

На правах рукописи

Сосоров Андрей Юрьевич

**ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА
МЕЖДУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И
ОРГАНИЧЕСКИМИ АКЦЕПТОРАМИ**

Специальность 02.00.06 — высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва— 2014

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

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Паращук Дмитрий Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Годовский Дмитрий Юльевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Физического
института им. П. Н. Лебедева РАН

Кобрянский Валерий Михайлович

Ведущая организация:

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Защита состоится 19 февраля 2015 г в 15 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском Государственном
Университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной
библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на
странице в Интернет:

<http://www.phys.msu.ru/rus/research/disser/sovet-D501-002-01/>

Автореферат разослан _____ 201_ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В связи с растущими энергетическими потребностями человечества и постепенным истощением запасов ископаемого топлива, возникает необходимость поиска альтернативных способов производства электроэнергии. Одним из них является фотовольтаика – преобразование энергии солнечного света в электрическую с помощью солнечных батарей (СБ). Традиционные СБ основаны на неорганических полупроводниках, например, кремнии и арсениде галлия. Однако, хотя батареи на основе неорганических полупроводников показывают высокие значения КПД, они не всегда удобны в эксплуатации, а их производство является ресурсоемким и энергоемким, что выступает причиной их высокой стоимости. Использование органических полупроводников вместо неорганических позволяет создавать легкие, гибкие, простые в производстве и недорогие органические СБ.

Одним из типов органических СБ являются полимерные солнечные батареи, в которых основным компонентом рабочего слоя являются полупроводниковые полимеры (ПП). ПП представляют собой макромолекулы, сочетающие механические свойства полимеров и электронные свойства полупроводников. Полупроводниковые свойства (проводимость, поглощение в видимой области и др.) таких полимеров обусловлены наличием в цепи π -сопряжённой электронной системы. Она формируется за счёт пространственного перекрывания p -орбиталей атомов углерода, составляющих цепь. В результате, электроны в ПП оказываются делокализованными на протяжении участка цепи, который называется сопряженным сегментом.

При фотовозбуждении ПП образуется связанное состояние электрона и дырки, называемое экситоном. Для разделения экситонов на свободные заряды, которое необходимо для работы СБ, к полимеру добавляют электронный акцептор – молекулу с бóльшим сродством к электрону, например, фуллерен. Взаимодействие между полимером и акцептором во многом определяет эффективность солнечной батареи. В то время как в наиболее эффективных на сегодняшний день полимер-фуллереновых батареях полимер и акцептор очень слабо взаимодействуют в основном электронном состоянии, в некоторых смесях ПП с планарными акцепторами наблюдается более сильное взаимодействие с образованием межмолекулярного комплекса с переносом заряда (КПЗ), в котором в основном электронном состоянии часть электронной плотности донора (полимера) перенесена на молекулу акцептора. Формирование КПЗ в донорно-акцепторной смеси существенным образом изменяет её морфологию и

фотофизику [1]. КПЗ расширяет спектр поглощения смеси в красную область видимого диапазона и ближний ИК-диапазон, увеличивает стабильность полимера к фотодеградации, может влиять на разделение фаз донора и акцептора, приводить к спрямлению цепей полимера и увеличению кристалличности пленки. При этом, комплекс может образовываться уже в растворе донорно-акцепторной смеси, из которого получают пленку рабочего слоя СБ.

Недавно было обнаружено, что образование КПЗ в растворе донорно-акцепторной смеси ПП имеет пороговый характер: ниже некоторой пороговой концентрации акцептора концентрация комплекса очень мала, а выше порога начинается интенсивное комплексообразование [2]. Такая зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора качественно отличается от смесей низкомолекулярных компонентов, где концентрация комплекса плавно увеличивается с увеличением концентрации акцептора. Причиной такого отличия, по-видимому, является делокализация электронов вдоль цепи полимера, которая может приводить к коллективным эффектам при комплексообразовании. По сравнению с КПЗ небольших молекул, которые исследуют уже более 60 лет, КПЗ ПП практически не изучены, хотя их исследование представляет как фундаментальный, так и практический интерес. В данной работе особенности комплексообразования в донорно-акцепторных смесях ПП исследованы методами спектроскопии поглощения и тушения фотолюминесценции, и на основе принципов статистической физики построена количественная модель комплексообразования.

Цель работы состояла в установлении причины и закономерностей порогового характера образования комплекса с переносом заряда между полупроводниковым полимером и органическим акцептором и построении количественной модели комплексообразования.

Постановка задач. Для достижения указанной цели, необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать спектры поглощения и фотолюминесценции серии донорно-акцепторных смесей полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) с органическим акцептором тринитрофлуореноном (TNF). Получить зависимость концентрации комплекса с переносом заряда (КПЗ) от концентрации акцептора и кривую тушения фотолюминесценции полупроводникового полимера.

2. Разработать модель тушения фотолюминесценции полупроводникового полимера в растворе донорно-акцепторной смеси, в которой формируется КПЗ, которая бы учитывала миграцию экситона вдоль цепи полимера и особенности зависимости концентрации КПЗ от концентрации акцептора. Сопоставить данные тушения фотолюминесценции и концентрации КПЗ в рамках построенной модели с целью определения характера распределения КПЗ по цепям полимера.
3. Построить количественную аналитическую модель комплексообразования в растворе донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера при наличии эффекта соседних звеньев.
4. Проанализировать данные оптического поглощения различных донорно-акцепторных смесей на основе МЕН-PPV и поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) с помощью модели эффекта соседних звеньев. Определить энергию связи изолированного КПЗ и добавку к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев в различных смесях. Выявить факторы, определяющие эти величины.
5. Развить качественную микроскопическую модель эффекта соседних звеньев при комплексообразовании между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным органическим акцептором.

Научная новизна работы

Образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным акцептором изучено крайне слабо. Недавно было показано, что зависимость концентрации комплекса от концентрации акцептора в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера может иметь пороговый характер. Для качественного объяснения порогового характера комплексообразования было предложено две различные гипотезы, модель клубка и гипотеза эффекта соседних звеньев, однако количественного описания явления предложено не было. В настоящей работе предложена методика, позволяющая исследовать распределение КПЗ по цепи полимера и выбрать из двух существующих гипотез наиболее соответствующую экспериментальным данным. Обнаружено, что КПЗ между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным органическим акцептором в растворе распределены по цепям полимера неоднородно и образуют кластеры, что согласуется с гипотезой эффекта соседних звеньев и противоречит модели клубка. На основании модели эффекта соседних звеньев впервые предложено количественное описание пороговой зависимости концентрации КПЗ от концентрации акцептора. Обнаружено, что в рамках модели эффекта соседних звеньев, данные поглощения растворов смесей МЕН-PPV с акцепторами

флуоренового ряда свидетельствуют о существенном увеличении энергии связи КПЗ (около двух раз) при наличии КПЗ на соседнем сегменте цепи. Таким образом, впервые показано, что эффект соседних звеньев может играть существенную роль в комплексообразовании в донорно-акцепторной смеси на основе полупроводникового полимера. Исследовано влияние электронного сродства акцептора, растворителя, концентрации полимера и типа молекулярной структуры донора и акцептора на комплексообразование в донорно-акцепторных смесях на основе полупроводникового полимера.

Научная и практическая значимость

Предложена методика исследования распределения тушителей (например, нефлуоресцирующих комплексов) по цепи полупроводникового полимера. Определение характера распределения комплексов по цепи (статистически однородное/неоднородное) может быть полезно для описания механизма комплексообразования в смесях на основе полупроводниковых полимеров, а также для создания и калибровки химических и биологических сенсоров на их основе.

Предложена модель тушения фотолюминесценции полупроводникового полимера. Модель позволяет количественно описывать кривые тушения фотолюминесценции полупроводниковых полимеров и оценивать эффективность тушения.

Предложена аналитическая модель комплексообразования в смеси полупроводниковый полимер:акцептор при наличии эффекта соседних звеньев. Модель позволяет оценить энергию связи изолированного комплекса с переносом заряда (КПЗ) и добавку к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев на основе данных оптического поглощения.

Показано, что в рамках предложенной модели комплексообразования, при образовании КПЗ между модельным полупроводниковым полимером МЕН-PPV и акцепторами флуоренового ряда имеет место сильный эффект соседних звеньев, ведущий к агрегации КПЗ на цепи полимера. Эффект соседних звеньев может быть использован для контроля морфологии пленки донорно-акцепторной смеси.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Данные оптической спектроскопии показывают, что комплексы с переносом заряда (КПЗ) между полупроводниковым полимером из класса

полипарафениленвиниленов (МЕН-PPV) и низкомолекулярным органическим акцептором флуоренового ряда (TNF) в растворе распределены по цепи полимера статистически неоднородно и формируют кластеры.

