

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

СОСОРЕВ АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ



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

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
профессор Д.Ю. Парашук

Москва — 2014 г.

Содержание

Содержание	2
Список сокращений	4
Введение.....	5
Цель работы	11
Задачи работы.....	11
Защищаемые положения	12
Научная новизна.....	13
Структура и объем работы.....	14
Апробация работы.....	15
Личный вклад автора	16
Глава 1. Структура и фотофизика донорно-акцепторных композитов на основе полупроводниковых полимеров (Обзор литературы)	18
1.1 Свойства полупроводниковых полимеров	18
1.2 Фотофизика ПП. Донорно-акцепторные смеси	22
1.3 Комплекс с переносом заряда.....	25
1.4 Влияние комплексообразования на фотофизику и морфологию донорно-акцепторной смеси	37
1.5 Особенности образования КПЗ в смеси полупроводникового полимера МЕН-PPV с органическим акцептором TNF	42
1.6 Тушение фотолюминесценции	47
1.7 Эффект соседних звеньев.....	52
Глава 2. Тушение фотолюминесценции в растворе смеси полупроводникового полимера и органического акцептора.....	54
2.1 Методика эксперимента	55
2.2 Экспериментальные результаты.....	58
2.3 Модель: обобщенное уравнение Штерна-Фольмера.....	62
2.4 Анализ результатов и их обсуждение	67
2.5 Основные результаты и выводы.....	72

Глава 3. Модель распределения КПЗ по цепи полупроводникового полимера с учетом эффекта соседних звеньев.....	73
3.1 Экспериментальные данные	73
3.2 Аналитическая модель эффекта соседних звеньев.....	76
3.3 Анализ модельных кривых	82
3.4 Численное моделирование	85
3.5 Анализ данных поглощения смесей МЕН-PPV:TNF.....	89
3.6 Основные результаты и выводы.....	92
Глава 4. Анализ данных спектроскопии поглощения растворов смесей полупроводниковый полимер/акцептор	93
4.1 Возможные микроскопические механизмы эффекта соседних звеньев.....	94
4.2 Экспериментальная методика.....	98
4.3 Спектры поглощения смесей	100
4.4 Анализ зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора в рамках модели эффекта соседних звеньев.....	105
4.5 Анализ результатов и их обсуждение.....	119
4.6 Основные результаты и выводы.....	121
Заключение	123
Литература	127
Благодарности.....	140

Список сокращений

КПД – коэффициент полезного действия

КПЗ – комплекс с переносом заряда

ПП – полупроводниковый полимер

ФЛ – фотолюминесценция

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

МЕН-PPV – поли[2-метокси-5-(2`-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен]

РЗНТ – поли-3-гексилтиофен

TNF – 2,4,7-тринитрофлуоренон

DNAQ – динитроантрохинон

TCNQ – 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан

F₄-TCNQ – 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан

PCBM – 1-(3-метоксикарбонилпропил)-1-фенил[6,6]метано[C₆₀]-фуллерен

ВВЕДЕНИЕ

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 – получение электроэнергии из энергии солнечного света с помощью солнечных батарей. Наиболее эффективные солнечные фотоэлементы основаны на неорганических полупроводниках и обладают достаточно высоким КПД - 44% (см. Рис. 1). Однако, неорганические солнечные батареи имеют ряд существенных недостатков: большая масса, хрупкость, большой расход материала и энергии для их производства и, следовательно, высокая стоимость. Органические солнечные батареи представляют собой перспективную альтернативу традиционной неорганической фотовольтаике. Несмотря на достаточно низкий КПД (максимальный КПД составляет 12%), они имеют ряд преимуществ: малый вес, гибкость, малый расход материала, простота изготовления и потенциально низкая стоимость. В связи с этим, интерес к органическим солнечным батареям все более возрастает. Рис. 1 свидетельствует о том, что развитие органической фотовольтаики (красные круги и треугольники) показывает весьма высокие темпы роста по сравнению с другими типами солнечных батарей.

Основой органических солнечных фотоэлементов являются донорно-акцепторные смеси. Наиболее интенсивно исследовались фотоэлементы, в которых донором и/или акцептором является полупроводниковые (сопряженные) полимеры (ПП). Эффективность однопереходных фотоэлементов на основе полупроводниковых полимеров составляет 7-9% [1-2], а рекордный КПД каскадных фотоэлементов превышает 10%.

Best Research-Cell Efficiencies

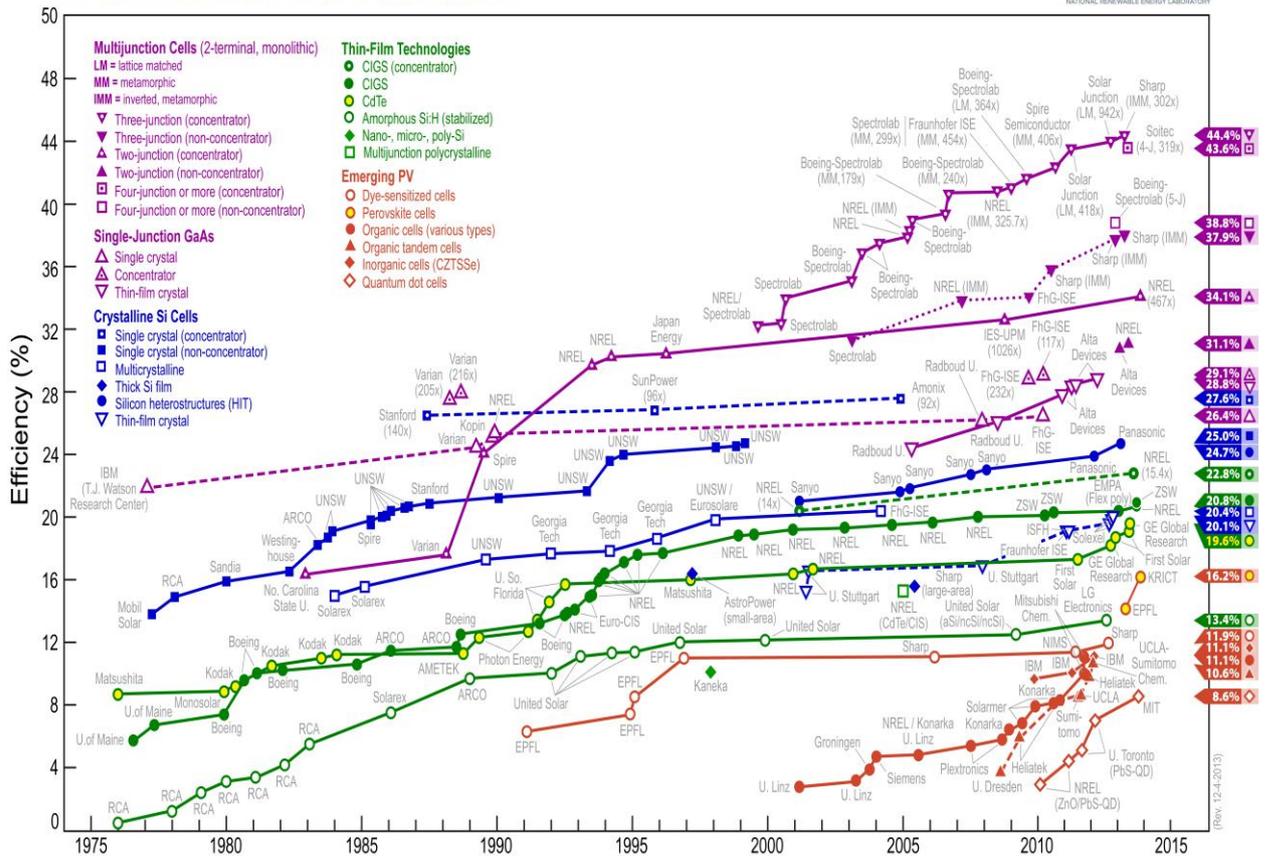


Рис. 1. Рекордные эффективности солнечных фотоэлементов различных типов (данные National Renewable Energy Laboratory, [3]). Рекордные эффективности органических солнечных батарей показаны красными кружками.

Полупроводниковые полимеры сочетают в себе механические свойства высокомолекулярных соединений с оптическими и электронными свойствами полупроводников, что и делает их весьма привлекательными материалами для органической фотовольтаики и электроники. В частности, они могут обладать высокой электрической проводимостью и сильным оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне. Наличие полупроводниковых свойств обусловлено делокализацией электронов вдоль цепи ПП за счет перекрытия р-орбиталей составляющих цепь атомов.

При поглощении кванта света полупроводниковым полимером, формируется связанное состояние электрона и дырки – молекулярный экситон. Однако, энергия связи молекулярного экситона в ПП, в отличие от экситона Ванье-Мотта в неорганических полупроводниках, существенно

превышает энергию температурных флуктуаций. Таким образом, вероятность распада экситона на свободные заряды – ключевого процесса в работе солнечной батареи – в чистом ПП крайне низка. Для эффективного разделения зарядов, ПП смешивают с веществом, обладающим более высоким сродством к электрону – электронным акцептором. ПП по отношению к акцептору является донором электронов. Благодаря разности уровней энергии электрона на доноре и акцепторе, на границе раздела (интерфейсе) происходит распад экситона на электрон и дырку. Следует отметить, что возможно создание донорно-акцепторных композиций, в которых ПП является акцептором электронов, а донором является низкомолекулярное вещество, однако такие солнечные фотоэлементы обычно малоэффективны вследствие малой подвижности электронов и относительно высокой реакционной способности ПП с высоким сродством к электрону.

Несмотря на очевидные успехи органической фотовольтаики (за 10 лет КПД органических фотоэлементов вырос с 2% до 11-12%, см. Рис. 1), многие фундаментальные вопросы формирования и фотофизики донорно-акцепторных смесей ПП во многом не ясны. В частности, такие вопросы как разделение, рекомбинация и транспорт зарядов, связь между свойствами раствора и пленки, факторы, определяющие напряжение холостого хода и др. находятся в центре интенсивных дискуссий.

В некоторых донорно-акцепторных композициях ПП между донором (ПП) и акцептором может формироваться межмолекулярный комплекс с переносом заряда (КПЗ) в основном электронном состоянии. С квантовомеханической точки зрения, такой комплекс образуется за счет смешивания волновых функций двух состояний: состояния нейтральных донора и акцептора и состояния с полным переносом электрона от донора к акцептору (ион-радикальной пары). Формирование КПЗ существенным образом изменяет фотофизику и морфологию смеси [4]: появляется новая широкая полоса поглощения в области прозрачности полимера и акцептора

[5-6], увеличивается стабильность к фотоокислительной деградации [7]. Комплексообразование может существенным образом изменять конформацию цепи [8] и морфологию пленки донорно-акцепторной смеси. В частности, недавно было показано, что оно может приводить к повышению структурного порядка в пленке и появлению областей кристалличности [9-10]. Можно ожидать, что такое изменение морфологии приведет к увеличению подвижности зарядов [10]. Кроме того, изменяется разделение фаз акцептора и донора [11]. Все эти эффекты комплексообразования могут быть использованы для повышения эффективности полимерных солнечных батарей.

Помимо практического применения комплексообразования в полимерной фотовольтаике, КПЗ ПП представляют интерес с фундаментальной точки зрения. Согласно современным представлениям, процесс диссоциации экситона на свободные заряды в любой донорно-акцепторной смеси включает промежуточные состояния – т. н. состояния с переносом заряда (charge-transfer states, CT-states) на границе раздела донора и акцептора, которые можно рассматривать как возбужденные состояния КПЗ между донором и акцептором [12-15]. Эти состояния играют ключевую роль в работе солнечных батарей, определяя напряжение холостого хода и ток короткого замыкания [16]. Соответственно, изучение КПЗ ПП может позволить получить информацию о фундаментальных процессах разделения и рекомбинации зарядов в донорно-акцепторной смеси. Кроме того, изучение межмолекулярных КПЗ может помочь в исследовании фотофизики узкозонных донорно-акцепторных ПП, в которых имеет место внутримолекулярный перенос заряда. Донорно-акцепторные смеси таких ПП являются основой наиболее эффективных полимерных солнечных батарей [17].

Недавно было обнаружено, что формирование межмолекулярного КПЗ в растворах донорно-акцепторных композиций ПП может существенно отличаться от комплексообразования в низкомолекулярных смесях. В

низкомолекулярных смесях концентрация КПЗ плавно возрастает с увеличением концентрации акцептора в растворе и описывается константой ассоциации [18-20]. Однако, в растворах донорно-акцепторных композиций ПП, например в смеси растворимой производной полипарафениленвинилена (МЕН-PPV) с низкомолекулярным органическим акцептором 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF), может наблюдаться пороговый характер комплексообразования: до пороговой концентрации акцептора, концентрация КПЗ низка, а после этой концентрации начинается интенсивное комплексообразование [6].

Для объяснения наблюдаемого порогового характера комплексообразования в растворе донорно-акцепторной смеси ПП ранее было предложено две гипотезы. Согласно первой гипотезе, которую будем называть «модель клубка», при концентрации акцептора ниже пороговой КПЗ образуются лишь на поверхности полимерного клубка, и лишь после заполнения поверхности начинается проникновение акцепторов внутрь клубка и образование КПЗ в его объеме [21]. Согласно другой гипотезе, которую будем называть моделью положительной обратной связи, вероятность формирования нового КПЗ рядом с уже существующим больше, чем на свободном участке цепи [6]. Таким образом, причина порогового характера комплексообразования в донорно-акцепторных композициях ПП однозначно не определена, и ее выяснение является актуальной задачей.

В главе 2 настоящей работы предлагается метод, позволяющий определить, какая из двух вышеописанных моделей, модель положительной обратной связи или модель клубка, соответствует экспериментальным данным. Метод основан на сопоставлении данных тушения фотолюминесценции (ФЛ) ПП и рассчитанной из данных поглощения концентрации КПЗ. Действительно, образовавшийся в результате поглощения кванта света экситон может перемещаться (мигрировать) вдоль цепи ПП в течение своего излучательного времени жизни [22-24]. Достигшие тушителя экситоны не дают вклад в ФЛ, и поэтому ФЛ ПП оказывается

очень чувствительной к числу и расположению тушителей (в частности, КПЗ) на цепи [25-27]. Если КПЗ расположены на полимерной цепи статистически однородно, существенное увеличение концентрации КПЗ после порога приведет к резкому усилению тушения ФЛ. Если же КПЗ проявляют тенденцию к кластеризации, усиление тушения ФЛ после порога будет менее выражено, поскольку экситоны не могут достичь тушителей в глубине кластера, и последние не принимают участия в тушении ФЛ. Описанные выше модели клубка и положительной обратной связи предсказывают различный характер распределения КПЗ по цепям ПП. Модель клубка предсказывает неравномерное распределение КПЗ до пороговой концентрации акцептора, в то время как выше пороговой концентрации распределение становится более однородным. В рамках модели положительной обратной связи, напротив, естественно ожидать равномерного распределения КПЗ до порога и формирования кластеров КПЗ при высоких концентрациях акцептора. В Главе 2 будет показано, что полученные в настоящей работе данные тушения ФЛ в растворе смеси МЕН-PPV:TNF соответствуют модели положительной обратной связи и противоречат модели клубка.

