0 \pm 0.3) \times 10^{-20}$ см⁴/с для полимерной смеси.

3. В растворах смесей полупроводникового полимера МЕН-PPV с органическим акцептором TNF наблюдается скачкообразное увеличение оптического поглощения полосы комплекса с переносом заряда, образованного между МЕН-PPV и TNF, и скачкообразный сдвиг максимума КР полос на отстройках ≈ 1585 см⁻¹ и ≈ 966 см⁻¹ спектра КР полимера при определенной концентрации акцептора в смеси (≈ 0.8 г/л) в смеси. Перечисленные пороговые особенности приписаны скачкообразному росту концентрации КПЗ в растворе смеси. Продемонстрировано, что «константа ассоциации» КПЗ зависит от концентраций компонент раствора и, таким образом, является *функцией ассоциации* КПЗ. Получены значения функции ассоциации КПЗ от 1.5 до 45 М⁻¹ в зависимости от концентраций полимера и акцептора в смеси.

4. Пороговая зависимость концентрации КПЗ в растворе смеси полупроводникового полимера МЕН-PPV и органического акцептора TNF от

концентрации акцептора в смеси объяснена наличием положительной обратной связи: образование КПЗ приводит к планаризации полимерных цепей, что в свою очередь увеличивает вероятность образования следующего КПЗ рядом с уже образованным.

Публикации

1. Паращук О.Д., Сосоров А.Ю., Бруевич В.В., Паращук Д.Ю., Пороговое образование межмолекулярного комплекса переноса заряда полупроводникового полимера.//**Письма в ЖЭТФ**, **2010**. Т. 91: с. 379-384.
2. Parashchuk O.D., Bruevich V.V., Paraschuk D.Y., Association function of conjugated polymer charge-transfer complex.//**Physical Chemistry Chemical Physics**, **2010**. V. 12: p. 6021 - 6026.
3. Parashchuk O.D., Laptinskaya T.V., Paraschuk D.Y., Macromolecular dynamics of conjugated polymer in donor-acceptor blends with charge transfer complex.// **Physical Chemistry Chemical Physics**, **2011**. V.13: p. 3775-3781.
4. Паращук О.Д., Образование комплекса с переносом заряда сопряжённого полимера: «функция ассоциации» и схлопывание распределения полимерных клубков по размерам, «Ломоносов-2008». Москва, Россия, 8-11 апреля **2008**. Материалы докладов, с. 175-176.
5. Paraschuk O.D., Laptinskaya T.V., Paraschuk D.Y., Transformation of МЕН-PPV conformation upon formation of charge transfer complex with organic acceptor: probing by dynamic light scattering, in The 8th International Symposium on Functional pi-electron Systems. Graz, Austria, July 21-25, **2008**. Abstract Book, p. P-185.
6. Paraschuk O.D., Bruevich V.V., Laptinskaya T.V., Paraschuk D.Y., Dramatic change in conformation of МЕН-PPV in donor-acceptor blends: towards controlling morphology of organic bulk heterojunctions, in Proceedings of the 21th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, QUANTSOL 2009. Rauris, Austria, March 7-14, **2009**. On-line proceedings http://www.quantisol.org/qu09_pub.htm.
7. Parashchuk O.D., Laptinskaya T.V., Paraschuk D.Y., Laser dynamic light scattering in donor-acceptor blend of semiconductor polymers in Advanced Laser

Technologies Conference ALT'10. Egmond aan Zee, the Netherlands, September 11-16, **2010**. Book of Abstract.

8. Parashchuk O.D., Laptinskaya T.V., Bruevich V.V., Sosorev A.Y., Paraschuk D.Y., Conformation changes of MEH-PPV in donor-acceptor blends: towards controlling morphology of organic bulk heterojunctions, in International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2010)/International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2010). Kazan, Russia, August 23-26, **2010**. Proceedings p. ITuU12-69.