2. Анализ данных спектроскопии поглощения донорно-акцепторных смесей полупроводниковых полимеров в рамках предложенной модели комплексообразования свидетельствует о том, что энергия связи КПЗ между акцептором и полупроводниковым полимером в растворе может увеличиваться более чем в два раза при наличии КПЗ на соседнем сегменте цепи полимера и более чем в три раза при наличии КПЗ на обоих соседних сегментах.

3. Согласно интерпретации данных оптического поглощения в рамках предложенной модели комплексообразования, эффект соседних звеньев при образовании КПЗ между полупроводниковым полимером МЕН-PPV и акцепторами флуоренового ряда не зависит от электронного сродства акцептора, растворителя и концентрации донора, а определяется типом молекулярной структуры донора и акцептора.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях:

1. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011» (Москва, 11 - 15 апреля 2011 г.)
2. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012» (Москва, 9 - 13 апреля 2012 г.)
3. Международная научная конференция «Гумбольдтовский коллоквиум-2012», (Москва, 31 мая– 2 июня 2012)
4. Третий международный симпозиум «Молекулярная фотоника» (Репино, Санкт-Петербург, 24-29 июня 2012 г.).
5. Четвертая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, пансионат «Союз», 21-26 октября 2012 г.)
6. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013» (Москва, 8 - 13 апреля 2013 г.)
7. Одиннадцатый международный симпозиум по функциональным π -электронным системам (F π -11) (Аркашон, Бордо, Франция, 2-7 июня 2013 г.)
8. Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2013 (Москва, 18-22 июня 2013 г.)

9. Международная конференция по синтетическим металлам ICSM (Турку, Финляндия, 30 июня - 5 июля 2014 г.)
10. Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям NANO-2014 (Москва, 12-19 июля 2014 г.)
11. Международная школа-конференция по органической электронике «IFSOE-2014» (Московская область, пансионат «Союз», 21-16 сентября 2014)

По теме диссертационной работы опубликованы 4 печатные работы в реферируемых журналах. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором были проведены измерения тушения фотолюминесценции, разработаны теоретические модели, а также реализованы алгоритмы численного моделирования и проведена аппроксимация экспериментальных данных. Измерения поглощения смесей проводились при непосредственном участии автора. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 140 страниц основного текста, 52 рисунка, 3 таблицы, 164 библиографических наименования.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы по донорно-акцепторным смесям полупроводниковых полимеров (ПП) и комплексам с переносом заряда (КПЗ). Изложены основные сведения о свойствах и фотофизике ПП и их донорно-акцепторных смесей. Представлена общепринятая модель образования КПЗ, и описано влияние комплексообразования на свойства донорно-акцепторных смесей на основе ПП. Отмечено, что образование КПЗ в растворе донорно-акцепторной смеси ПП имеет пороговый характер: ниже некоторой пороговой концентрации акцептора, концентрация КПЗ очень мала, а выше порога начинается интенсивное комплексообразование [2]. Такая зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора качественно отличается от смесей низкомолекулярных компонентов, где концентрация КПЗ плавно увеличивается с концентрацией акцептора. Изложены две гипотезы, предложенные ранее для объяснения порогового характера комплексообразования. Согласно первой гипотезе [3], цепь ПП существует в растворе в виде клубка. До пороговой концентрации акцептора молекулы акцептора не проникают внутрь полимерного клубка, и КПЗ образуются только на его поверхности. После превышения пороговой концентрации, молекулы акцептора начинают проникать внутрь клубка и образуют там КПЗ, что приводит к существенному увеличению концентрации комплекса. Эта гипотеза названа в работе моделью клубка. Согласно второй гипотезе, названной моделью эффекта соседних звеньев (положительной обратной связи) [2], вероятность образования нового КПЗ на цепи полимера рядом с уже существующими комплексами выше, чем на свободном участке цепи.

Во **второй главе** предложена методика, позволяющая определить характер распределения КПЗ по цепям полимера в растворе донорно-акцепторной смеси, что в свою очередь позволяет проверить модели клубка и положительной обратной связи. Методика состоит в сопоставлении данных спектроскопии поглощения, позволяющей получить информацию о концентрации КПЗ в растворе донорно-акцепторной смеси и среднем числе КПЗ на цепи, и данных тушения фотолюминесценции (ФЛ) полимера в этой же смеси. Как при столкновении свободных молекул акцептора с цепью полимера, так и при образовании КПЗ интенсивность ФЛ полимера уменьшается, т.е. имеет место тушение ФЛ. При этом, благодаря миграции экситона по цепи полимера,

тушители на цепи (например, КПЗ или столкновения со свободным акцептором) «тушат» не только экситоны, возникшие на непосредственно вовлеченных в комплекс или столкновение сегментах, но и возникшие на удаленных сегментах цепи. Рис. 1 иллюстрирует усиление тушения ФЛ ПП за счет миграции экситона по цепи. На рисунке зеленой кривой схематически изображена вероятность тушения экситона, возникшего на данном звене, которая зависит от расстояния до тушителя. Иными словами, тушитель как бы «собирает» экситоны с некоторого участка цепи, который может быть достаточно протяженным (~100 звеньев). Таким образом, ФЛ ПП оказывается чрезвычайно чувствительной к числу тушителей на цепи. Кроме того, она должна быть чувствительна и к расположению тушителей на цепи: если тушители распределены равномерно, можно ожидать, что тушение ФЛ будет эффективнее, чем в случае образования кластеров (агрегатов) тушителей. Таким образом, сопоставив данные о числе тушителей и эффективности тушения ФЛ, можно сделать вывод о распределении КПЗ по цепи ПП.

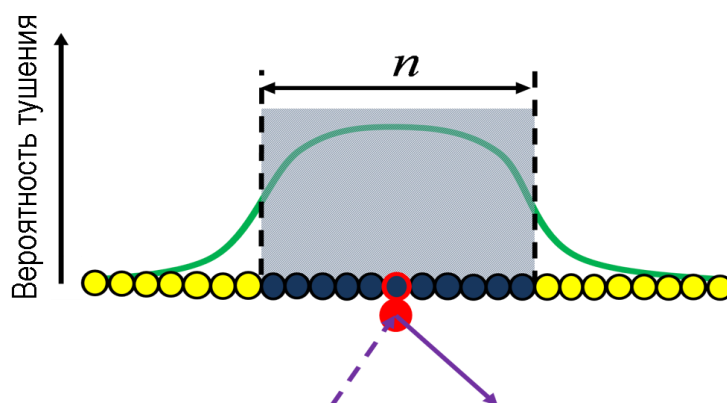


Рис. 1. Иллюстрация усиления тушения ФЛ за счет миграции экситона по цепи ПП. Зеленая кривая отражает распределение вероятности тушения экситона в зависимости от расстояния между местом его генерации и тушителем (●). В настоящей работе используется понятие эффективной «зоны тушения», которая показана серым. Звенья полимера, принадлежащие зоне тушения, показаны темным цветом (●), а звенья, лежащие вне зоны, показаны светлым (○).

После изложения основной идеи предлагаемой методики, во второй главе описано ее применение для исследования распределения КПЗ по цепям ПП в растворе смеси модельного ПП поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) с низкомолекулярным органическим акцептором 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) в хлорбензоле при комнатной температуре, где наблюдался пороговый характер комплексообразования [2].

Сначала проведено качественное сопоставление концентрации комплекса, $C_{КПЗ}$ (Рис. 2), и эффективности тушения ФЛ (Рис. 3), в зависимости от

концентрации акцептора в смеси C_a . Концентрация КПЗ была рассчитана из данных поглощения донорно-акцепторной смеси по формуле:

$$C_{\text{КПЗ}} = \frac{\alpha}{\varepsilon}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения КПЗ, ε – коэффициент молярной экстинкции КПЗ. Зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора, $C_{\text{КПЗ}}(C_a)$, имеет пороговый характер (см. Рис. 2): интенсивное образование КПЗ начинается только после превышения пороговой концентрации акцептора (приблизительно равной 2.25 мМ), что находится в согласии с предыдущими работами. Пороговый характер комплексообразования проявляется в тушении ФЛ: после пороговой концентрации акцептора наблюдается усиление тушения, что свидетельствует о том, что КПЗ принимают участие в тушении ФЛ. Отмечено, что до пороговой концентрации акцептора имеет место эффективное тушение ФЛ полимера: один тушитель (столкновение или КПЗ) тушит экситоны почти со 100 звеньев цепи. Однако, значительное (до 50 раз) увеличение концентрации КПЗ выше пороговой концентрации акцептора (см. Рис. 2) приводит лишь к незначительному усилению тушения ФЛ (не более 5 раз по сравнению с тушением при пороговой концентрации акцептора, см. Рис. 3). Такое несоответствие между концентрацией КПЗ и эффективностью тушения ФЛ противоречит высокой чувствительности ФЛ ПП к количеству тушителей на цепи.