Предшествовавшие исследования комплексообразования в донорно-акцепторных смесях ПП ограничивались построением качественных моделей, в то время как количественного описания порогового характера комплексообразования не проводилось. В данной работе решена задача построения количественной модели комплексообразования в донорно-акцепторной смеси ПП (Глава 3) на основе гипотезы положительной обратной связи при комплексообразовании. Эта гипотеза представляет собой частный случай эффекта соседних звеньев, хорошо известного в химии высокомолекулярных соединений. Однако, несмотря на то, что теория эффекта соседних звеньев была разработана в середине 20 века, предложенные ранее методы описания эффекта очень сложны и не позволяют получить аналитического решения. Поэтому, построение

количественной аналитической модели комплексообразования при наличии эффекта соседних звеньев является актуальной задачей.

Особенности комплексообразования в донорно-акцепторных смесях ПП изучены очень слабо. В частности, пороговый характер комплексообразования наблюдался только в смеси ПП МЕН-PPV с акцептором TNF [6,21]. Неизвестно, является ли пороговый характер комплексообразования общим свойством донорно-акцепторных смесей ПП, или же это свойство конкретной смеси. Микроскопические механизмы, которые могли бы вызвать эффект соседних звеньев при комплексообразовании, объясняющий пороговый характер комплексообразования, также не изучались. В то же время, эффект может играть существенную роль при формировании пленки и влиять на ее морфологию и электронные свойства, которые во многом определяют эффективность работы солнечной батареи. В связи с этим, исследование эффекта соседних звеньев в различных донорно-акцепторных смесях ПП и выявление факторов, которые влияют на его выраженность, является актуальной задачей. Результаты такого исследования представлены в главе 4 настоящей работы.

Цель работы

Установить причину и закономерности порогового характера образования комплекса с переносом заряда между полупроводниковым полимером и органическим акцептором и построить количественную модель комплексообразования.

Задачи работы

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование спектров поглощения и фотолюминесценции серии донорно-акцепторных смесей полупроводникового полимера (ПП) МЕН-PPV с органическим акцептором тринитрофлуореноном (TNF). Получение

зависимости концентрации комплекса с переносом заряда (КПЗ) от концентрации акцептора и кривой тушения фотолюминесценции ПП.

2. Разработка модели тушения фотолюминесценции ПП в растворе донорно-акцепторной смеси, в которой формируется КПЗ, учитывающей миграцию экситона вдоль цепи полимера и особенности зависимости концентрации КПЗ от концентрации акцептора. Сопоставление данных тушения фотолюминесценции и концентрации КПЗ в рамках построенной модели с целью определения характера распределения КПЗ по цепям ПП.

3. Построение количественной аналитической модели комплексообразования в растворе донорно-акцепторной смеси ПП при наличии эффекта соседних звеньев.

4. Анализ данных оптического поглощения различных донорно-акцепторных композиций на основе МЕН-PPV и поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) с помощью построенной модели эффекта соседних звеньев. Определение энергии связи изолированного КПЗ и добавки к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев в различных композициях. Выявление факторов, определяющих эти величины.

5. Построение качественной микроскопической модели эффекта соседних звеньев при комплексообразовании между ПП и низкомолекулярным органическим акцептором.

Защищаемые положения

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 ПП в рамках предложенной модели комплексообразования свидетельствует о том, что энергия связи КПЗ между акцептором и ПП

может увеличиваться более чем в два раза при наличии КПЗ на соседнем сегменте цепи ПП 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 ПП МЕН-PPV и акцепторами флуоренового ряда не зависит от электронного сродства акцептора, растворителя и концентрации донора, а определяется типом молекулярной структуры донора и акцептора.

Научная новизна

Впервые показано, что данные оптической спектроскопии позволяют исследовать распределение комплексов с переносом заряда (КПЗ) между полупроводниковым полимером (ПП) и низкомолекулярным органическим акцептором по цепям ПП в растворе.

Впервые показано, что КПЗ между ПП и низкомолекулярным органическим акцептором в растворе распределены по цепям ПП неоднородно и образуют кластеры, согласно данным оптической спектроскопии.

Впервые предложена аналитическая модель эффекта соседних звеньев при образовании КПЗ между ПП и низкомолекулярным акцептором.

Впервые показано, что в рамках модели эффекта соседних звеньев, данные поглощения растворов смесей ПП МЕН-PPV с акцепторами флуоренового ряда свидетельствуют о существенном увеличении энергии связи КПЗ (около двух раз) при наличии КПЗ на соседнем сегменте цепи.

Впервые исследовано влияние электронного сродства акцептора, растворителя, концентрации полимера и типа молекулярной структуры донора и акцептора на эффект соседних звеньев при комплексообразовании в донорно-акцепторных композициях ПП.

Структура и объем работы

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

Во ВВЕДЕНИИ дано краткое описание проблематики работы, обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели работы и защищаемые положения.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ представлен краткий обзор фотофизических процессов в полупроводниковых полимерах и их смесях с электронными акцепторами. Показано, что в некоторых смесях между полимером и акцептором формируется комплекс с переносом заряда (КПЗ), и рассмотрены ранее обнаруженные особенности его формирования, в частности, пороговый характер зависимости концентрации комплекса от концентрации акцептора. Обсуждаются модель клубка и модель положительной обратной связи (эффекта соседних звеньев), объясняющие эту особенность. Описана методика тушения фотолюминесценции (ФЛ) как экспериментальный метод, позволяющий получить информацию о характере расположения КПЗ на цепи.

Во ВТОРОЙ ГЛАВЕ проведено сопоставление данных спектроскопии поглощения и тушения ФЛ для смеси полупроводникового полимера МЕН-PPV с низкомолекулярным акцептором TNF. Для этого, предложена модифицированная модель тушения ФЛ Штерна-Фольмера, позволяющая учесть миграцию экситона по цепи полупроводникового полимера. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что комплексы с переносом заряда располагаются на полимерной цепи не случайным образом, а формируют кластеры. Этот вывод согласуется с гипотезой эффекта соседних звеньев и противоречит модели клубка. В связи с этим, сделано заключение, что пороговый характер комплексообразования обусловлен эффектом соседних звеньев.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ предложена аналитическая модель, которая позволяет количественно описать данные спектроскопии поглощения в рамках гипотезы эффекта соседних звеньев. Модель основана на принципах статистической физики и имеет три параметра: энергия связи изолированного КПЗ, добавка к энергии связи при наличии КПЗ на соседнем полимерном сегменте и число доступных для комплексообразования мест на цепи. Проведен анализ модельных кривых и выяснено влияние каждого из параметров. Проведена аппроксимация экспериментальной зависимости концентрации КПЗ от концентрации акцептора в растворе смеси МЕН-PPV:TNF и показано, что эффект соседних звеньев может увеличивать энергию связи КПЗ более чем в три раза.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ представлены результаты анализа данных поглощения растворов различных донорно-акцепторных композиций ПП в рамках модели эффекта соседних звеньев. Исследована зависимость энергии связи изолированного КПЗ и добавки к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев от электронного сродства акцептора, растворителя, концентрации донора и типа молекулярной структуры донора и акцептора. На основании полученных результатов, предложена гипотеза микроскопического механизма эффекта соседних звеньев.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены автором на следующих конференциях:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011» (Москва, 11 - 15 апреля 2011 г.) [28]

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012» (Москва, 9 - 13 апреля 2012 г.) [29]

Международная научная конференция «Гумбольдтовский коллоквиум-2012», (Москва, 31 мая– 2 июня 2012) [30]

Третий международный симпозиум «Молекулярная фотоника» (Репино, Санкт-Петербург, 24-29 июня 2012 г.). [31]

Четвертая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты» (Московская область, пансионат «Союз», 21-26 октября 2012 г.) [32]

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013» (Москва, 8 - 13 апреля 2013 г.) [33]

Одиннадцатый международный симпозиум по функциональным π -электронным системам (F π -11) (Аркашон, Бордо, Франция, 2-7 июня 2013 г.) [34]

Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT 2013 (Москва, 18-22 июня 2013 г.) [35]

Международная конференция по синтетическим металлам ICSM (Турку, Финляндия, 30 июня - 5 июля 2014 г.) [36]

Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям NANO-2014 (Москва, 12-19 июля 2014 г.) [37]

Международная школа-конференция по органической электронике IFSOE-2014 (Московская область, пансионат «Союз», 21-16 сентября 2014) [38]

По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в следующих реферируемых журналах: Письма в ЖЭТФ [21], Journal of Physical Chemistry C [39], Journal of Physical Chemistry B [40], Israel Journal of Chemistry [41]

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертации, получены либо лично автором, либо 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.

ГЛАВА 1.

СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Свойства полупроводниковых полимеров

Большинство полимеров, как и большинство органических веществ, являются хорошими изоляторами. Однако, во второй половине 20 века были синтезированы полупроводниковые (сопряжённые) полимеры (ПП), сочетающие в себе механические свойства полимеров с электронными и оптическими свойствами полупроводников. За открытие электропроводящих полимеров Хидеки Ширакаве, Алану Мак-Диармиду и Алану Хигеру в 2000 году была присуждена Нобелевская премия по химии [42].

Полупроводниковые свойства (проводимость, поглощение в видимой области и др.) обусловлены наличием в цепи полупроводниковых полимеров сопряжённой электронной системы. Она формируется за счёт

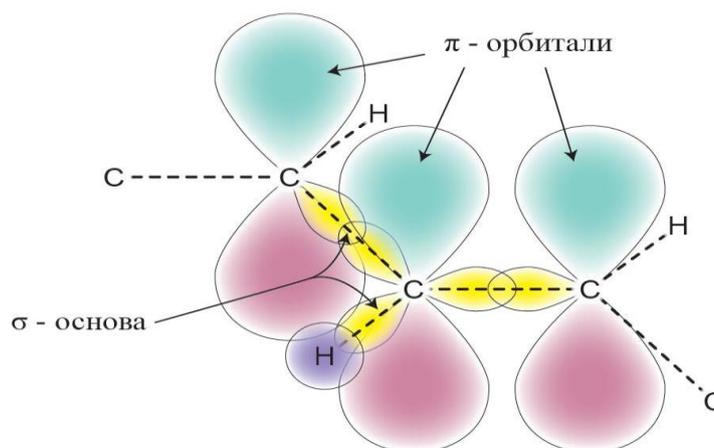


Рис. 2. Образование π -сопряжённой системы

пространственного перекрытия p -орбиталей атомов, составляющих цепь (Рис. 2). Примером формирования такой сопряжённой системы в низкомолекулярных веществах является бензольное кольцо. В нём электрон не принадлежит какому-либо конкретному атому, а делокализован по образовавшейся системе. Аналогично, и в ПП электрон делокализован на протяжении участка цепи, который называется сопряженным сегментом. Типичная длина делокализации (длина сопряженного сегмента) соответствует 5-7 мономерным звеньям [43-44].

В рамках одноэлектронного приближения, делокализация π -электронов приводит к расщеплению верхних и нижних энергетических уровней мономерного звена и образованию полос, ширина которых увеличивается с увеличением количества звеньев в сопряженном сегменте. Изменение структуры энергетических уровней при увеличении длины сопряженного сегмента приведено на Рис. 3 на примере полиацетилена. Не заполненная электронами молекулярная орбиталь с низшей энергией называется нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО), а заполненная орбиталь с высшей энергией называется верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО). Разность энергий НВМО и ВЗМО называется оптической щелью ПП (шириной запрещенной зоны). Из Рис. 3 видно, что при увеличении длины сопряженного сегмента энергия НВМО понижается, а энергия ВЗМО увеличивается. Соответственно, чем больше

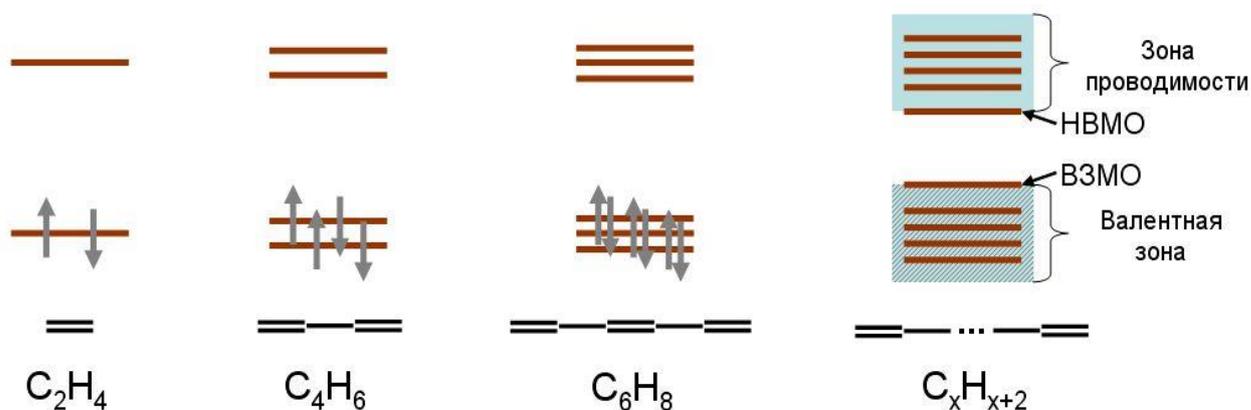


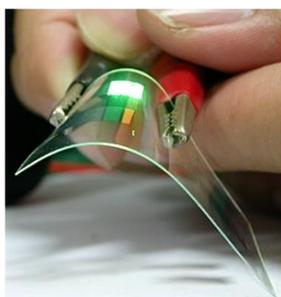
Рис. 3. Изменение структуры энергетических уровней при увеличении длины сопряжения в полиацетилене.

длина делокализации электрона (длина сопряженного сегмента), тем меньше ширина запрещенной зоны. Типичная ширина запрещенной зоны в полупроводниковом полимере составляет 1.3-2.5 эВ, что и приводит к появлению полупроводниковых свойств. Важно, что увеличение числа звеньев в цепи ПП не приводит к исчезновению запрещенной зоны и превращению в металл, поскольку длина делокализации электрона выходит на предельное значение с ростом числа звеньев. Поскольку запрещенная зона в ПП уже, чем в несопряженных полимерах, максимум поглощения находится не в УФ, а в видимом диапазоне.

Сочетание полупроводниковых и полимерных свойств открывает возможности применения ПП в областях техники, в которых ранее применялись неорганические вещества, позволяя уменьшить вес и стоимость устройств, а также значительно упростить их изготовление. Полупроводниковые полимеры могут использоваться для создания пластиковых солнечных батарей (Plastic solar cells, PSC), органических светоизлучающих диодов (Organic light emission diodes, OLED), гибких дисплеев, органических тонкопленочных транзисторов, лазеров, химических и биологических сенсоров. Примеры этих устройств приведены на Рис. 4. Очень привлекательной является возможность нанесения рабочего слоя



Гибкие дисплеи



Органические
светодиоды
(OLED)



Полимерные
солнечные
батареи (PSC)

Рис. 4. Различные устройства органической электроники: а) гибкий дисплей, б) органический светодиод (OLED), в) полимерная солнечная батарея

солнечных батарей из раствора, а также струйной печати органических электронных устройств. Важным преимуществом органической электроники является возможность достаточно легко варьировать свойства материала путем незначительных изменений химической структуры составляющих его молекул. В частности, можно создавать производные ПП с различной оптической щелью [45]. Высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне позволяет использовать тонкие плёнки ПП в солнечных батареях, значительно сокращая расход материала по сравнению с неорганическими аналогами. Кроме того, благодаря механическим свойствам ПП, появляется возможность изготавливать гибкие солнечные батареи, светоизлучающие диоды и дисплеи.

Одним из хорошо изученных полупроводниковых полимеров является полипарафениленвинилен (PPV), структура звена которого изображена на Рис. 5а. PPV относится к люминесцирующим полупроводниковым полимерам, что позволяет использовать его как активную среду в органических светодиодах. Именно открытие электролюминесценции PPV [46] стимулировало его дальнейшие исследования и синтез его производных [47]. Производные PPV, полученные с помощью добавления к звену полимера боковых алифатических групп, хорошо растворимы в ряде типовых органических растворителей [48]. Высокая растворимость позволяет

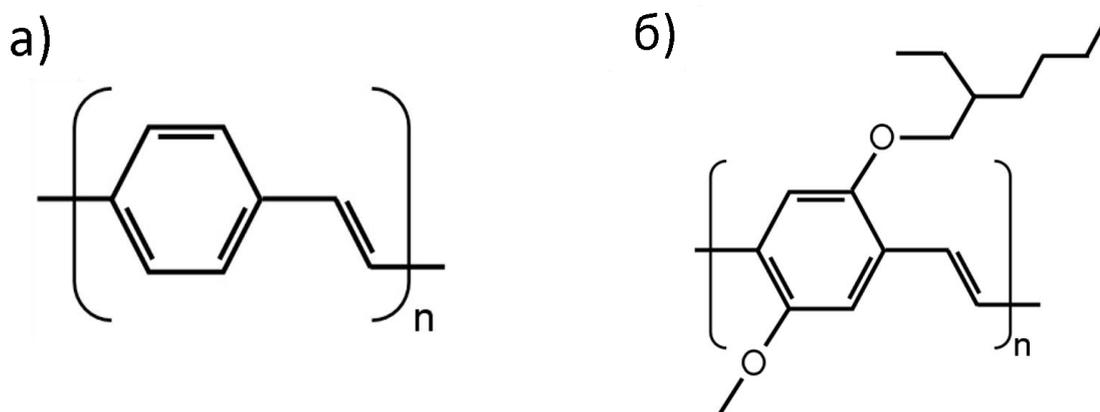


Рис. 5. Химическая структура звеньев молекул полупроводниковых полимеров: а) PPV б) МЕН-PPV.

применять дешевые технологии изготовления тонких плёнок полимера, такие как струйная печать. Одним из самых известных и изученных производных PPV является используемый в настоящей работе поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), структура звена которого показана на Рис. 5б. МЕН-PPV обладает сильным оптическим поглощением в оптическом диапазоне спектра (ширина оптической щели примерно 2.1 эВ [49]). Это позволяет применять его в качестве поглощающей свет компоненты донорно-акцепторной смеси в органических солнечных батареях [50].

1.2 Фотофизика ПП. Донорно-акцепторные смеси

При возбуждении молекулы полупроводникового полимера светом образуется связанное состояние электрона на НВМО и дырки на ВЗМО. Такое состояние называется молекулярным экситоном. В отличие от классических экситонов в неорганических полупроводниках (экситонов Ванье-Мотта), в ПП молекулярный экситон характеризуется малым размером и достаточно большой энергией связи, что делает его похожим на экситоны Френкеля в молекулярных кристаллах. Полагают, что величина энергии связи молекулярного экситона в ПП может составлять от 0.06 до 1 эВ [22]. В МЕН-PPV эта энергия составляет около 0.3 эВ [22], что в 12 раз больше энергии температурных флуктуаций при комнатной температуре. Таким образом, в чистом ПП экситоны стабильны (в отличие от неорганических полупроводников), и разделение (диссоциация) экситона на свободные заряды под действием температурных флуктуаций маловероятно.

Образовавшийся при поглощении кванта света экситон, по-видимому, сначала имеет достаточно большой размер (длина делокализации около 14 звеньев [51]). Затем он локализуется на участке цепи протяжённостью в 5-7 звеньев за время порядка 0.1 пс благодаря электрон-фононному взаимодействию [52]. Обычно длина цепи полимера составляет несколько сотен звеньев, т.е. размер возбуждённой области намного меньше, чем

размер всей цепи. Однако, экситоны могут передвигаться (мигрировать) по цепи, причём расстояния, которые может преодолевать экситон, значительно превосходят его длину делокализации. Об этом говорят результаты многочисленных экспериментов по нестационарной спектроскопии поглощения [51], затуханию анизотропии [52-53], одномолекулярной спектроскопии [54-55]. Кроме того, экситоны могут перемещаться с одной цепи на другую [56]. Таким образом, энергия электронного возбуждения в пленке ПП может передаваться на расстояние порядка 10-20 нм [57].

Для работы солнечной батареи необходимо, чтобы сформированный при поглощении солнечного света экситон превратился в пару свободных зарядов. Однако, как было отмечено выше, энергия связи экситона в полупроводниковом полимере значительно превосходит энергию температурных флуктуаций, и вероятность спонтанного разделения экситона в чистом ПП крайне мала. Для разделения зарядов создают донорно-акцепторную смесь: к полимеру добавляют электронный акцептор – вещество с бóльшим сродством к электрону. При достижении экситоном в процессе его миграции границы раздела между донором и акцептором (донорно-акцепторного интерфейса) происходит перенос заряда вследствие различия энергий НВМО донора и акцептора. Таким образом, происходит разделение (диссоциация) экситона на электрон и дырку. После этого, электрон по фазе акцептора, а дырка по фазе донора могут покинуть область интерфейса, дойти до соответствующих электродов и дать вклад в фототок.

Как отмечено выше, длина диффузии экситона в пленке ПП составляет около 10 нм. В то же время, длина поглощения света превышает 100 нм. Следовательно, в случае использования стандартной для неорганических батарей планарной (плоской) архитектуры (Рис. 6а) неизбежны потери эффективности: при малой толщине рабочего слоя поглощается малая доля падающего света, а при большой толщине часть экситонов не может достичь интерфейса и разделиться. Эту проблему решает концепция объемного гетероперехода (bulk heterojunction) [58], которая и получила наибольшее

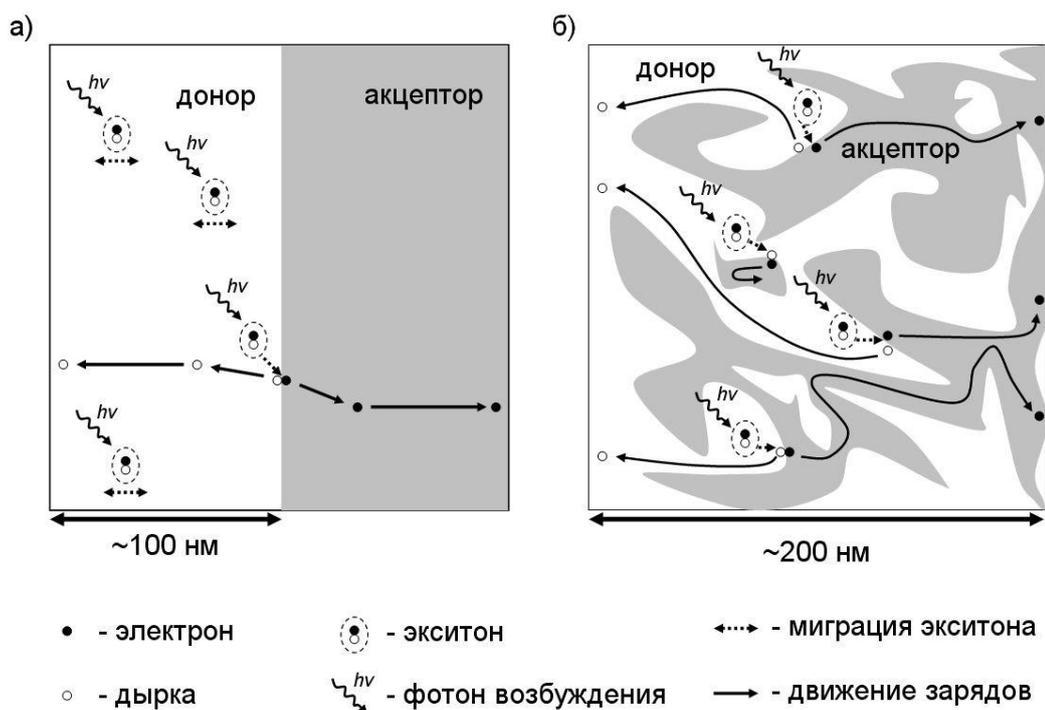


Рис. 6. Диссоциация экситонов и движение разделённых зарядов в случае планарного (а) и объёмного (б) гетероперехода.

распространение в полимерной фотовольтаике [17]. В батарее с объёмным гетеропереходом донор и акцептор перемешаны и образуют взаимопроникающие фазы (см. Рис. 6б). Такая морфология позволяет существенно увеличить площадь интерфейса между фазами донора и акцептора по сравнению с планарным гетеропереходом. Это в свою очередь сокращает расстояние, которое должен пройти экситон для диссоциации на интерфейсе.

Несмотря на очевидный прогресс в области органической фотовольтаики (КПД батарей вырос с 3-4% до 12% за последние 10 лет), ключевые фундаментальные вопросы формирования донорно-акцепторных смесей и их фото- и электрофизики, например, процессы генерации и рекомбинации зарядов, транспорт зарядов, определяющие напряжение холостого хода факторы выступают предметом острых дискуссий и находятся в фокусе фундаментальных исследований.

Одним из таких вопросов является взаимодействие между донором и акцептором в основном электронном состоянии. Долгое время считалось, что

сопряженные системы полимера и акцептора не взаимодействуют в основном электронном состоянии, а перенос заряда имеет место только в возбужденном состоянии молекул (фотоиндуцированный перенос заряда) [59-60]. Однако, ряд работ, проведенных за последние 10 лет [61-64], показал, что в некоторых смесях между полимером (донором) и акцептором формируется комплекс с переносом заряда (КПЗ) в основном электронном состоянии, причем его формирование может существенным образом изменять фотофизику и морфологию смеси.

1.3 Комплекс с переносом заряда

Комплекс с переносом заряда (КПЗ), называемый также донорно-акцепторным комплексом, представляет собой межмолекулярный комплекс, в котором в основном состоянии часть электронной плотности молекулы-донора перенесена на молекулу-акцептор. С квантово-механической точки зрения, согласно общепризнанной теории Малликена [65], волновая функция основного состояния такого комплекса содержит две составляющие, соответствующие нейтральному состоянию DA и состоянию ион-радикальной пары D^+A^- (в котором электрон перенесен от донора к акцептору):

$$\psi_0 = d_1 \cdot \varphi_{DA} + d_2 \cdot \varphi_{D^+A^-}, \quad (1.1)$$

где d_1 и d_2 – коэффициенты, определяющие вклад соответствующих состояний.

Таким образом, в основное состояние комплекса вносит вклад состояние ионной пары, т.е. имеет место частичный перенос электронной плотности (заряда). Перенос части электронной плотности с донора на акцептор оказывается энергетически выгодным, что и стабилизирует комплекс с переносом заряда. Степень переноса заряда характеризуется квадратом коэффициента d_2 при ионной составляющей ($\varphi_{D^+A^-}$) в полной волновой функции КПЗ (1.1); чем больше $(d_2)^2$, тем больше перенос заряда в основном

состоянии. Согласно теории Малликена, степень переноса заряда во многом определяется потенциалом ионизации донора, I_D , и электронным сродством акцептора, E_A , а точнее, их разностью $\Delta = I_D - E_A$. Чем меньше эта разность, тем более стабильно состояние ион-радикальной пары, а значит, больше перенос заряда в основном состоянии. В слабых КПЗ, рассматриваемых в настоящей работе, Δ велико, и перенос заряда в основном состоянии незначителен, т. е. $d_2 \ll d_1$. Состояние нейтральных донора и акцептора в этом случае оказывается существенно стабильнее (обладает меньшей энергией), чем состояние ион-радикальной пары. Однако, существуют сильные донорно-акцепторные комплексы с небольшими значениями Δ , в которых степень переноса заряда составляет более 0.5 ($d_2 > d_1$). Более того, если состояние ион-радикальной пары энергетически более выгодно ($\Delta < 0$), а перекрывание волновых функций нейтрального состояния и состояния с переносом заряда мало, образуется ион-радикальная соль, и имеет место полный перенос заряда, или допинг. Хотя некоторые исследователи противопоставляют допинг и образование КПЗ, в настоящей работе (Глава 4) мы будем считать допинг предельным случаем комплексообразования.