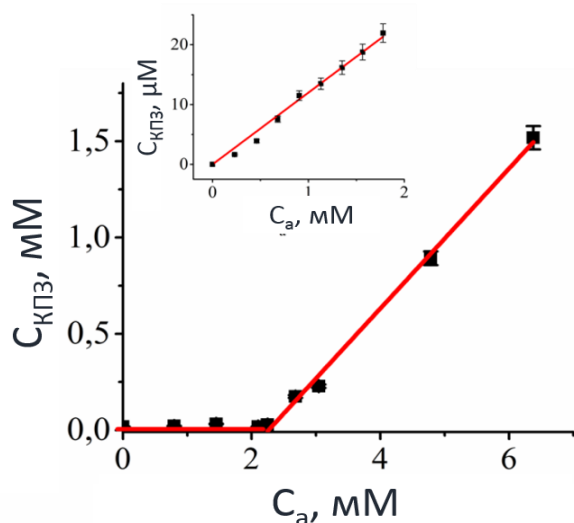


Рис. 2. Зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора в смеси. Точки: экспериментальные данные. Кривая: аппроксимация кусочно-линейной функцией. Вставка: та же зависимость для малых концентраций акцептора.

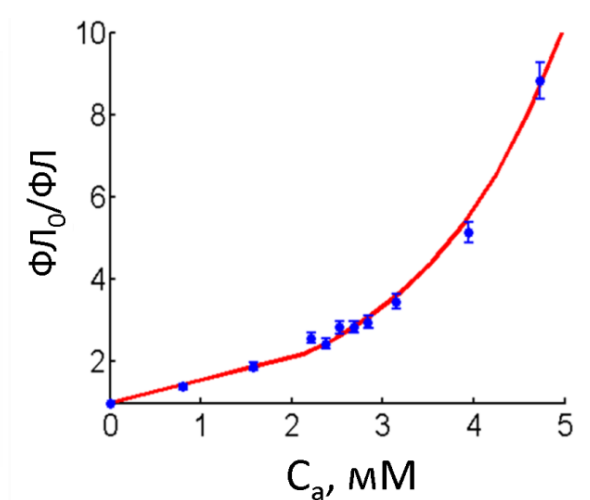


Рис. 3. Зависимость обратной интенсивности ФЛ от концентрации акцептора. Точки: экспериментальные данные. Кривая: аппроксимация данных построенной моделью тушения ФЛ ПП.

Для количественного описания данных тушения ФЛ и объяснения обнаруженного несоответствия, была разработана модель тушения ФЛ ПП в растворе его смеси с низкомолекулярным акцептором. При построении модели рассматривались два механизма тушения ФЛ – динамический (диффузионное тушение за счет столкновений молекул акцептора с цепью полимера) и статический (тушение за счет вовлечения полимера в нефлуоресцирующий КПЗ). Необходимость построения модели обусловлена тем, что модели тушения ФЛ для низкомолекулярных смесей (например, модель Штерна-Фольмера) неприменимы из-за особенностей донорно-акцепторных смесей ПП: пороговой зависимости $C_{КПЗ}(C_a)$ и усиления тушения ФЛ за счет миграции экситона по цепи полимера. В то время как пороговую зависимость $C_{КПЗ}(C_a)$ учесть легко, используя полученный из данных поглощения явный вид этой зависимости, учет второй особенности представляет сложность в связи с отсутствием общепризнанной модели миграции экситона по цепи ПП. В настоящей работе миграция учитывалась наиболее простым образом: было предположено, что каждый тушитель (КПЗ или столкновение с акцептором) приводит к тушению всех экситонов, образовавшихся в пределах некоторого участка цепи, называемого зоной тушения. Зона тушения показана на Рис. 1 серым цветом. Экситоны, возникшие за пределами зоны тушения, считались избежавшими тушения на данном тушителе. Предполагалось, что протяженность зоны тушения различна для КПЗ и столкновения и составляет соответственно $n_{СТС}$ (СТС = charge-transfer complex) и n_c мономерных звеньев. Распределение тушителей по цепи было предположено статистически однородным (случайным). В указанных приближениях была выведена формула зависимости интенсивности ФЛ от C_a с учетом возможного перекрывания зон тушения:

$$\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{n_{СТС}C_{КПЗ}}{C_d^0}\right) + n_c k_q \tau_0 (C_a - C_{КПЗ}), \quad (2)$$

где I_0 и I – интенсивности ФЛ полимера в отсутствии акцептора и в донорно-акцепторной смеси, соответственно; C_d^0 – начальная концентрация мономерных звеньев донора, k_q – бимолекулярная константа тушения, характеризующая число столкновений звена полимера с молекулами акцептора за единицу времени, τ_0 – время жизни ФЛ полимера в отсутствии акцептора.

В работе далее изложено применение построенной модели к описанным выше данным тушения ФЛ МЕН-PPV в его смеси с TNF. Значения параметров аппроксимации составили $n_c = 95 \pm 20$ и $n_{СТС} = 15 \pm 1$ мономерных звеньев. Таким образом, согласно модели, столкновение с акцептором тушит экситоны примерно со 100 звеньев, т.е. имеет место эффективное тушение ФЛ, в согласии

с представленным выше качественным анализом экспериментальных результатов, а также литературными данными по тушению ФЛ ПП. В то же время, вопреки ожиданиям, длина зоны тушения КПЗ $n_{СТС}$ оказалась значительно меньше, чем длина зоны тушения при столкновении с акцептором. Если считать, что предположение о случайном распределении комплексов верно, то КПЗ между звеном полимера и акцептором оказался в шесть раз менее эффективным тушителем, чем простое столкновение без образования комплекса. Однако, КПЗ должен быть более сильным тушителем ($n_{СТС} > n_c$), т.к. его время жизни превышает продолжительность столкновения. Для разрешения полученного несоответствия было предположено, что используемое в модели статистически равномерное распределение КПЗ по цепи не соответствует действительности, а именно, КПЗ образуют кластеры (агрегаты). Равномерное и неравномерное распределение КПЗ по цепи представлены соответственно на Рис. 4 а и б. Как следует из Рис. 4б, в случае агрегации КПЗ должно наблюдаться гораздо менее эффективное тушение вследствие существенного перекрывания зон тушения. Находящиеся внутри кластера комплексы не участвуют в тушении ФЛ за счет миграции экситона: экситон не может их достичь, поскольку окажется потушенным уже на крайних КПЗ. Следовательно, в случае неравномерного распределения КПЗ по цепи полимера, ФЛ полимера гораздо менее чувствительна к их числу, и значительное увеличение концентрации комплекса приведет лишь к умеренному усилению тушения. Таким образом, неравномерное распределение КПЗ по цепи ПП позволяет объяснить экспериментальные данные, приведенные на Рис. 2 и Рис. 3.

Определение характера распределения КПЗ по цепям ПП позволило выявить, какая из предложенных выше моделей порогового характера комплексообразования лучше отвечает экспериментальным данным (см. Рис. 5). Неоднородное распределение КПЗ по цепям полимера согласуется с моделью эффекта соседних звеньев, но находится в противоречии с моделью клубка. Действительно, согласно первой модели, новые КПЗ образуются преимущественно рядом с уже существующими, что будет приводить к формированию агрегатов КПЗ, т.е. их неравномерному распределению по цепи [2]. Напротив, согласно модели клубка, распределение КПЗ будет неоднородным до порога (формируются только на поверхности клубка) и более однородным после порога (появление КПЗ в объеме клубка). Таким образом, предложенная во второй главе методика позволила выбрать из двух существующих моделей порогового характера комплексообразования гипотезу эффекта соседних звеньев (положительной обратной связи), что схематически изображено на Рис. 5.