Возбужденное состояние КПЗ описывается волновой функцией

$$\psi_1 = d_1^* \cdot \varphi_{DA} + d_2^* \cdot \varphi_{D^+A^-}, \quad (1.2)$$

где коэффициенты d_1^* и d_2^* описывают вклад нейтральной и ионной составляющих, соответственно. При этом, $d_1^* \approx d_2$; $d_2^* \approx d_1$. Таким образом, ситуация противоположна основному состоянию: для слабых КПЗ в возбужденное состояние основной вклад вносит ионная составляющая ($d_2^* \gg d_1^*$), а в сильных КПЗ перенос заряда в возбужденном состоянии меньше, чем в основном ($d_1^* > d_2^*$).

В одноэлектронном приближении, КПЗ обычно образуется за счет взаимодействия ВЗМО донора и НВМО акцептора [65]. При этом, в ВЗМО КПЗ основной вклад вносит ВЗМО донора, а в НВМО КПЗ основной вклад

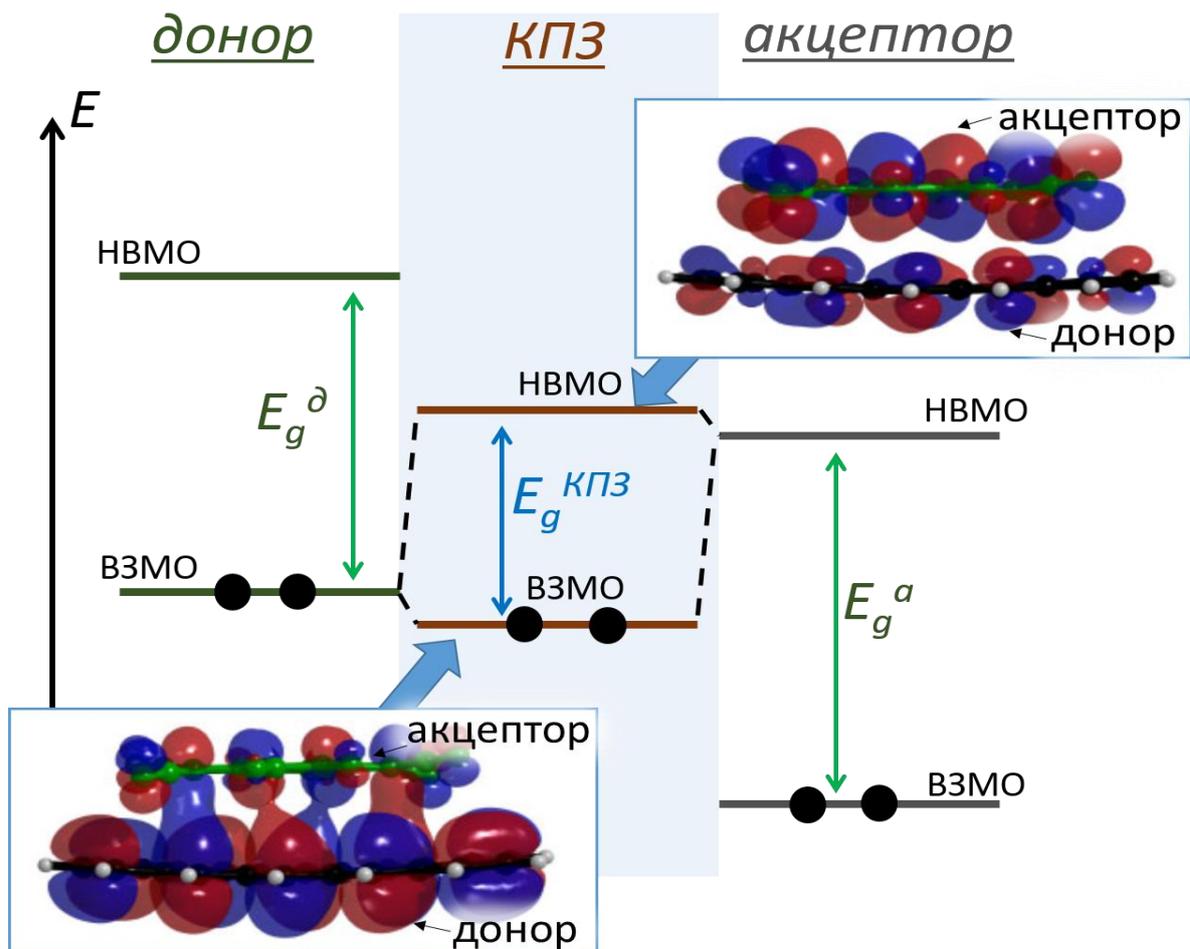


Рис. 7. Энергетические уровни донора (слева), акцептора (справа) и КПЗ (в центре). Вставки иллюстрируют пространственную форму ВЗМО (нижняя вставка) и НВМО (верхняя вставка) КПЗ на примере комплекса пентацена (донор) и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (акцептор) [66]. $E_g^{\partial,a,КПЗ}$ соответствуют ширине оптической щели донора, акцептора и КПЗ.

вносит НВМО акцептора. Энергетические уровни граничных орбиталей КПЗ (ВЗМО и НВМО), а также сами граничные орбитали на примере модельного КПЗ между пентаценом и тетрацианохинодиметаном (из [66]) показаны на Рис. 7. Из нижней вставки Рис. 7 видно, что ВЗМО комплекса в основном локализована на доноре, однако частично перенесена на акцептор. Поскольку ВЗМО КПЗ заполнена электронами, до взаимодействия принадлежавшими молекуле донора, частичный перенос ВЗМО КПЗ на акцептор соответствует частичному переносу заряда с донора на акцептор в основном состоянии. НВМО КПЗ локализована в основном на акцепторе (верхняя вставка Рис. 7),

поскольку образована главным образом НВМО акцептора. Это соответствует существенному переносу заряда в возбужденном состоянии (слабого) КПЗ.

В теории Малликена энергия связи КПЗ определяется обменной (ковалентной) и кулоновской (ионной) составляющими, которые часто объединяют под названием «донорно-акцепторная связь» [65]. Как было отмечено выше, степень переноса заряда в основном состоянии и энергия связи возрастают при уменьшении разности потенциала ионизации донора и электронного сродства акцептора. Для слабого КПЗ, степень переноса заряда в основном состоянии и энергия связи возрастают также при увеличении перекрытия между нейтральной (φ_{DA}) и ионной (φ_{D+A^-}) составляющими полной волновой функции КПЗ [65]; для сильного КПЗ, наоборот, степень переноса заряда уменьшается с увеличением перекрытия волновых функций. Помимо собственно донорно-акцепторной связи, в энергию связи КПЗ вносят вклад ван-дер-Ваальсово взаимодействие между донором и акцептором, а также водородные связи (в случае их наличия). В результате, энергия связи низкомолекулярных КПЗ варьируется в диапазоне 0.05-0.5 эВ, что сравнимо с энергией температурных флуктуаций (0.025 эВ при комнатной температуре).

Как сказано выше, вклад состояния с полным переносом заряда в волновую функцию основного состояния слабых КПЗ мал, и основное состояние КПЗ близко состоянию нейтральных донора и акцептора. Поэтому, в одноэлектронном приближении, энергия электрона на ВЗМО комплекса близка к энергии ВЗМО (потенциалу ионизации) донора (см. Рис. 7). Напротив, первое возбужденное состояние слабых КПЗ близко к состоянию полного переноса заряда, и энергия НВМО комплекса близка энергии НВМО (электронному сродству) акцептора. Следовательно, в спектре поглощения смеси при образовании КПЗ появляется новая полоса на частоте, соответствующей разности энергий первого возбужденного и основного состояний КПЗ. Эта полоса получила название полосы переноса заряда,

поскольку при возбуждении КПЗ происходит перенос заряда с донора на акцептор. В соответствии со сказанным выше, частота ν_{CT} перехода с

переносом заряда должна описываться выражением

$$\nu_{CT} = \frac{I_D - E_A - C}{h}, \quad (1.3)$$

где C – некоторая постоянная, определяемая степенью переноса заряда (которая в свою очередь зависит от перекрывания волновых функций донора и акцептора), энергией кулоновского взаимодействия положительного и отрицательного заряда в КПЗ, а также энергией реорганизации, а h – постоянная Планка.

Из Рис. 7 видно, что ширина оптической щели КПЗ ($E_g^{KПЗ} = h \cdot \nu_{CT}$) обычно существенно меньше, чем ширины оптических щелей донора (E_g^d) и акцептора (E_g^a), т. е. полоса переноса заряда лежит в области прозрачности донора и акцептора. Например, при смешивании прозрачных растворов 1-метилнафталена и 1-этил-4-цианопиридин-бис((трифторметил)сульфонил)имида раствор приобретает ярко-красную



Рис. 8. Изменение цвета раствора донорно-акцепторной смеси при формировании КПЗ. (а) (из [67]) Смесь прозрачных растворов 1-метилнафталена (слева) и 1-этил-4-цианопиридин бис((трифторметил)сульфонил)имида (справа) приобретает ярко красную окраску (в центре). (б) Образование КПЗ в смеси МЕН-PPV:TNF приводит к существенному потемнению раствора. Слева: смесь МЕН-PPV:TNF, справа: чистый МЕН-PPV. Раствор акцептора TNF имеет слегка желтоватую окраску.

окраску за счет формирования КПЗ [67] (Рис. 8а). Синий цвет раствора смеси крахмала с йодом также обусловлен формированием межмолекулярного комплекса. Смесь оранжевого раствора ПП МЕН-PPV и желтого раствора TNF имеет темно-бордовую окраску (Рис. 8б). Однако, в некоторых случаях полосы КПЗ имеют очень малую интенсивность, например в смесях ПП с производными фуллерена (см. ниже).

Следует отметить, что в результате комплексообразования помимо полосы, соответствующей переходу между ВЗМО и НВМО КПЗ, в спектре смеси могут появляться другие полосы переноса заряда, соответствующие переходам между иными уровнями КПЗ. Например, если ВЗМО-1 комплекса образована в основном орбиталью (орбиталями) донора, а НВМО – орбиталью акцептора, появится полоса, соответствующая переходу между этими уровнями, которой также не было в спектрах чистых донора и акцептора. Частота этого перехода будет выше, чем частота перехода ВЗМО → НВМО КПЗ, и ближе к частотам внутримолекулярных переходов донора и акцептора. Интересно, что для низкомолекулярных КПЗ полоса перехода ВЗМО → НВМО может иметь малую интенсивность, в то время как более высокоэнергетические переходы с переносом заряда имеют значительно большую интенсивность.

Описанная выше простейшая модель комплексообразования предполагает участие в формировании комплекса только двух волновых функций – φ_{DA} и φ_{D+A} . Однако, в действительности в основное и возбужденное состояние комплекса могут вносить вклад и другие состояния, например первое возбужденное состояние донора φ_{D^*A} или акцептора φ_{DA^*} . Вклад этих состояний определяется энергией и интегралом перекрытия граничных орбиталей донора и акцептора. Например, если НВМО-орбиталь донора близка по энергии НВМО-орбитали акцептора и значительно перекрывается с последней, нельзя пренебрегать ее вкладом в возбужденное состояние комплекса. В этом случае теоретическое описание

комплексообразования существенно усложняется. Однако, в данной работе мы будем ограничиваться простейшей моделью комплексообразования.

Согласно формуле (1.3), частота максимума поглощения КПЗ ($h \cdot \nu_{max}$) линейно связана с разностью потенциала ионизации донора (I_D) и сродства к электрону акцептора (E_A). Чем меньше эта разность, тем меньше частота, на которой поглощает КПЗ. Экспериментальные данные говорят о том, что линейная зависимость (1.3) действительно выполняется для гомологических рядов низкомолекулярных КПЗ, в которых молекулярный остов донора и акцептора остается неизменным, а изменяются только функциональные группы [63]. Кроме того, недавние исследования показывают, что зависимость (1.3) выполняется и для некоторых КПЗ на основе ПП [63]. Зависимость достаточно широко используется для оценки потенциалов ионизации и электронного сродства неизвестных веществ [68-69], на чем основан метод спектроскопии переноса заряда (charge-transfer spectroscopy).

Поскольку образование КПЗ приводит к изменению спектра поглощения смеси, естественно использовать для изучения этого процесса метод спектроскопии поглощения. Этот метод и применяется наиболее часто для исследования образования КПЗ в растворах и пленках [6,63,70]. Помимо спектроскопии поглощения, для исследования комплексообразования используется спектроскопия ФЛ, а также ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Действительно, в спектре ФЛ появляется новая полоса, обусловленная переходом между первым возбужденным и основным состояниями КПЗ [70-72], хотя обычно эта полоса имеет крайне низкую интенсивность. Вследствие перераспределения электронной плотности в основном состоянии, сдвигаются частоты молекулярных колебаний [8] и ЯМР [73-74]. Указанные методики позволяют получить информацию о взаимодействующих молекулярных группах, перераспределении электронной плотности, изменении конформации молекул и т.д.

Комплексообразование в смесях низкомолекулярных веществ интенсивно исследовалось с середины XX века и изучено наиболее хорошо. Результаты исследований низкомолекулярных КПЗ обобщены в ряде обзорных работ (см., например, [75-76]). В качестве доноров наиболее часто использовались производные бензола [77], полициклические ароматические углеводороды (антрацен, пентацен), карбазол, тетратиафульвален (ТТФ). В качестве акцепторов использовались молекулы галогенов (I_2 , Cl_2) [65], производные бензола [78], производные флуорена, TCNQ [usp khim]. КПЗ может формироваться и между органическим веществом и металлом или оксидом металла [79].

Роль межмолекулярного КПЗ в природе и технологии весьма значительна. Образование межмолекулярных комплексов, в т. ч. комплексов с переносом заряда, имеет место во многих биологических процессах. Некоторые КПЗ обладают биологической активностью, например, являются антибиотиками [80-81]. Комплексообразование может быть использовано для улучшения растворимости лекарств или улучшения их доставки в ткани. Кроме того, комплексообразование используется в фармакологии для спектроскопического определения активного компонента лекарства [82-84]. Наконец, КПЗ могут определять протекание многих химических реакций, являясь промежуточным (переходным) состоянием системы [85]. Существует целое направление химии полимеров – ион-радикальная полимеризация, в которой инициатором реакции полимеризации является сильный донорно-акцепторный комплекс (ион-радикальная пара) [86].

Кристаллы и пленки органических КПЗ обладают интересными электронными свойствами, что привлекает к ним большое внимание на протяжении полувека. Они могут обладать достаточно высокими значениями проводимости и подвижности [78] и проявляют свойства полупроводников или даже металлов [75]. Согласно теоретическим исследованиям, кристаллы КПЗ могут обладать большими значениями подвижности зарядов, чем кристаллы чистых донора и акцептора [87-89]. Но наиболее важным является

то, что свойства этих материалов могут быть достаточно легко варьируемы путем незначительного изменения структуры молекул донора и/или акцептора. Наиболее исследован кристалл КПЗ тетрагидрофульвалена (ТТФ) с тетрацианохинодиметаном (TCNQ), обладающий металлическим типом проводимости [90]. Более того, некоторые кристаллы КПЗ обнаруживают сверхпроводимость (бехгаардовские соли) [75,91].

КПЗ могут образовываться также и в донорно-акцепторных смесях, в которых донором или акцептором является полимерная макромолекула. Пленки КПЗ между несопряженными полимерами и низкомолекулярными акцепторами, также как и полупроводниковые (сопряженные) полимеры, позволяют совместить свойства полимеров и полупроводников. В частности, появляется проводимость в основном состоянии, поглощение в видимом диапазоне и фотопроводимость, благодаря чему они также могут использоваться в органической электронике. Среди этого класса материалов, наибольшее внимание уделялось смеси несопряженного полимера поливинилкарбазола (PVK) с TNF [92-94]. В то время как каждый из компонентов смеси не поглощает свет в видимом диапазоне и не обладает заметной электрической проводимостью, пленка этой смеси обнаруживает новую полосу поглощения и фотопроводимость. Благодаря этому, смесь PVK:TNF предполагалось использовать в качестве фоточувствительного слоя в электрофотографии и ксерографии. Результаты исследований полимерных КПЗ нашли отражение в ряде обзоров: [94-95].

Таким образом, КПЗ обладают крайне интересными свойствами как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, и остаются объектом активных исследований.

КПЗ в смесях полупроводниковых полимеров

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования в донорно-акцепторных смесях, в которых донором является полупроводниковый полимер, т.е. обладающих сопряженной электронной

системой в основной цепи. Необходимо отметить, что под комплексом с переносом заряда полупроводниковых полимеров (КПЗ ПП) в данной работе подразумевается именно межмолекулярный комплекс с переносом заряда, формирующийся исключительно между молекулой акцептора и *сопряжённой цепью* полимера. Таким образом, за пределами рассмотрения остаются внутримолекулярные комплексы, а также комплексы, формирующиеся между акцептором и боковыми цепями (функциональными группами) полупроводниковых полимеров. Последние нашли широкое применение при создании химических и биологических сенсоров [96-97].

ПП могут образовывать КПЗ с молекулами галогенов, например с молекулой йода I_2 [98-99]. Образование такого КПЗ существенно (до 11 порядков величины) увеличивает проводимость пленки ПП [98]. Поэтому, ожидалось, что допирование ПП галогенами существенно расширит возможности органической электроники, как допирование неорганических полупроводников позволило создавать многочисленные устройства классической твердотельной электроники. Однако, такие пленки оказались химически нестабильными вследствие высокой реакционной способности легирующих примесей. Кроме того, молекулы галогенов могут диффундировать, что также ограничивает возможности их применения в качестве допантов в органической электронике [100]. В результате, в органической электронике в настоящее время используются в основном собственные (недопированные) органические полупроводники. ПП также могут образовывать КПЗ с молекулярным кислородом [101-102]. Необходимо отметить, что формирование такого КПЗ может играть отрицательную роль в фотовольтаике и органической электронике: образование КПЗ между ПП РЗНТ и кислородом приводит к заметному ухудшению эффективности фотоэлементов [101,103-104] и транзисторов [105].

Особый интерес представляют КПЗ ПП с органическими акцепторами. С одной стороны, органические акцепторы достаточно инертны и вследствие

бóльших размеров значительно медленнее диффундируют в пленке, чем галогены или атомы металла. Таким образом, они могут оказаться более перспективными для допирования ПП. С другой стороны, как было сказано выше, донорно-акцепторные композиции на основе ПП являются основой полимерных солнечных батарей, и образование КПЗ между донором и акцептором существенно изменяет морфологию и фотофизику смеси (см. ниже), что может иметь как положительное, так и отрицательное влияние на работу батареи. Более того, даже крайне слабые КПЗ между донором и акцептором в основном состоянии играют весьма существенную роль в работе солнечной батареи. Поэтому, понимание особенностей образования и свойств КПЗ между ПП и органическим акцептором имеет важное значение для полимерной фотовольтаики и электроники.

Однако, КПЗ ПП с органическими акцепторами изучены достаточно слабо. Возможность формирования КПЗ в донорно-акцепторной композиции ПП была окончательно установлена лишь в начале XXI века, хотя первые публикации по этому вопросу относятся к 70-м годам прошлого века [106]. Дело в том, что наиболее эффективны, и поэтому наиболее часто исследуются солнечные фотоэлементы на основе композиций ПП с производными фуллерена, например, РСВМ или ICBA. Спектр поглощения таких композиций представляет собой суперпозицию спектров поглощения донора и акцептора, т.е. в нем не наблюдается появления характерной для КПЗ полосы поглощения в области прозрачности полимера и акцептора [26]. В связи с этим, долгое время считалось, что ПП и акцептор не взаимодействуют в основном состоянии, т.е. КПЗ в таких смесях не образуется [107-108]. Однако, впоследствии было обнаружено, что в некоторых смесях ПП с фуллереном КПЗ всё же формируется, однако его полоса поглощения обладает крайне малой интенсивностью. Соответственно, для исследования свойств КПЗ вместо линейной спектроскопии поглощения приходится применять нелинейную методику высокочувствительной фототепловой спектроскопии поглощения (photothermal deflection

spectroscopy, PDS [64]), в которой регистрируется изменение показателя преломления за счет очень слабого нагрева смеси при поглощении излучения накачки. Характерный спектр поглощения в логарифмическом масштабе, полученный с помощью такой методики, представлен на Рис. 9, из которого видно, что поглощение КПЗ (ниже 1.6 эВ) во много раз слабее, чем поглощение полимера и акцептора. Слабая интенсивность поглощения КПЗ усложняет обнаружение и исследование комплексообразования в смесях ПП:фуллерен. Несмотря на это, за последние 10 лет методами PDS [64], измерением фототока [109], фотолюминесценции [64] и электролюминесценции [110] было обнаружено формирование КПЗ во многих донорно-акцепторных смесях ПП. В частности, комплексообразование имеет место в таких хорошо исследованных и

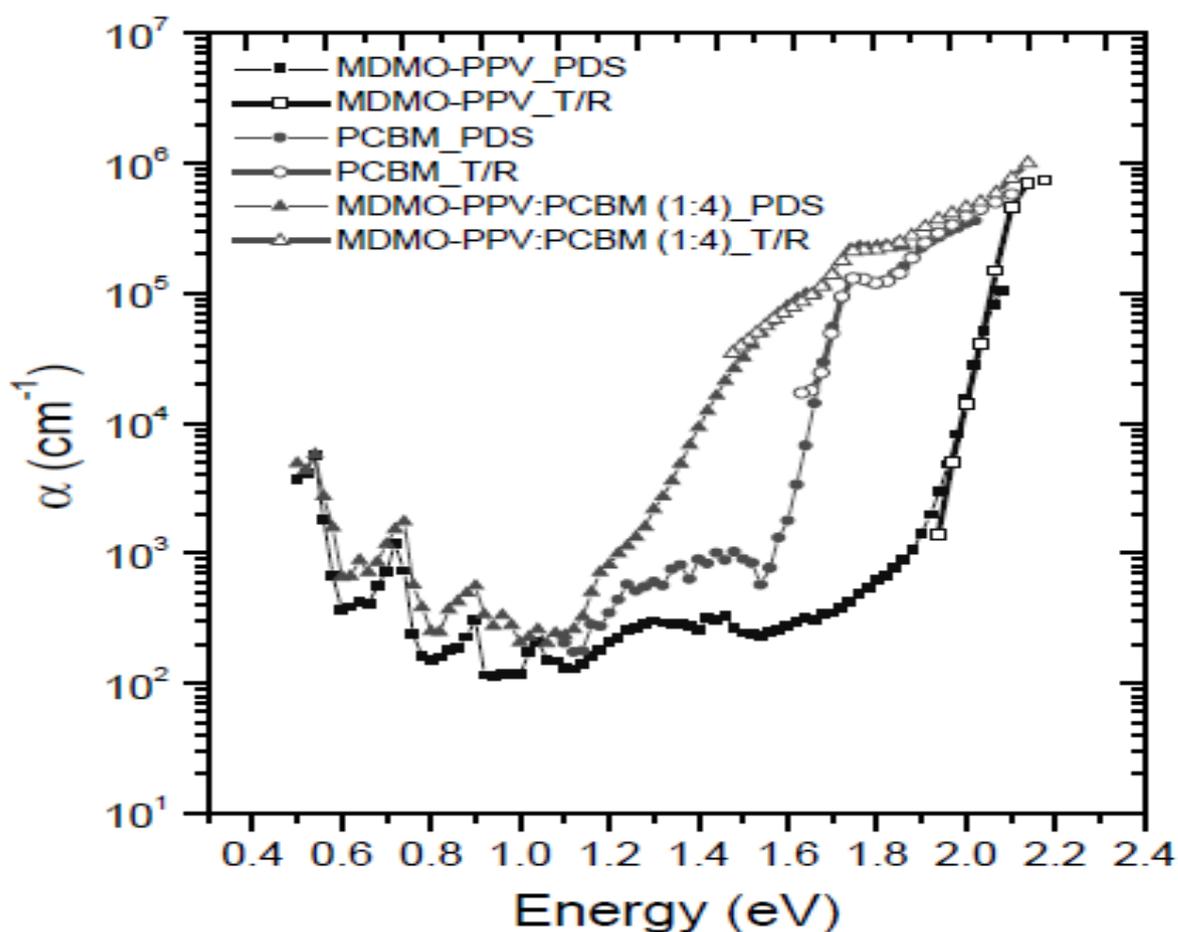


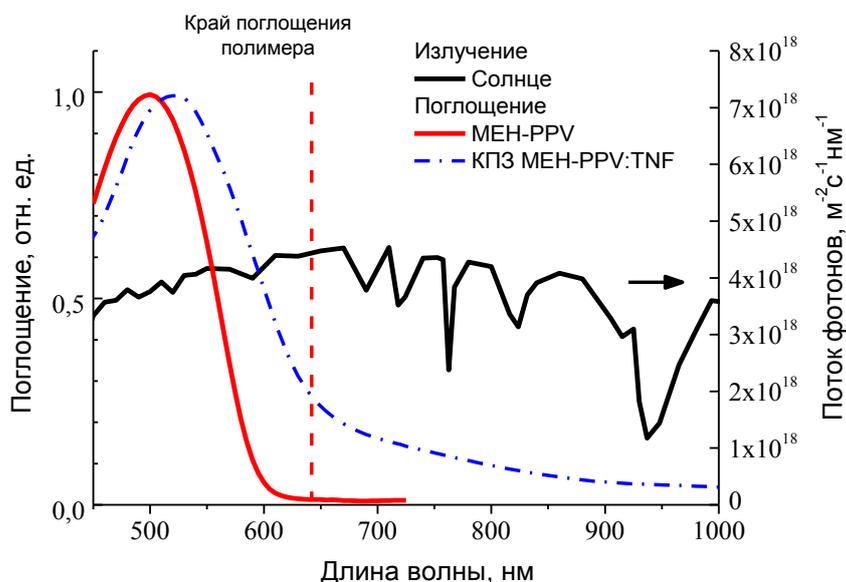
Рис. 9. Поглощение полученных методом полива пленок MDMO-PPV (черные квадраты: PDS; белые квадраты: поглощение/отражение), PCBM (черные кружки: PDS; белые кружки: поглощение/отражение) и MDMO-PPV:PCBM (1:4) (черные треугольники: PDS; белые треугольники: поглощение/отражение). Из работы [111].

достаточно эффективных в фотовольтаике смесях, как P3HT:PCBM [112] и MDMO-PPV:PCBM [109]. Результаты исследования КПЗ в высокоэффективных смесях нашли отражение в работе [113].

В то время как в композициях ПП:фуллерен образование КПЗ в основном состоянии проявляется крайне слабо, обнаружены донорно-акцепторные композиции ПП, в которых комплексообразование сопровождается появлением ярко выраженной полосы переноса заряда. Таковыми являются смеси производных полифениленвинилена (МЕН-PPV и MDMO-PPV) с динитроантрахиноном (DNAQ) и тринитрофлуореноном (TNF) [5], которые исследованы в данной работе. Формирование КПЗ в этих смесях было подтверждено методами спектроскопии поглощения [5,63], комбинационного рассеяния [8], ИК-спектроскопии [5] и электропоглощения [114].

1.4 Влияние комплексообразования на фотофизику и морфологию донорно-акцепторной смеси

а)



б)



Рис. 10. а) Спектр солнечного света AM1,5G (черная кривая) и спектры поглощения ПП МЕН-PPV и КПЗ МЕН-PPV:TNF. б) Внешний вид пленок чистого полимера МЕН-PPV (вверху) и МЕН-PPV:TNF (внизу).

Формирование КПЗ в донорно-акцепторной смеси ПП существенным образом изменяет её фотофизику [4]. КПЗ расширяет спектр поглощения смеси в красную и ИК область видимого диапазона, что может увеличивать эффективность солнечных батарей за счёт более эффективного поглощения солнечного света (Рис. 10а). Изменение спектра столь существенно, что заметно невооруженным глазом (Рис. 10б). Кроме того, обладая меньшей шириной запрещенной зоны, КПЗ служат энергетическими ловушками для экситонов, собирающими экситоны с полимерной цепи, а иногда и с соседних полимерных цепей (например, в плёнке). Образование КПЗ увеличивает стабильность полимера к фотодеградации [115] и может влиять на разделение фаз донора и акцептора [11]. Эти изменения могут быть использованы для увеличения эффективности и стабильности солнечных батарей.