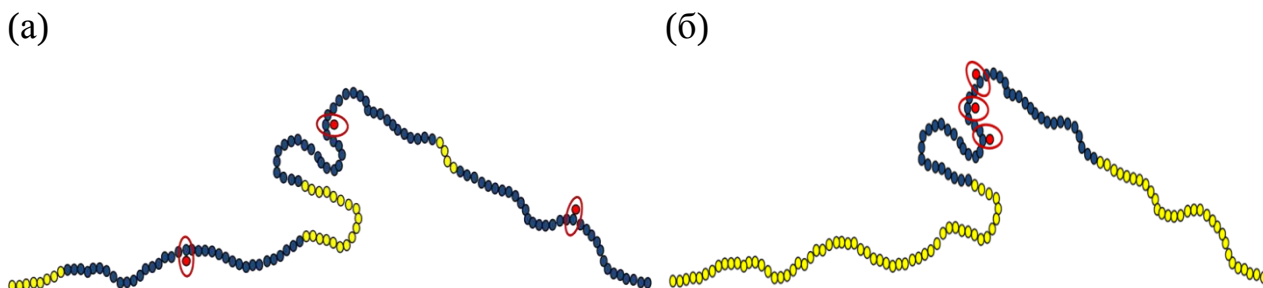


Рис. 4. Иллюстрация зон тушения КПЗ в случае статистически равномерного (а) и неравномерного (б) распределения КПЗ по цепи. Мономерные звенья, принадлежащие зонам тушения, обозначены темным (●), а находящиеся вне этих зон и дающие вклад в ФЛ обозначены светлым (○).

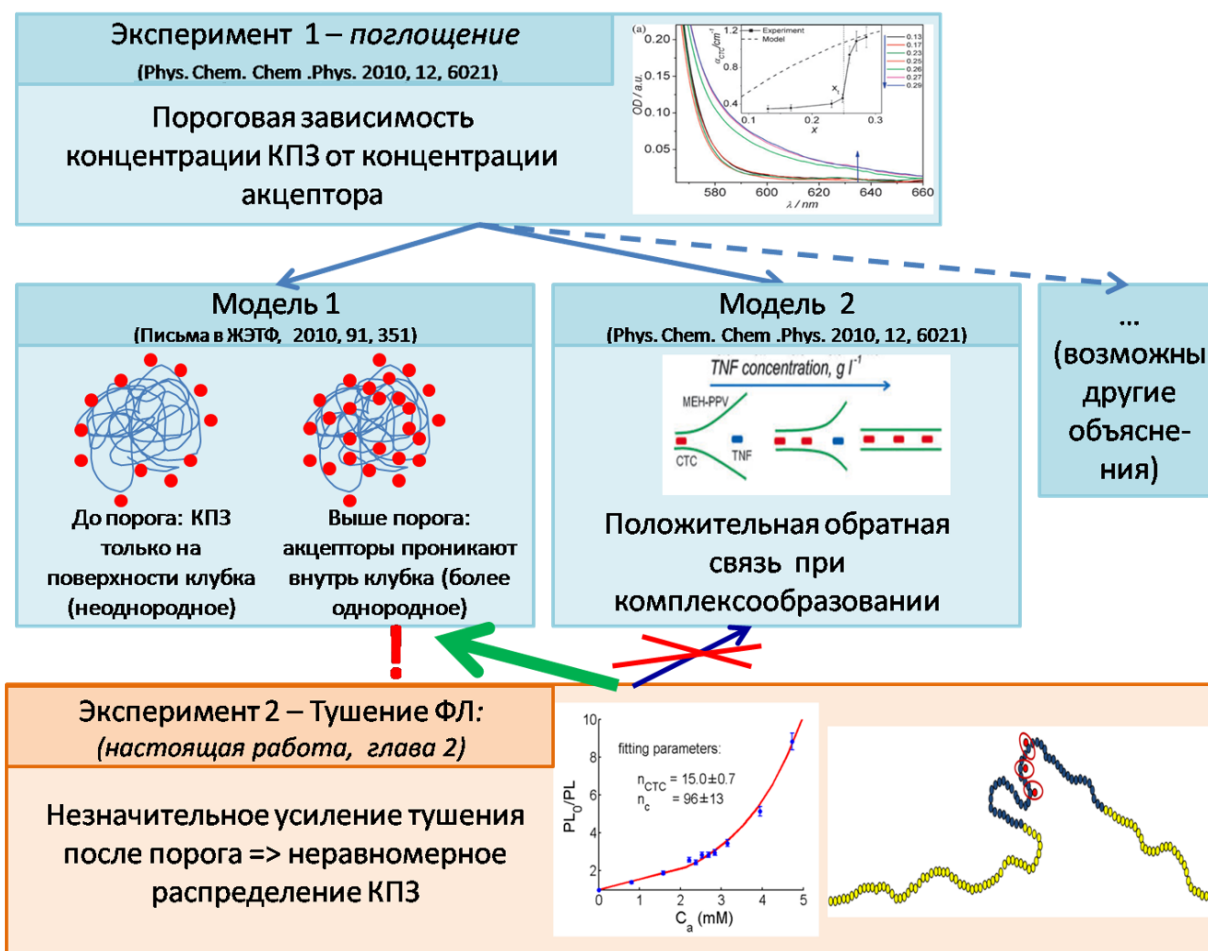


Рис. 5. Схематическое представление результатов Главы 2.

В третьей главе описано построение количественной модели комплексообразования в растворе ПП на основе гипотезы эффекта соседних звеньев. Глава начинается изложением данных спектроскопии поглощения смеси TNF с олигомером полипарафениленвинилена OPV3 (см. вставку Рис. 6). Обнаружено, что в этой смеси не наблюдается порогового характера комплексообразования (Рис. 6), и сделан вывод о том, что последний является следствием именно полимерного эффекта. Кроме того, для того чтобы выяснить,

играют ли важную роль в комплексообразовании и эффекте соседних звеньев взаимодействия между различными макромолекулами ПП, проведено сравнение данных спектроскопии поглощения двух серий смесей МЕН-PPV:TNF, в которых концентрация полимера различалась в 200 раз. Из данных поглощения было рассчитано среднее число КПЗ на цепи полимера:

$$\langle N \rangle = \frac{C_{\text{КПЗ}}}{C_d} \cdot N_u, \quad (3)$$

где $N_u \approx 300$ – число звеньев в цепи. Зависимости среднего числа КПЗ на цепи полимера от концентрации акцептора представлены на Рис. 7. Из рисунка видно, что среднее число КПЗ на цепи не зависит от концентрации полимера в весьма широких пределах изменения последней, что позволило заключить, что взаимодействие между различными макромолекулами не играет существенной роли при образовании КПЗ с акцептором. Результаты описанных экспериментов позволили приступить собственно к построению модели комплексообразования.

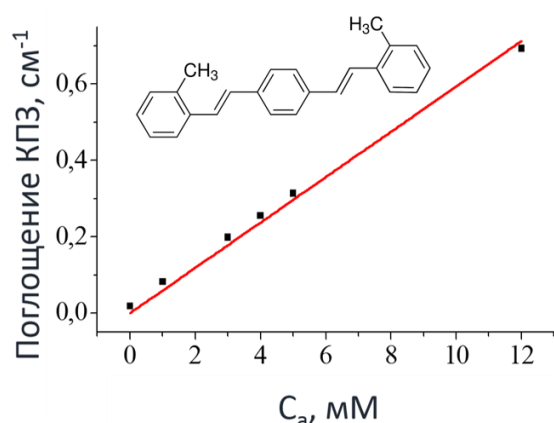


Рис. 6. Зависимость поглощения КПЗ от концентрации акцептора в растворе смеси МЕН-PPV:OPV3.

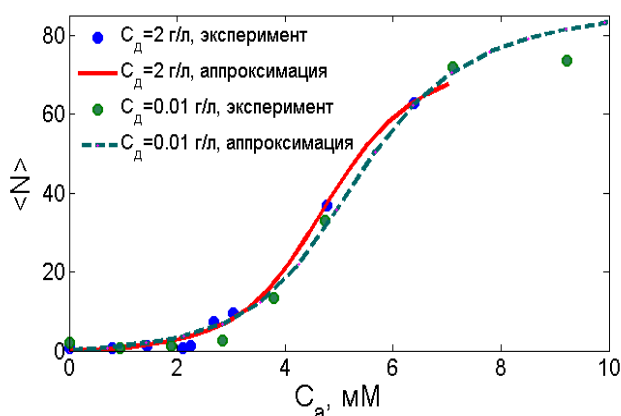


Рис. 7. Экспериментальные зависимости среднего числа КПЗ на цепи $\langle N \rangle$ от концентрации акцептора для смесей МЕН-PPV:TNF с концентрацией полимера 2 г/л (синие точки) и 0.01 г/л (зеленые точки). Кривые: аппроксимация моделью комплексообразования с учетом эффекта соседних звеньев.

Был рассмотрен объем из N_0 ячеек, содержащий N_a молекул акцептора и цепь ПП длиной L сегментов. Под сегментом полимера подразумевалось несколько звеньев, которые могут образовывать КПЗ с одной молекулой акцептора. Для учета эффекта соседних звеньев было предположено, что формирование двух КПЗ на соседних сегментах приводит к выигрышу энергии

E_{ne} ($E_{ne} > 0$) по сравнению с формированием двух изолированных КПЗ (Рис. 8), т. е. формирование комплексов на соседних сегментах энергетически более выгодно. Эффект считался аддитивным: выигрыш в энергии при образовании кластера из K комплексов считался равным $(K-1) \cdot E_{ne}$, что соответствует числу «связей» между закомплексованными сегментами.

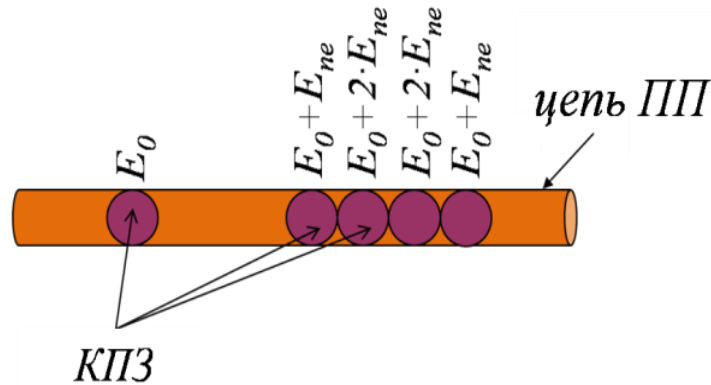


Рис. 8. Иллюстрация эффекта соседних звеньев. Круги: КПЗ на цепи сопряженного полимера. Для каждого КПЗ показана энергия связи.

Рассмотрено состояние динамического равновесия, в котором процесс образования новых КПЗ уравнивается процессом распада существующих. Равновесное состояние системы при фиксированных температуре и объеме описывается минимумом свободной энергии, которая содержит энергетический и энтропийный вклады [4]. Формирование новых КПЗ выгодно с энергетической точки зрения, в то время как распад существующих выгоден с энтропийной точки зрения. При фиксированном числе КПЗ, с энтропийной точки зрения более выгодно их случайное распределение, в то время как в рамках гипотезы эффекта соседних звеньев энергетически более выгодна их агрегация в кластеры.

Согласно каноническому распределению Гиббса, вероятность $w(i)$ некоторого макросостояния зависит от его энергии $E(i)$ и числа микросостояний, которые ему соответствуют $\Gamma(i)$:

$$w(i) = \frac{\Gamma(i) e^{-\frac{E(i)}{kT}}}{\sum_j \Gamma(j) e^{-\frac{E(j)}{kT}}} \quad (4)$$

Под макросостоянием понималось существование на цепи N КПЗ, распределенных между m кластерами. В нашем случае, $\Gamma(i)$ можно представить как произведение числа способов размещения N КПЗ по m группам (кластерам) на цепи, Γ_{ch} , и числа способов размещения $(N_a - N)$ свободных молекул акцептора

по (N_0-L) ячейкам, Γ_a . С помощью формул комбинаторики были найдены выражения для Γ_{ch} и Γ_a :

$$\Gamma_{ch}(L, N, m) = \frac{(L-N+1)!}{m!(L-N-m+1)!} \cdot \frac{(N-1)!}{(m-1)!(N-m)!}, \quad (5)$$

$$\Gamma_a(N_0, L, N_a, N) = \frac{(N_0-L)!}{(N_0-L-N_a+N)!(N_a-N)!}. \quad (6)$$

Энергия состояния считалась равной

$$E(i) = -(E_0 \cdot N + E_{ne} \cdot (N-m)), \quad (7)$$

где первое слагаемое описывало суммарную энергию связи образовавшихся КПЗ, а второе – суммарную добавку к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев. Итоговое выражение для вероятности существования на цепи N КПЗ, распределенных между m кластерами, имеет вид:

$$w_{Nm} = \frac{\frac{(L-N+1)!}{m!(L-N-m+1)!} \cdot \frac{(N-1)!}{(m-1)!(N-m)!} \cdot \frac{(N_0-L)!}{(N_0-L-N_a+N)!(N_a-N)!} \cdot e^{\frac{E_0 N + E_{ne}(N-m)}{kT}}}{\sum_{N', m'} \frac{(L-N'+1)!}{m'!(L-N'-m'+1)!} \cdot \frac{(N'-1)!}{(m'-1)!(N'-m')!} \cdot \frac{(N_0-L)!}{(N_0-L-N_a+N')!(N_a-N')!} \cdot e^{\frac{E_0 N' + E_{ne}(N'-m')}{kT}}}. \quad (8)$$

Учитывая связь между числом молекул акцептора в объеме и концентрацией акцептора C_a ,

$$N_a = C_a \frac{N_u}{C_d}, \quad (9)$$

из полученного значения вероятности можно найти зависимость среднего числа КПЗ на цепи, $\langle N \rangle$, от C_a :

$$\langle N(C_a) \rangle = \sum_{N=0}^L \left(N \cdot \sum_{m=1}^N w_{Nm}(C_a) \right) \quad (10)$$

Параметрами зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ являлись энергия связи изолированного КПЗ E_0 , добавка к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев E_{ne} , а также длина цепи L . Было рассмотрено два случая – упрощенный случай $\langle N \rangle \ll N_a$ и общий случай, в котором $\langle N \rangle$ может быть порядка N_a . Обнаружено, что в упрощенном варианте модели только один из трех параметров (E_{ne}) определяет форму зависимости $\langle N \rangle(C_a)$, в то время как два других лишь влияют на масштабирование по осям «х» и «у». Зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ при различных значениях E_{ne} представлены на Рис. 9. При значениях E_{ne} , превышающих $\sim 3kT$, где k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура, наблюдается пороговый характер зависимости $\langle N \rangle(C_a)$. Чем больше значение E_{ne} , тем пороговый характер комплексообразования более выражен. В полном варианте модели форма кривой зависит также от L и E_0 .

В целях визуализации распределения КПЗ по цепи, было проведено моделирование процесса комплексообразования методом Монте-Карло. Численное моделирование выявило формирование кластеров на цепи и показало, что при одинаковой доле закомплексованных звеньев как размер кластеров КПЗ, так и средняя протяженность незакомплексованного участка цепи возрастает с увеличением E_{ne} . Другими словами, было показано, что чем сильнее эффект соседних звеньев, тем более неоднородно распределены КПЗ по цепи ПП.

Построенная модель комплексообразования была применена для описания полученной в Главе 2 зависимости концентрации КПЗ от концентрации акцептора в растворе смеси МЕН-PPV:TNF. На Рис. 10а представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных модельной кривой. Модель хорошо описывает экспериментальные данные. Таким образом, впервые предложена модель, количественно описывающая пороговый характер комплексообразования в смеси ПП:акцептор. Полученные значения параметров аппроксимации составили $L=80\pm12$, $E_0=(3.3\pm0.9)$ кТ и $E_{ne}=(4.0\pm0.6)$ кТ. Значение L соответствует вовлечению 3-4 звеньев полимера в КПЗ, что согласуется с литературными данными [2]. Значение энергии связи изолированного комплекса $E_0 \approx 3.3\text{ кТ} \approx 0.08$ эВ по порядку величины соответствует типичной энергии связи низкомолекулярных комплексов. Интересно, что дополнительная энергия связи за счет эффекта соседних звеньев равна $E_{ne} \approx 4$ кТ, т.е. наличие комплекса на соседнем сегменте удваивает энергию связи КПЗ, а присутствие комплексов на обоих соседних сегментах утраивает энергию связи, что схематически изображено на Рис. 10б. Таким образом, эффект соседних звеньев может играть ключевую роль при комплексообразовании в смесях на основе ПП. Третья глава завершается обсуждением границ применимости и следствий модели.