Отрицательной стороной образования КПЗ, которая на данный момент перекрывает все их преимущества для фотовольтаики, является очень быстрая (в пикосекундном диапазоне) геминальная рекомбинация образовавшихся носителей заряда [4,114]. Действительно, существенное перекрывание ВЗМО и НВМО в КПЗ приводит к быстрой релаксации электронного возбуждения. Однако, в работах [4,116] было показано, что проблема быстрой геминальной рекомбинации может быть решена созданием тройной смеси полимер:(акцептор-1):(акцептор-2), в которой электрону выгодно перейти с вовлеченного в КПЗ акцептора-1 на акцептор-2. Заряды оказываются пространственно разделены и не могут рекомбинировать. Таким образом, КПЗ ПП могут быть перспективными материалами для фотовольтаики.

Еще одной причиной возросшего интереса к КПЗ ПП является возможность упорядочивания пленки донорно-акцепторной смеси в результате комплексообразования. Морфология пленки оказывает существенное влияние на работу солнечных батарей [117-118]. В работе [8] методом КР-спектроскопии было показано, что в результате образования

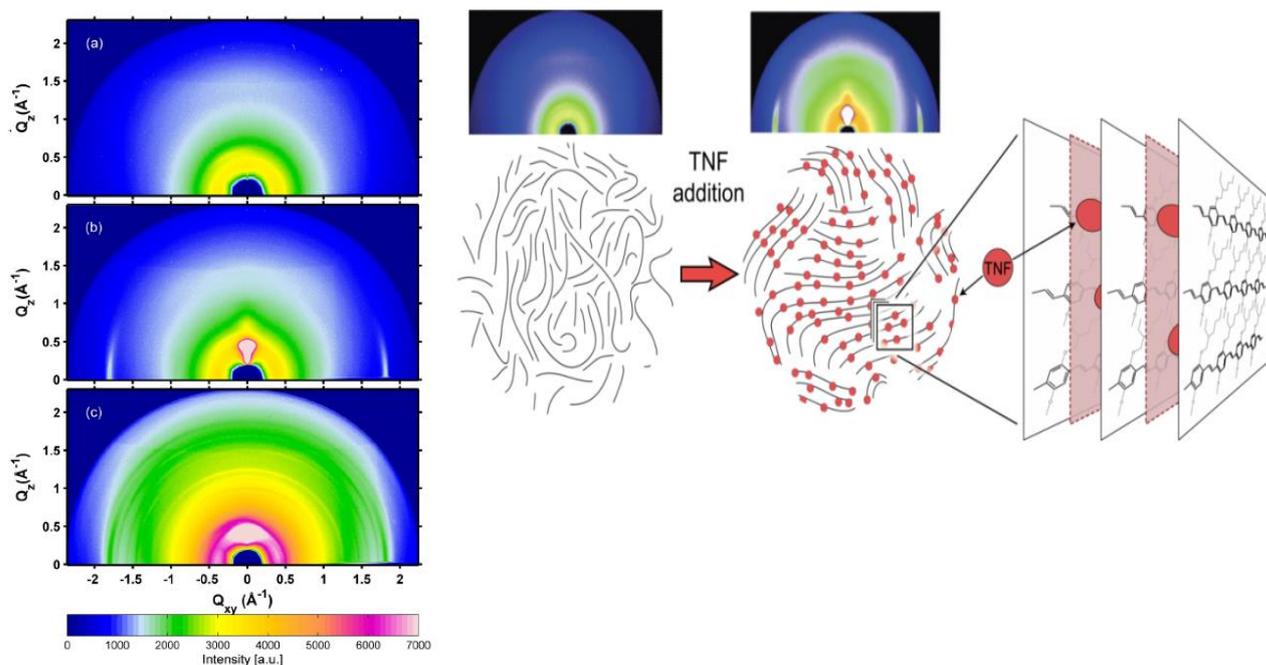


Рис. 11. (Из работы [9]) а) Двумерные дифракционные картины для пленок чистого MEH-PPV и смесей MEH-PPV:TNF с соотношением 1:0.3 и 1:1 (сверху вниз). б) Схематическое изображение упорядочивания пленки полимера в результате комплексообразования.

КПЗ в растворе смеси MEH-PPV:TNF, происходит планаризация (спрямление) цепи ПП. Аналогичный эффект наблюдается и в смеси ПП РЗНТ с очень сильным акцептором F_4 -TCNQ, которая является перспективной для создания органических транзисторов [119]. Планарность цепей сохраняется и после формирования пленки [8]. Планаризацию цепи ПП в результате образования КПЗ можно объяснить тем, что цепь с недостатком электронной плотности стремится к хиноидному состоянию, которое отличается большей планарностью и жесткостью цепи [119].

Методом рентгеновской дифракции было обнаружено, что в двух вышеупомянутых смесях, MEH-PPV:TNF [9] и РЗНТ: F_4 -TCNQ [10], образование комплекса ведет к появлению или увеличению кристалличности пленки. На Рис. 11а представлены картины дифракции рентгеновских лучей (метод скользящего падения, GIXD) для пленки чистого ПП MEH-PPV (а) и его смесей с TNF в молярном соотношении 1:0.3 и 1:1 (б и в, соответственно). Видно, что добавление акцептора приводит к появлению рефлексов, что свидетельствует о появлении упорядоченности в

первоначально аморфной пленке. Аналогичные результаты наблюдались и в смеси P3HT:F₄-TCNQ [10]. Таким образом, закомплексованные цепи ПП располагаются упорядоченным образом (Рис. 11б), что хорошо согласуется с данными об их спрямлении и позволяет предположить, что именно спрямление цепей в растворе является движущей силой упорядочивания пленки.

Согласно результатам работы [10], упорядочивание пленки может увеличивать подвижность зарядов в ней, которая играет важную роль в работе солнечных батарей и полевых транзисторов. Кроме того, комплексообразование может приводить к формированию межцепных агрегатов в растворе [120], что также отражается на процессе пленкообразования из раствора. Таким образом, комплексообразование оказывает существенное влияние на морфологию пленки донорно-акцепторной композиции, которая, в свою очередь, во многом определяет эффективность работы солнечных батарей и полевых транзисторов.

Выше были описаны изменения морфологии и фотофизики донорно-акцепторной композиции при образовании КПЗ с существенным переносом заряда ($\sim 0.2 e^-$, [8,121]). В то же время, как было сказано выше, наиболее эффективны и поэтому чаще всего исследуются композиции ПП с производными фуллерена, в которых взаимодействия между донором и акцептором и перенос заряда в основном состоянии крайне слабо выражены. Однако, даже крайне слабые КПЗ, образующиеся в этих композициях, имеют очень большое влияние на фотофизику композиции. Согласно современным представлениям, процесс разделения зарядов в органической солнечной батарее состоит из двух этапов [13-15]: (1) диссоциация молекулярного экситона на связанные электрон и дырку - формирование состояния с переносом заряда на донорно-акцепторном интерфейсе (charge-transfer state, CT-state, СТ-состояние) и (2) распад СТ-состояния на свободные заряды (см. Рис. 12). В ряде работ было показано, что СТ-состояния, являясь промежуточным звеном на пути от экситона к свободным зарядам, играют

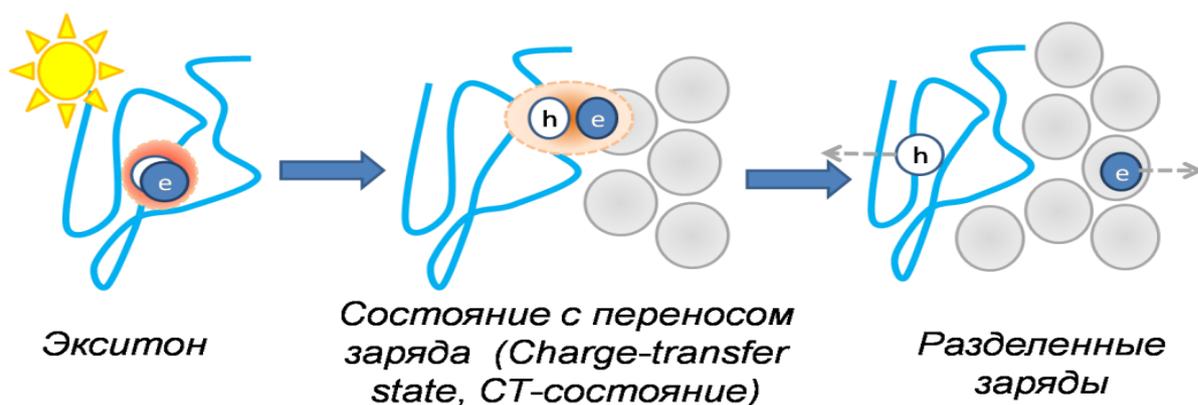


Рис. 12. Иллюстрация процесса распада (диссоциации) экситона на разделенные заряды

ключевую роль в работе солнечных батарей, оказывая существенное влияние на напряжение холостого хода и ток короткого замыкания [16,122]. В то же время, состояния с переносом заряда есть не что иное, как возбужденное состояние слабого КПЗ между полимером и акцептором. Таким образом, понимание свойств КПЗ ПП важно для выяснения фундаментальных вопросов фотофизики солнечных батарей. Кроме того, современные узкозонные (донорно-акцепторные) полимеры, фотоэлементы на основе которых показывают лучшую эффективность среди полимерных солнечных батарей, содержат внутримолекулярный комплекс с переносом заряда. Соответственно, изучение фотофизики КПЗ ПП и их влияния на морфологию пленки полезно для понимания свойств пленок донорно-акцепторных полимеров. Таким образом, можно с уверенностью заключить, что изучение КПЗ ПП важно как с практической, так и с фундаментальной точек зрения.

1.5 Особенности образования КПЗ в смеси полупроводникового полимера МЕН-PPV с органическим акцептором TNF

Формирование КПЗ в растворе низкомолекулярной донорно-акцепторной смеси: константа ассоциации

Часто КПЗ образуется уже в растворе донорно-акцепторной смеси. Образование КПЗ в растворе смеси можно представить как обратимую реакцию ассоциации-диссоциации. Равновесная концентрация КПЗ в растворе при постоянной температуре и давлении определяется условием минимума потенциала Гиббса смеси. Для низкомолекулярных КПЗ, условие минимума потенциала Гиббса можно переписать в виде соотношения концентраций свободного донора, акцептора и КПЗ в смеси [123]:

$$K_{as} = \frac{C_{\text{КПЗ}}}{(C_a^0 - n_a C_{\text{КПЗ}}) \cdot (C_d^0 - n_d C_{\text{КПЗ}})} \quad (1.4)$$

Здесь K_{ac} — некоторая постоянная, называемая константой ассоциации, не зависящая от концентраций донора и акцептора (однако являющаяся функцией температуры); C_a^0 , C_d^0 - исходные концентрации донора и акцептора в смеси. Множители $C_d = C_d^0 - n_d \cdot C_{\text{КПЗ}}$ и $C_a = C_a^0 - n_a \cdot C_{\text{КПЗ}}$ в знаменателе (1.4) описывают концентрации свободных донора и акцептора в растворе; n_d и n_a — соответственно число молекул донора и акцептора, составляющих один комплекс. Чем больше константа ассоциации, тем более стабилен комплекс, и тем больше его концентрация при заданных значениях начальных концентраций донора и акцептора. В низкомолекулярных смесях константа ассоциации связана с энергией связи КПЗ законом Аррениуса:

$K_{as} = A \ln \frac{E_b}{kT}$, где E_b — энергия связи комплекса, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, A — коэффициент, описывающий изменение энтропии при образовании КПЗ.

Из (1.4) можно выразить концентрацию КПЗ:

$$C_{\text{КПЗ}} = \frac{n_a}{2n_d} \cdot \left(\frac{n_d}{n_a} \cdot C_d^0 + C_a^0 + \frac{I}{K_{as}} - \sqrt{\left(\frac{n_d}{n_a} \cdot C_d^0 + C_a^0 + \frac{I}{K_{as}} \right)^2 - 4 \frac{n_d}{n_a} C_a^0 C_d^0} \right). \quad (1.5)$$

Таким образом, зная константу ассоциации и стехиометрию комплекса $n = \frac{n_a}{n_d}$, можно рассчитать концентрацию КПЗ. Формула (1.5) хорошо описывает экспериментальные данные для низкомолекулярных смесей. Для определения константы ассоциации обычно применяются методы оптической спектроскопии поглощения или ЯМР. В спектроскопическом методе, константу ассоциации можно определить как параметр аппроксимации значений коэффициента поглощения КПЗ для смесей с различными начальными концентрациями донора и акцептора, используя соотношение $\alpha_{\text{КПЗ}} = \varepsilon_{\text{КПЗ}} \cdot C_{\text{КПЗ}}$ и формулу (1.5). Кроме того, на основе формулы (1.5) разработан ряд методов, которые позволяют более точно определить коэффициент экстинкции и константу ассоциации комплекса, например метод Беннеши-Гильдебрандта [124] и его различные модификации.

Важно отметить, что полимерная природа донора оказывает влияние на комплексообразование: константа ассоциации КПЗ несопряженных

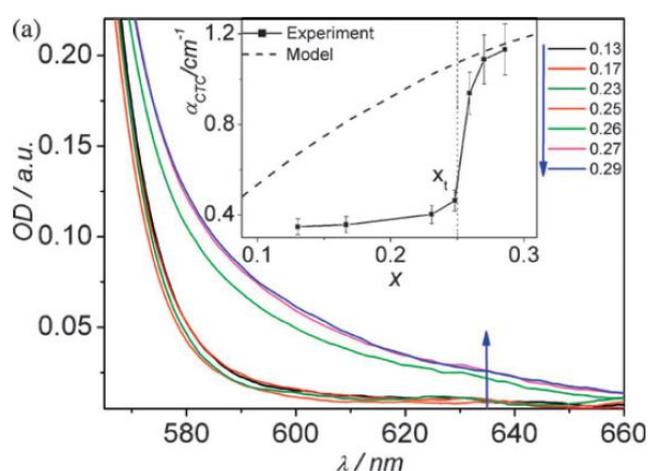


Рис. 13. (из [6]) Спектры поглощения раствора смеси МЕН-PPV:TNF в хлорбензоле при различных концентрациях акцептора. Вставка: зависимость поглощения смеси в области поглощения КПЗ от мольного соотношения акцептор:донор. На вставке пунктиром построена теоретическая зависимость поглощения КПЗ для низкомолекулярных смесей при $K_{as}=6.5\text{M}^{-1}$, $\varepsilon=27600\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

полимеров может быть как выше, так и ниже константы ассоциации КПЗ соответствующих мономеров [74,106].