В **четвертой главе** описан анализ данных поглощения растворов смесей ПП МЕН-PPV и поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) с различными акцепторами в рамках построенной в Главе 3 модели комплексообразования. Целью этого анализа было выявление факторов, определяющих эффект соседних звеньев при комплексообразовании в смеси на основе ПП, и установление микроскопического механизма, обуславливающего этот эффект. Предложено несколько гипотез возникновения эффекта соседних звеньев, и на их основании выделены факторы, которые могут влиять на исследуемый эффект: электронное сродство акцептора, растворитель, концентрация полимера и строение молекулярного остова полимера и акцептора. Используемая методика представлена схематически на Рис. 11. Сначала, представлены и проанализированы спектры поглощения донорно-акцепторных смесей и рассчитана зависимость поглощения КПЗ от концентрации акцептора, $\alpha(C_a)$.

Аппроксимация этой зависимости моделью комплексообразования позволила определить E_0 и E_{ne} в различных смесях и исследовать влияние вышеуказанных факторов на эффект соседних звеньев. В свою очередь, это позволило выбрать гипотезу микроскопического механизма, обуславливающего эффект соседних звеньев, наиболее соответствующую экспериментальным данным.

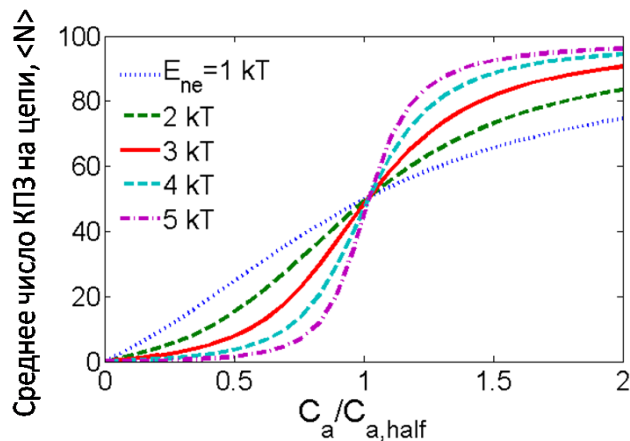
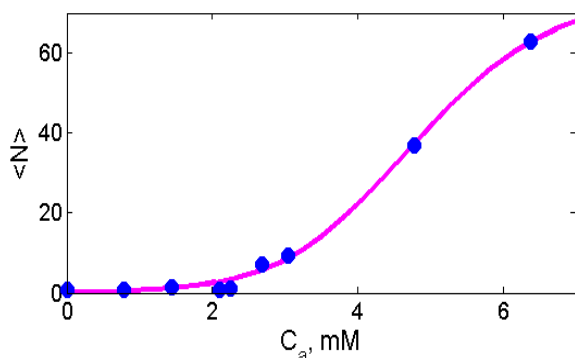


Рис. 9. Зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ при различных значениях E_{ne} в рамках построенной модели комплексообразования. Значения концентрации акцептора нормированы на концентрацию, при которой закомплексована половина звеньев цепи.

а)



б)

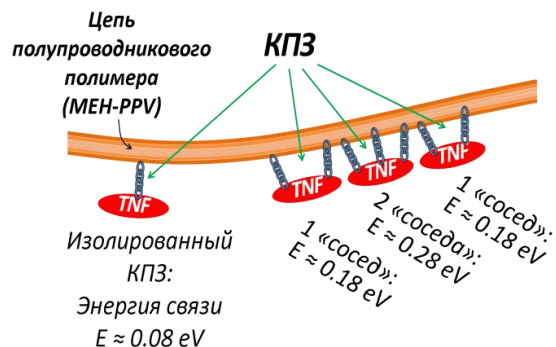


Рис. 10. (а) Среднее число КПЗ на цепи полимера в растворе смеси МЕН-PPV:TNF. Точки: значения, рассчитанные из данных поглощения; кривая: аппроксимация построенной моделью комплексообразования. (б) Иллюстрация увеличения энергии связи за счет наличия эффекта соседних звеньев

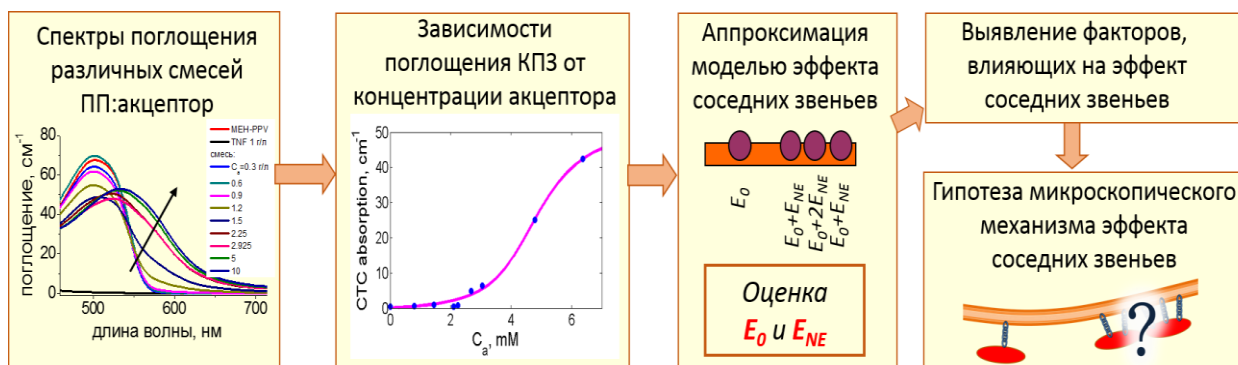


Рис. 11. Схема методики, используемой в Главе 4.

Для оценки влияния электронного сродства акцептора было проведено исследование смесей МЕН-PPV с рядом производных флуорена с различными акцепторными функциональными группами (нитро- и дицианометиленовыми группами). Различия в типе и числе функциональных групп обуславливали различие в электронном сродстве акцепторов в пределах 0.5 эВ. Во всех смесях зависимости $\alpha(C_a)$ имели выраженный пороговый характер, но пороговая концентрация акцептора различалась примерно в 50 раз, что соответствует значительным различиям в энергии связи изолированных КПЗ, E_0 (см. Рис. 12а). В то же время, полученные в качестве параметров аппроксимации значения E_{ne} для исследуемых смесей оказались равными в пределах погрешности (см. Рис. 12б), что позволило сделать вывод о независимости эффекта соседних звеньев от электронного сродства акцептора. Влияние растворителя исследовалось путем сопоставления зависимостей $\alpha(C_a)$ в двух различных растворителях – хлорбензоле и толуоле. Значения E_{ne} оказались равны в пределах погрешности, что позволило сделать вывод о независимости эффекта соседних звеньев от растворителя. Описанная в Главе 3 независимость комплексообразования от концентрации полимера позволила сделать вывод о том, что эффект соседних звеньев не обусловлен межмакромолекулярными взаимодействиями и может иметь место на одиночной цепи. Для оценки влияния типа молекулярного остова донора и акцептора был проведен сравнительный анализ зависимостей $\alpha(C_a)$ в смесях МЕН-PPV с акцепторами разного типа: производной флуорена (TNF), динитроантрахиноном (DNAQ) и тетрацианохинониметаном (TCNQ) (Рис. 13а-в). В то время как в смеси с TNF наблюдался пороговый характер

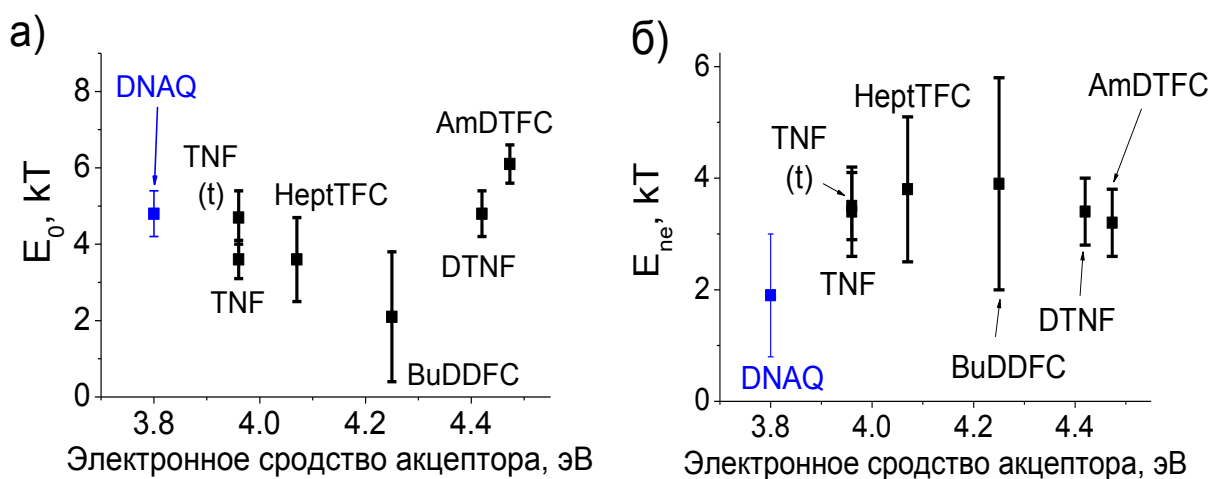


Рис. 12. Энергии связи изолированного КПЗ (а) и добавка к энергии связи КПЗ при наличии комплекса на соседнем сегменте (б) в различных смесях, полученные из аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha(C_a)$ упрощенной моделью эффекта соседних звеньев.