Пороговый характер комплексообразования в смеси МЕН-PPV:TNF

Среди КПЗ ПП с органическими акцепторами лучше всего изучен комплекс МЕН-PPV:TNF, образование которого в донорно-акцепторной смеси хорошо заметно невооруженным глазом (см. Рис. 8б и Рис. 10б). В работе [6] исследовалась зависимость концентрации КПЗ от исходных концентраций донора и акцептора. Концентрацию КПЗ в растворе определяли спектроскопическим методом, измеряя поглощения на некоторой длине волны, где поглощает только КПЗ (635 нм, см. Рис. 13), и далее используя закон Бугера-Ламберта-Бэра. Коэффициент экстинкции КПЗ (ln) на этой длине волны был определён с помощью специально разработанной методики, и составил $\varepsilon=27600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Было показано, что коэффициент экстинкции не зависит от концентрации акцептора.

Как было отмечено выше, в низкомолекулярных донорно-акцепторных смесях равновесие описывается константой ассоциации, а концентрация комплекса постепенно увеличивается с увеличением концентрации донора и/или акцептора в растворе (см. ур. (1.5)). При малой концентрации акцептора и высокой концентрации полимера, концентрация КПЗ должна постепенно увеличиваться также с увеличением мольного соотношения $x=C_a/C_d$ (см. вставку Рис. 13, пунктир). Однако, в отличие от низкомолекулярных смесей, в смеси МЕН-PPV:TNF наблюдалась пороговая зависимость концентрации КПЗ от x (см. вставку Рис. 13, точки). Ниже порогового мольного соотношения, концентрация комплекса мала, в то время как выше порога начинается интенсивное комплексообразование. Интересно, что, если из значений порогового мольного соотношения рассчитать значения пороговой концентрации акцептора, то последние окажутся не зависящими от концентрации донора в пределах 0.25-7.0 мМ. Таким образом, зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора не описывается

стандартной моделью (1.5), оперирующей понятием константы ассоциации. Последняя величина оказывается не постоянной, а функцией концентрации акцептора, в связи с чем в работе [6] ее предложено называть функцией ассоциации.

Объяснение порогового характера комплексообразования: модель клубка и модель положительной обратной связи.

Пороговый характер комплексообразования в донорно-акцепторной смеси ПП с низкомолекулярным акцептором может говорить о некотором коллективном взаимодействии молекул акцептора с цепью ПП. Для объяснения порогового характера комплексообразования было предложено две гипотезы.

Первая гипотеза, которую мы будем называть моделью клубка, была предложена в работе [21]. Известно, что персистентная длина МЕН-PPV составляет порядка 6 нм (10 полимерных звеньев) [125]. Действительно, исследования олигомеров МЕН-PPV [126] показали, что угол между соседними звеньями может составлять 10^0 . Поскольку исследуемые макромолекулы МЕН-PPV содержат около 300 звеньев, цепь является достаточно гибкой для образования клубка в растворе. Пороговый характер комплексообразования в исследуемой смеси может быть связан с

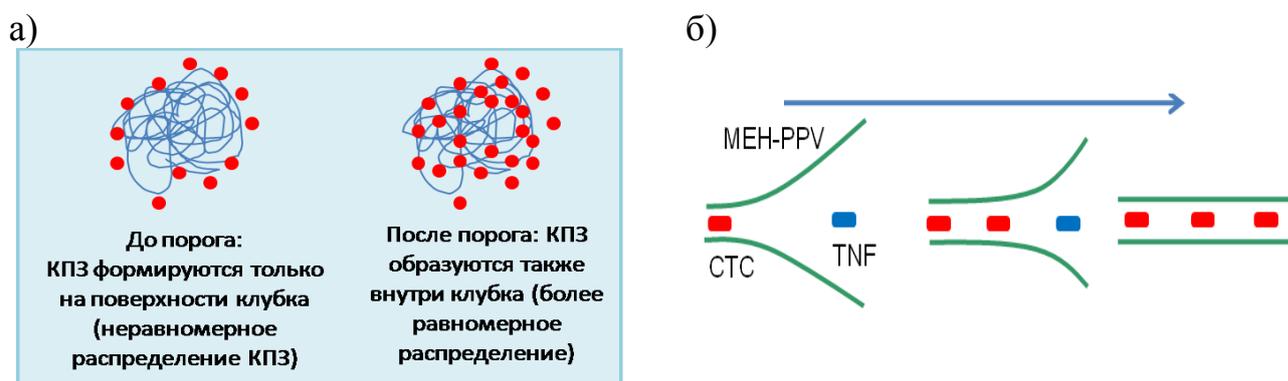


Рис. 14.а) Иллюстрация к модели клубка. Синяя линия: цепь полимера, красные кружки: молекулы акцептора. б) Иллюстрация гипотезы положительной обратной связи из [6]. Зеленые линии: полимерные цепи, синий прямоугольник: свободная молекула акцептора, красный прямоугольник: молекула акцептора вовлеченная в КПЗ. Синяя стрелка показывает направление увеличения концентрации акцептора в смеси.

особенностями образования КПЗ между клубком полимера и низкомолекулярным акцептором. Можно предположить, что до порога молекулы акцептора не проникают внутрь полимерного клубка, и КПЗ образуются только на его поверхности (Рис. 14а). После пороговой концентрации, акцепторы начинают проникать внутрь клубка и образуют там КПЗ. Количество доступных для комплексообразования мест внутри клубка значительно больше, чем на поверхности, поэтому проникновение акцепторов внутрь клубка приводит к существенному увеличению концентрации КПЗ. Поскольку в рамках данной модели комплексообразование происходит в пределах одной макромолекулы (клубка), пороговая концентрация акцептора не должна зависеть от концентрации полимера, что согласуется с данными работы [6].

Согласно второй гипотезе, предложенной в работе [6] на основании данных КР-спектроскопии и динамического светорассеяния, при комплексообразовании с участием ПП имеет место положительная обратная связь: вероятность образования нового КПЗ на цепи ПП выше рядом с уже существующими, чем на свободном участке цепи. Было предположено, что комплекс формируется между молекулой акцептора и двумя цепями полимера, т.е. КПЗ играет роль «сшивки» цепей (см. Рис. 14б). Поскольку формирование КПЗ приводит к спрямлению цепей [8], цепи приближаются друг к другу, и увеличивается вероятность появления новой сшивки. Кроме того, образование КПЗ на сопряженном сегменте приводит к повышению энергии его ВЗМО и, следовательно, уменьшению разницы энергий НВМО акцептора и ВЗМО полимера. Согласно модели Малликена (см. выше), это может увеличивать энергию связи КПЗ. Таким образом, образование первого КПЗ запускает процесс, приводящий к комплексации больших участков цепей. В соответствии с предложенной авторами терминологией, будем называть эту модель «моделью положительной обратной связи».

До пороговой концентрации акцептора, обратная связь не успевает «включиться»: из-за низкой концентрации акцептора среднее время

образования КПЗ рядом с уже существующим значительно больше времени жизни изолированного КПЗ. Когда концентрация акцептора достигает пороговой, происходит «включение» положительной обратной связи, т.к. новые КПЗ успевают сформироваться рядом с уже существующими до их распада.

Таким образом, были предложены две принципиально различных гипотезы, объясняющие пороговый характер комплексообразования в смеси ПП МЕН-PPV с акцептором TNF: модель положительной обратной связи и модель клубка. Для выяснения, какая из гипотез более соответствует экспериментальным данным, в Главе 2 настоящей работы используется метод тушения фотолюминесценции.

1.6 Тушение фотолюминесценции

Тушением фотолюминесценции (ФЛ) называют любые процессы, которые уменьшают интенсивность фотолюминесценции вещества. Метод тушения фотолюминесценции представляет собой измерение интенсивности ФЛ при добавлении к флуорофору определённых веществ - тушителей. Этот метод широко применяется в различных областях науки, в частности в биофизике и биологии [123]. Довольно часто этот метод используется и для изучения донорно-акцепторных смесей на основе полупроводниковых полимеров [25-27], поскольку может предоставить информацию о миграции и диссоциации экситона. Действительно, диссоциация экситона на электрон и дырку приводит к их пространственному разделению и делает практически невозможной их излучательную рекомбинацию, т.е. уменьшает ФЛ. Поскольку диссоциация происходит обычно на границе раздела донорно-акцепторной смеси или при контакте донора с акцептором, тушение ФЛ ПП позволяет сделать выводы о миграции экситона и эффективности достижения донорно-акцепторного интерфейса. Данные тушения ФЛ ПП в плёнке позволяют охарактеризовать практическую применимость пленки в качестве рабочего слоя солнечной батареи. Метод тушения ФЛ ПП в растворе может

предоставить информацию о миграции экситона вдоль цепи и распределении тушителей на цепи. Однако, тушение ФЛ полупроводниковых полимеров имеет определённые особенности по сравнению с тушением ФЛ в низкомолекулярных смесях. В связи с этим, в следующем разделе рассмотрено тушение в растворах низкомолекулярных смесей, а затем отмечены особенности смесей на основе полупроводниковых полимеров.

Тушение ФЛ в низкомолекулярных смесях и несопряжённых макромолекулах. Уравнение Штерна-Фольмера

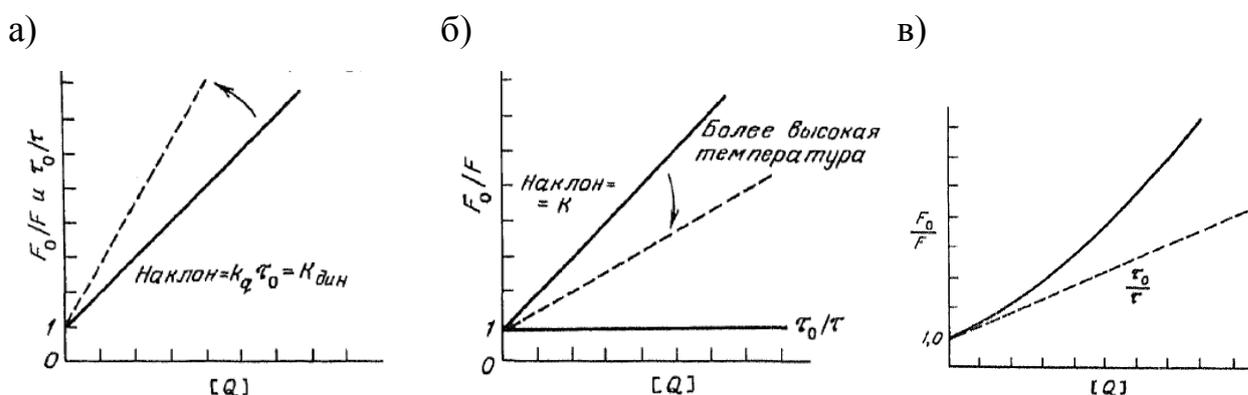


Рис. 15. (из [123]) Характерные кривые динамического (а), статического (б) и смешанного тушения (в) в координатах Штерна-Фольмера. $[Q]$ – концентрация тушителя, F_0 и F – соответственно интенсивности ФЛ в отсутствии и в присутствии тушителя, K – константа ассоциации, k_q – бимолекулярная константа тушения, τ – время жизни флуоресценции.

В растворах смесей низкомолекулярных компонент обычно рассматривают два механизма тушения фотолюминесценции [123]: динамический и статический.

Под динамическим тушением понимается диффузионное тушение за счёт столкновений возбуждённого флуорофора с тушителем, например электронным акцептором. При столкновении, возможен перенос заряда: электрон с флуорофора (донора) переходит на акцептор, и на доноре образуется дырка. Перенос электрона происходит вследствие того, что акцептор обладает большим сродством к электрону, чем донор. Помимо переноса электрона, возможен также перенос дырки с флуорофора на тушитель. Электрон и дырка оказываются пространственно разделены;

экситон исчезает и не может дать вклад в ФЛ, что приводит к уменьшению ФЛ донора в смеси с акцептором. Обычно тушение ФЛ из соображений удобства рассматривается в координатах Штерна-Фольмера, в которых по оси абсцисс откладывается концентрация тушителя, а по оси ординат - отношение интенсивности ФЛ в отсутствии тушителя I_0 к интенсивности в присутствии тушителя I (Рис. 15). Динамическое тушение в этих координатах описывается уравнением Штерна-Фольмера:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + \gamma k_q \tau_0 \cdot C_a), \quad (1.6)$$

где k_q – бимолекулярная константа, характеризующая частоту столкновений флуорофора и тушителя, τ_0 – время жизни ФЛ в отсутствии тушителя, γ – вероятность тушения при столкновении, C_a – концентрация акцептора. Бимолекулярная константа может быть оценена по формуле Смолуховского [123]:

$$k_q = 4\pi(R_d + R_a) \cdot (D_d + D_a) \cdot N_A, \quad (1.7)$$

где R_d и R_a – радиусы молекул донора и акцептора, D_d и D_a – коэффициенты диффузии донора и акцептора, N_A – число Авогадро. Таким образом, в случае динамического тушения кривая тушения в координатах Штерна-Фольмера имеет линейный характер (Рис. 15а).

Под статическим тушением понимается исключение части флуорофоров за счёт их связывания в основном состоянии в нефлуоресцирующий комплекс, например, КПЗ. Некоторая доля фотонов накачки поглощается комплексом и заведомо не может дать вклада в ФЛ. Для низкомолекулярных смесей, статическое тушение описывается выражением:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{as} \cdot (C_a^0 - n_a C_{кпз}), \quad (1.8)$$

где n_a – количество молекул акцептора, входящих в комплекс, C_a^0 – исходная концентрация акцептора в смеси, K_{as} – константа ассоциации комплекса (см.

выше). Кривая тушения в координатах Штерна-Фольмера, как и в случае динамического тушения, имеет линейный характер (Рис. 15б).

При образовании комплекса в растворе, часть молекул тушителя остаются свободными и могут участвовать в динамическом тушении. Таким образом, обычно имеет место комбинированное статическое и динамическое тушение, которое описывается модифицированным уравнением Штерна-Вольмера [123]:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + \gamma k_q \tau_0 \cdot C_a)(1 + K_{as} \cdot C_a). \quad (1.9)$$

В правой части уравнения (1.9) первый множитель описывает динамическое тушение, а второй – статическое. В отличие от чисто динамического и чисто статического тушения, в данном случае кривая тушения в координатах Штерна-Фольмера имеет вид параболы (Рис. 15в).