комплексобразования (Рис. 13г), в смеси с DNAQ порог был выражен менее ярко (Рис. 13д), а в смеси с TCNQ зависимость $\alpha(C_a)$ оказалась линейной (Рис. 13е). Поскольку в рамках модели форма зависимости $\alpha(C_a)$ определяется E_{ne} (Рис. 9), был сделан вывод, что E_{ne} различно в указанных смесях, и, следовательно, эффект соседних звеньев зависит от молекулярного остова акцептора. Кроме того, был проведен анализ зависимостей $\alpha(C_a)$ в смесях другого ПП, РЗНТ, с TNF и сильным акцептором F₄-TCNQ. Линейные зависимости $\alpha(C_a)$ свидетельствуют об отсутствии эффекта соседних звеньев в этих смесях, а значит, эффект зависит также от молекулярной структуры донора.

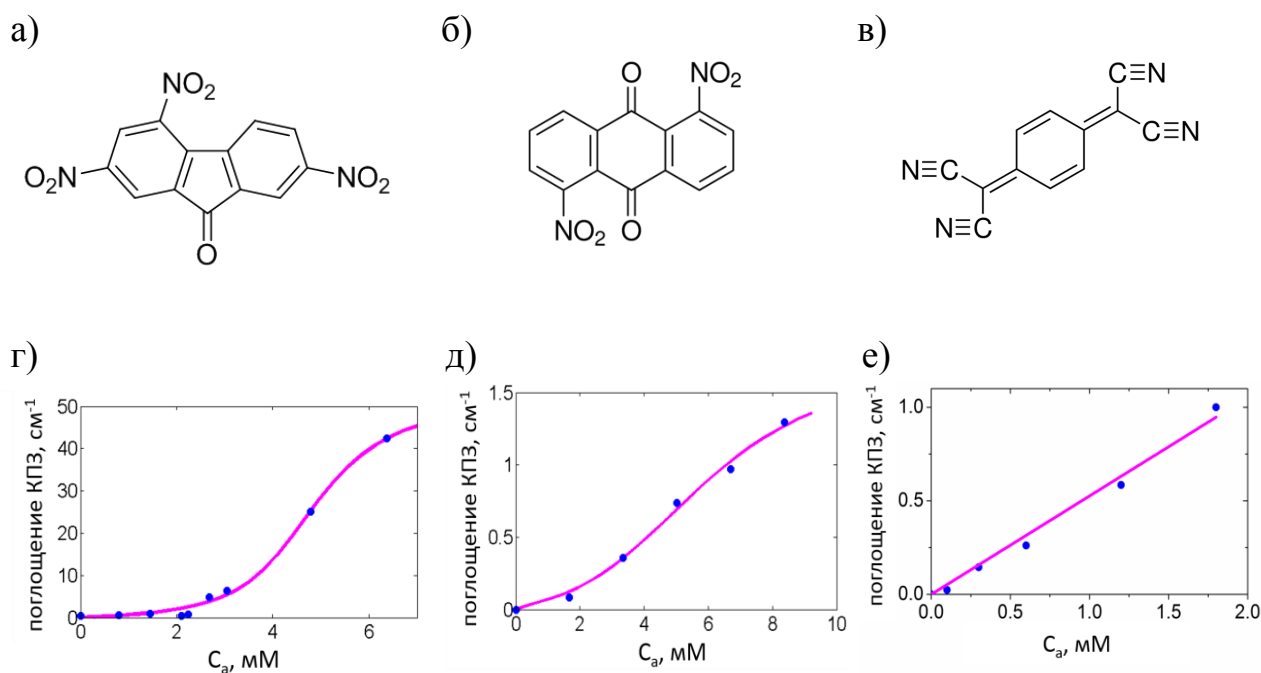


Рис. 13. Молекулярная структура TNF (а), DNAQ (б) и TCNQ (в). Зависимости поглощения КПЗ в смесях MEH-PPV:TNF (г), MEH-PPV:DNAQ (д), MEH-PPV:TCNQ (е).

Таким образом, в рамках используемой модели, эффект соседних звеньев при комплексобразовании в донорно-акцепторных смесях ПП не зависит от электронного сродства акцептора, растворителя и концентрации полимера, а определяется типом молекулярной структуры донора и акцептора. В то же время, было обнаружено, что энергия связи изолированных КПЗ (E_0) зависит также от электронного сродства акцептора и растворителя. Основные результаты проведенного в Главе 4 анализа отражены в Таблице 1.

Таблица 1. Факторы, влияющие на E_0 и E_{ne} при комплексообразовании в смесях ПП с низкомолекулярным акцептором в рамках модели эффекта соседних звеньев.

Фактор	Влияние на параметры модели	
	E_0	E_{NE}
Концентрация полимера	—	—
Качество растворителя	+	—
Электронное сродство акцептора	+	—
Тип сопряженного остова донора и акцептора	+	+

Полученные данные о влиянии различных факторов на эффект соседних звеньев позволили выбрать наиболее адекватную из предложенных в начале главы гипотез, объясняющих появление эффекта соседних звеньев при комплексообразовании в смесях ПП. Согласно этой гипотезе, схематически представленной на Рис. 14, причиной возникновения эффекта соседних звеньев является увеличение энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) сопряженного сегмента полимера в результате увеличения жесткости и эффективной длины сопряжения цепи после образования на ней КПЗ. Увеличение энергии ВЗМО сопряженного сегмента увеличивает энергию связи образующихся на нем новых КПЗ. Предложено, что эффект соседних звеньев будет наиболее выражен в смесях полужестких ПП с акцепторами, обладающими протяженной π -сопряженной системой.

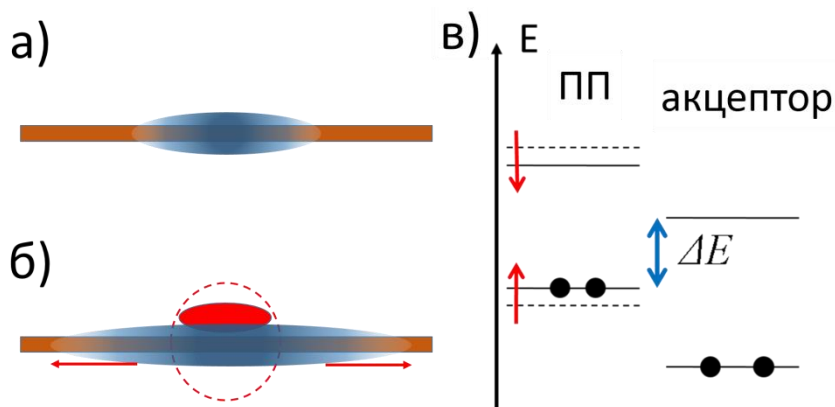


Рис. 14. Иллюстрация гипотезы микроскопического механизма эффекта соседних звеньев при комплексообразовании. Синим цветом обозначен сопряженный сегмент в случае а) свободной цепи, б) цепи при наличии КПЗ. Рисунок в) иллюстрирует энергии ВЗМО и нижней вакантной молекулярной орбитали свободного сопряженного сегмента (пунктир) и сопряженного сегмента после образования КПЗ. Изменение энергии граничных орбиталей сопряженного сегмента в результате комплексообразования показано красными стрелками.

Основные результаты и выводы работы

1. Построена феноменологическая модель тушения фотолюминесценции (ФЛ) полупроводникового полимера (модифицированное выражение Штерна-Фольмера) в растворе его смеси с низкомолекулярным акцептором, в которой формируется комплекс с переносом заряда (КПЗ). Модель учитывает особенности тушения ФЛ полупроводникового полимера: миграцию экситона по цепи и пороговую зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора.

2. Исследованы спектры поглощения и ФЛ растворов смесей полупроводникового полимера МЕН-PPV с низкомолекулярным органическим акцептором TNF в хлорбензоле. Рассчитана зависимость концентрации КПЗ между МЕН-PPV и TNF от концентрации акцептора, получены кривые тушения ФЛ. Обнаружено, что существенное увеличение концентрации КПЗ после пороговой концентрации акцептора (более 50 раз) приводит лишь к незначительному усилению тушения ФЛ (5 раз). В связи с этим, на основе предложенной модели тушения ФЛ полупроводникового полимера, сделан вывод о неравномерном распределении КПЗ по цепям полимера в растворе смеси МЕН-PPV:TNF. Неравномерное распределение КПЗ по цепям позволяет выбрать из предложенных ранее гипотез, объясняющих пороговый характер комплексообразования в смеси МЕН-PPV:TNF, гипотезу эффекта соседних звеньев.

3. Построена трехпараметрическая аналитическая модель образования КПЗ между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным акцептором в растворе при наличии эффекта соседних звеньев. Модель хорошо описывает комплексообразование в смеси МЕН-PPV:TNF. Таким образом, впервые предложено количественное описание порогового характера комплексообразования в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера. Показано, что в рамках предложенной модели эффекта соседних звеньев при комплексообразовании, энергия связи КПЗ между МЕН-PPV и TNF увеличивается более чем в два раза при наличии КПЗ на соседнем сегменте (комнатная температура, растворитель хлорбензол). При наличии КПЗ на обоих соседних сегментах, энергия связи увеличивается более чем в три раза. Таким образом, эффект соседних звеньев может играть ключевую роль при образовании КПЗ между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным органическим акцептором. Методом Монте-Карло проведено моделирование процесса образования КПЗ между изолированной цепью полимера и молекулами низкомолекулярного акцептора при наличии эффекта соседних звеньев.

Показано, что КПЗ распределены по цепи неоднородно и имеют тенденцию к образованию кластеров.

4. Исследованы спектры поглощения растворов донорно-акцепторных смесей полупроводниковых полимеров МЕН-PPV и РЗНТ с различными акцепторами: производными флуорена, динитроантрохиноном (DNAQ), тетрацианохинодиметаном (TCNQ) и тетрафтортетрацианохинодиметаном (F₄-TCNQ). Проведена аппроксимация зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора в этих смесях с помощью построенной модели эффекта соседних звеньев. Из результатов аппроксимации оценены значения энергии связи изолированного КПЗ и добавки к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев в различных смесях. Обнаружено, что выраженность эффекта соседних звеньев не зависит от электронного сродства акцептора (для значений последнего в пределах 4-4.5 эВ), типа растворителя, концентрации полимера (в пределах 0.01-2 г/л). Выявлено, что эффект соседних звеньев определяется типом молекулярного остова донора и акцептора. На основании полученных данных предложена гипотеза микроскопического механизма эффекта соседних звеньев при образовании КПЗ на цепи полупроводникового полимера.

Литература

1. Bakulin, A.A., Pshenichnikov, M. S., van Loosdrecht, P. H. M., Golovnin, I. V., Paraschuk, D. Yu. *Conjugated polymer charge-transfer complexes: a new route to low-bandgap photostable materials*, in *Physics of nanostructured solar cells*, Editors: V. Badescu and M. Paulescu. 2010, Nova Science Publishers. p. 463-504.
2. Parashchuk, O.D., V.V. Bruevich, and D.Y. Paraschuk, Association function of conjugated polymer charge-transfer complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010. **12**(23): p. 6021 - 6026.
3. Паращук, О.Д., Сосорев, А.Ю., Бруевич, В.В., Паращук, Д.Ю., Пороговое образование межмолекулярного комплекса переноса заряда полупроводникового полимера. *Письма в ЖЭТФ*, 2010. **91**(7): p. 379-384.
4. Хохлов А. Р., Кучанов С. И., *Лекции по физической химии полимеров*. 2000, Москва: "Мир". – 192 с.

Основные публикации по теме диссертации

1. Sosorev, A.Y., Parashchuk, O.D., Zapunidi, S.A., Kashtanov, G.A., and Paraschuk, D.Y. Intrachain Aggregation of Charge-Transfer Complexes in Conjugated Polymer:Acceptor Blends from Photoluminescence Quenching // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**(14): p. 6972-6978.
2. Sosorev, A.Y. and Zapunidi, S.A. Neighbor Effect in Complexation of a Conjugated Polymer // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013. **117**(37): p. 10913-10919.
3. Sosorev, A.Y. and Paraschuk, D.Y. Charge-Transfer Complexes of Conjugated Polymers // *Israel Journal of Chemistry*, 2014. **54**(5-6): p. 650-673.
4. Паращук, О.Д., Сосорев, А.Ю., Бруевич, В.В., Паращук, Д.Ю., Пороговое образование межмолекулярного комплекса переноса заряда полупроводникового полимера // *Письма в ЖЭТФ*, 2010. **91**(7): стр. 379-384.
5. Сосорев А.Ю., Запуниди С.А. Тушение фотолюминесценции полупроводникового полимера в растворе за счёт образования комплекса с переносом заряда с низкомолекулярным акцептором // Международная научная конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011», Москва, 11 - 15 апреля 2011 г.
6. Сосорев А.Ю., Запуниди С.А., Каштанов Г.С. Модель эффекта соседа при образовании комплекса с переносом заряда между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным органическим акцептором // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012», Москва, 9 - 13 апреля 2012 г.
7. Sosorev A. Yu., Zapunidi S. A., Kashtanov G. S., and Paraschuk D. Yu. Neighbor effect in the process of charge-transfer complex formation between a conjugated polymer and low-molecular-weight organic acceptor // “Humboldt-Colloquium”, Junior Scientists session, Russia, Moscow, May 31– June 2, 2012
8. Sosorev A. Yu., Kashtanov G.S., Zapunidy S.A and Paraschuk D.Yu. Absorption Spectroscopy of Charge-Transfer Complexes between a Conjugated Polymer and Low-Molecular-Weight Acceptor // 3^d International Symposium “Molecular Photonics”, Russia, St. Petersburg, Repino, June 24-29, 2012

9. Сосоров А.Ю., Запуниди С.А., Каштанов Г.С., Паращук Д.Ю. Эффект соседа при образовании комплекса с переносом заряда между сопряженным полимером и органическим акцептором // Четвертая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Московская область, пансионат «Союз», 21-26 октября 2012 г.
10. Паращук О.Д., Сосоров А.Ю., Каштанов Г.С., Паращук Д.Ю. Термохромизм донорно-акцепторных смесей сопряженных полимеров // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013», Москва, 8 - 13 апреля 2013 г.
11. Sosorev A. Yu, Parashchuk O. D., Zapunidi S. A., Kashtanov G. S., Perepichka I. F. and Paraschuk D. Yu.. Neighbor effect in charge-transfer complex formation between a conjugated polymer and low-molecular-weight organic acceptor // 11th International Symposium on Functional π -electron systems (F π -11), France, Bordeaux area, Arcachon, June 2-7, 2013
12. Sosorev A. Yu, Parashchuk O. D., Zapunidi S. A., Kashtanov G. S., Perepichka I. F. and Paraschuk D. Yu.. Neighbor effect in charge-transfer complex Neighbor Effect in Charge-Transfer Complex Formation Between Semiconducting Polymers and Organic Acceptors // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT) 2013, Moscow, June 18-22, 2013
13. Sosorev A. Yu, Parashchuk O. D., Zapunidi S. A., Kashtanov G. S., Perepichka I. F. and Paraschuk D. Yu. Neighbor effect in charge-transfer complex formation between a conjugated polymer and small-molecule organic acceptor // International conference on synthetic metals (ICSM-2014), Finland, Turku, June 30 – July 5, 2014
14. Sosorev A. Yu, Parashchuk O. D., Zapunidi S. A., Kashtanov G. S., Perepichka I. F. and Paraschuk D. Yu. The neighbor effect in charge-transfer complex formation between a conjugated polymer and small-molecule organic acceptor // 12th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Russia, Moscow, July 12-19, 2014
15. Sosorev A. Yu, Parashchuk O. D., Zapunidi S. A., Kashtanov G. S., Perepichka I. F., Golodilin N. and Paraschuk D. Yu. Interaction between conjugated polymer and organic acceptor in solution: Insight from the absorption data // International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2014), Moscow region, “Soyuz”, September 21-26, 2014