Тушение фотолюминесценции полупроводниковых полимеров

Результаты изучения тушения ФЛ ПП нашли отражение в ряде работ [26-27,127-129]. Для полупроводниковых полимеров наблюдается крайне эффективное тушение ФЛ: значения k_q на два и более порядка превышают значения для низкомолекулярных смесей (Таблица 1). Причиной такого эффективного тушения считается возможность миграции экситона по цепи [23,96-97]. Действительно, пусть одно из звеньев цепи претерпевает соударение с молекулой тушителя или вовлечено в комплекс. Тогда в течение времени столкновения или времени жизни комплекса экситоны, образовавшиеся на других участках цепи, могут достичь этого звена. Следовательно, может произойти перенос заряда и тушение экситона. Таким образом, отличие тушения ФЛ ПП состоит в том, что здесь динамическое и статическое тушение обусловлены не только диффузией молекул и поглощением комплекса соответственно, но еще и усилены движением (миграцией) экситонов вдоль цепи. Иными словами, тушитель «собирает» экситоны с некоторого участка цепи. Можно приближенно оценить число

звеньев, возбуждение с которых может быть погашено на претерпеваемом столкновении звене, сравним экспериментальные значения k_q для сопряжённых полимеров с теоретической оценкой по формуле Смолуховского (1.7), не учитывающей миграции экситона, которая составляет около $10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ в типичных растворителях. Это число звеньев может быть очень большим, в частности, в работе [25] сообщается о тушении одним столкновением ФЛ всей молекулы, содержащей около 1000 звеньев. Таким образом, благодаря миграции экситона по цепи, ФЛ сопряженного полимера весьма чувствительна к числу тушителей на цепи, например, КПЗ. Кроме того, она чувствительна к их расположению. Если тушители равномерно распределены по цепи, можно ожидать, что тушение ФЛ будет

Источник	ФЛУОРОФОР	ТУШИТЕЛЬ	РАСТВОРИТЕЛЬ (вязкость, 10^{-2} пуаз)	τ , нс	k_q , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
[123]	Триптофан	O_2	Вода (1)	5.4	$1.2 \cdot 10^{10}$
[130]	Интерферон- γ	Акриламид	Р-р HCl, NaCl	0.13, 2.93	$3.6 \cdot 10^{10}$
[131]	Родамин	C_{60}	Вода (1)	4	$5 \cdot 10^{12}$
[132]	C_{60}	DMA	Толуол (0.59)	1	$2.4 \cdot 10^{10}$
[133]	OPV-H (олигомер)	Наночастицы золота	Вода (1)	-	$8 \cdot 10^9$
	5-L-1 (олигомер)	Антрацен /p-thetrphenyl	THF (0.46)	-	$7 \cdot 10^9$ $/1.4 \cdot 10^5$
	5-L-3 (олигомер)	Антрацен /p-thetrphenyl	THF (0.46)	-	$8 \cdot 10^9$ $/9.8 \cdot 10^3$
	5-L-4 (олигомер)	Антрацен / p-thetrphenyl	THF (0.46)	-	$9 \cdot 10^9$ $/2.8 \cdot 10^3$
[27]	МЕН-PPV	C_{60}	Бензол (0.62)	0.4	$6.5 \cdot 10^{12}$
	МЕН-PPV	TSM- C_{60}	Бензол (0.62)	0.4	$4.7 \cdot 10^{13}$
[26]	МЕН-PPV	PCBM	Дихлорбензол (1.3)	0.4	$5 \cdot 10^{12}$

Таблица 1. Сравнение констант бимолекулярного тушения в низкомолекулярных смесях и смесях на основе полупроводниковых полимеров. Зелёной стрелкой показано увеличение длины сопряжённой системы в ряду олигомеров. Серым цветом выделены сопряжённые олигомеры и полимеры.

эффективнее, чем если тушители собраны в кластеры (агрегаты). Действительно, в последнем случае, тушители в середине кластера не будут вносить вклад в тушение за счет миграции экситона, поскольку экситон не будет их достигать.

В главе 2 настоящей работы метод тушения ФЛ будет использован для исследования распределения КПЗ по цепям ПП в растворе. Из сопоставления эффективности тушения ФЛ с концентрацией КПЗ будет сделан вывод о том, равномерно или неравномерно распределены КПЗ по цепям ПП. Следует отметить, что, насколько нам известно, такого сопоставления данных спектроскопии поглощения и тушения ФЛ для выявления распределения тушителей по цепи ранее не проводилось.

1.7 Эффект соседних звеньев

Предложенные для описания порогового характера комплексообразования в смеси МЕН-PPV:TNF модель положительной обратной связи и модель клубка являются качественными и не позволяют получить зависимости концентрации КПЗ в растворе от исходных концентраций донора и акцептора. Представляется естественным теперь построить количественную модель комплексообразования ПП на основе модели положительной обратной связи, которая, как будет показано в Главе 2, представляется более соответствующей действительности в свете данных тушения ФЛ. Модель положительной обратной связи является частным случаем эффекта соседних звеньев (эффекта соседа), известного в химии полимеров. Этот эффект состоит в том, что вероятность протекания реакции на некотором звене полимерной цепи зависит от состояния соседних звеньев – прореагировали они или нет. Теория эффекта соседних звеньев была разработана в середине XX века и подробно описана в работе [134]. Было предложено несколько методов описания кинетики реакции, доли прореагировавших звеньев и их распределения по цепи [135-141]. Эти методы можно условно разделить на две группы. В методах первой группы

записывают уравнения баланса для числа звеньев с 0, 1 или 2 прореагировавшими «соседями» [137-138,141]. Вторая группа методов оперирует вероятностями образования последовательностей прореагировавших звеньев различной длины [134-136,140]. Однако, уравнения в обеих группах методов оказываются слишком сложными для аналитического решения, и приходится прибегать к численному решению.

В главе 3 настоящей работы будет построена аналитическая модель эффекта соседних звеньев, описывающая число прореагировавших звеньев и их распределение по цепи. Будет показано, что эта модель количественно описывает пороговую зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора. Ее применение для аппроксимации данных поглощения различных донорно-акцепторных смесей ПП (Глава 4) позволяет оценить энергию связи изолированных КПЗ и увеличение этой энергии за счет эффекта соседних звеньев. Анализ факторов, от которых зависит последняя из этих величин, позволяет сделать предположение о микроскопическом механизме, обуславливающим эффект соседних звеньев при комплексообразовании в донорно-акцепторных смесях ПП.

ГЛАВА 2.

ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РАСТВОРЕ СМЕСИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА И ОРГАНИЧЕСКОГО АКЦЕПТОРА

В предыдущей главе были описаны две принципиально различные гипотезы, объясняющие пороговый характер комплексообразования в смеси ПП МЕН-PPV с акцептором TNF: модель клубка и модель положительной обратной связи. Естественно теперь проверить, какая из предложенных гипотез более соответствует экспериментальным данным. Это можно осуществить, определив характер распределения КПЗ по цепи ПП. Действительно, представленные гипотезы предсказывают качественно различное распределение КПЗ по цепям ПП. В рамках модели клубка, первоначально статистически неоднородное распределение КПЗ (только на поверхности клубка) после порога сменяется более однородным распределением вследствие проникновения акцептора внутрь клубка и образования там КПЗ. Напротив, в рамках модели положительной обратной связи, новые КПЗ образуются преимущественно рядом с уже существующими, и КПЗ должны образовывать агрегаты (кластеры), т.е. их расположение на цепи должно быть неоднородным. В то же время, при концентрации акцептора ниже пороговой, пока положительная обратная связь «не включилась» (см. выше), и формируются в основном одиночные комплексы, распределение КПЗ по цепи более однородно.

Как было описано выше, методом, чувствительным к распределению КПЗ по цепи, является метод тушения фотолюминесценции (ФЛ). В случае, если КПЗ распределены по цепи статистически однородно, естественно ожидать более сильного тушения ФЛ, чем в случае их неоднородного распределения. Поэтому, сопоставление данных поглощения, из которых можно получить концентрацию КПЗ, и данных тушения ФЛ донорно-

акцепторных смесей может позволить сделать вывод о распределении КПЗ по цепи. В данной главе предложена методика совместного анализа данных спектроскопии поглощения и тушения ФЛ донорно-акцепторных смесей ПП, которая позволяет определить характер распределения КПЗ по цепям. Методика включает построение оригинальной модели тушения ФЛ ПП в растворе, учитывающей миграцию экситона по цепи. Сопоставление данных, полученных методами спектроскопии поглощения и тушения ФЛ в рамках построенной модели позволяет сделать вывод о распределении КПЗ по цепям ПП в растворе. Основные результаты настоящей главы изложены в работах [39, 41].

2.1 Методика эксперимента

Донор МЕН-PPV ($M_w=86000$, $M_n=420000$, Sigma-Aldrich) и акцептор TNF были растворены по отдельности в хлорбензоле. Масса вещества каждой из компонент и объём растворителя рассчитывались так, чтобы контролировать погрешность концентрации результирующего раствора. Масса вещества превышала 2 мг, объём растворителя превышал 1 мл. Электронные весы фирмы Acculab с абсолютной точностью измерения массы 0.1 мг нормировались на массу колбы, а затем в колбу засыпалась необходимая масса. Далее на пипетке-дозаторе с погрешностью 5 мкл отмерялся необходимый объём растворителя и выливался в колбу с веществом. Концентрация веществ в растворе (5 г/л (18.1 мМ) для полимера МЕН-PPV и 5 г/л (15.7 мМ) для TNF) была меньше порога растворимости. При растворении полимера раствор размешивали на магнитной мешалке при температуре около 40-60°C в течение минимум 12 часов. TNF полностью растворялся без размешивания. Для приготовления серии образцов растворы компонент смешивали в такой пропорции, чтобы концентрация полимера оставалась постоянной и равной 2 г/л (7.25 мМ), а концентрация акцептора варьировалась в пределах 0-1.5 г/л (0-4.8 мМ).

Спектры поглощения растворов в кварцевой кювете толщиной 100 мкм измеряли с помощью волоконного спектрофотометра (Avantes). В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа мощностью 4.5 мВт, согласованная с волоконно-оптическим выходом. Излучение с помощью оптического волокна передавалось на измерительную скамью с держателями образцов (жидкостных кювет). Из осветительного порта коллимированное излучение (диаметр пучка ~ 7 мм) проходило через образец, собиралось приемным портом и направлялось в измерительный блок спектрометра, связанного с персональным компьютером. Для регистрации спектров поглощения использовалась ПЗС-матрица 2048x2048. Спектральный диапазон используемого спектрометра 160-1100 нм, спектральное разрешение 0.5 нм. Время накопления одного спектра составляло 60 с, регистрировались 10 спектров, а затем проводилось усреднение.

Схема установки по измерению спектров ФЛ представлена на Рис. 16. Измерения производились при фронтальном освещении кюветы с раствором смеси. Кварцевая кювета длиной 1 см с исследуемым раствором помещалась в фокусе собирающей линзы Л1 с фокусным расстоянием 6.5 см. Вторая линза Л2 с таким же фокусным расстоянием и лампа использовались для юстировки системы. Спектр фотолюминесценции снимался в автоматизированном режиме. Использовался монохроматор МДР-4, дифракционная решётка которого приводилась в движение шаговым двигателем. После прохождения монохроматора интенсивность фотолюминесценции измерялась с помощью кремниевого фотодиода. В качестве накачки ФЛ использовалась вторая гармоника (532 нм) твердотельного непрерывного Nd:YAG лазера максимальной мощностью 20 мВт. Лазерное излучение модулировалось механическим прерывателем (чоппером) с частотой 75 Гц. Использовался синхронный детектор SR-830. Спектр фотолюминесценции снимался с шагом 5 нм. За интенсивность ФЛ принималось значение на длине волны 635 нм.

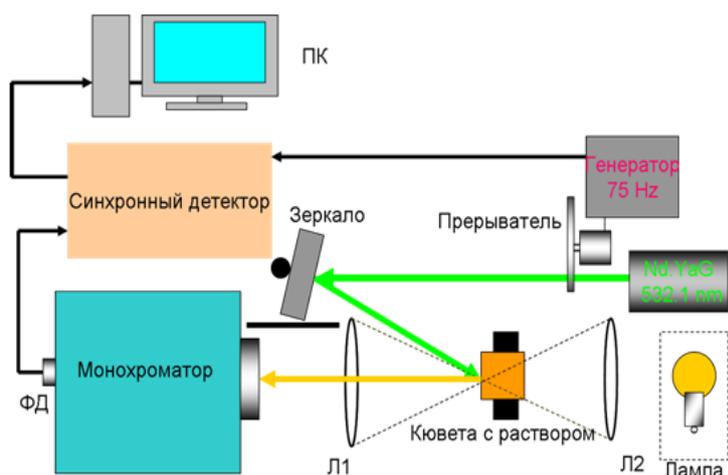


Рис. 16. Схема установки по измерению тушения ФЛ.

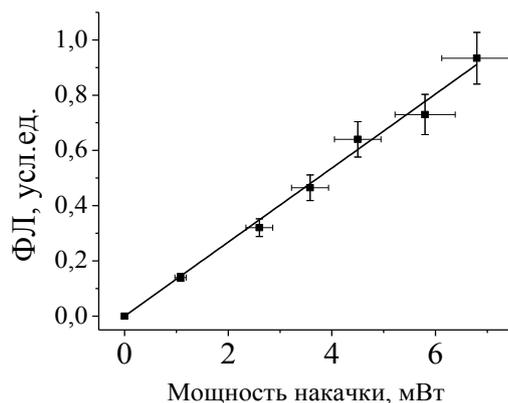


Рис. 17. Зависимость интенсивности ФЛ от мощности накачки.

Известно, что концентрация КПЗ сильно зависит от температуры. Поэтому, при достаточно большой мощности лазерной накачки, может иметь место распад КПЗ и существенное ослабление эффективности тушения ФЛ в освещаемой области. Это приведет к недооценке эффективности тушения ФЛ за счет образования КПЗ. В связи с этим, было отдельно проверено, что интенсивность ФЛ линейно растет с ростом интенсивности накачки (Рис. 17). В случае, если бы нагревание вследствие поглощения лазерного излучения приводило к существенному уменьшению концентрации КПЗ в освещаемой области, интенсивность ФЛ возрастала бы с увеличением мощности накачки быстрее, чем линейная зависимость. Таким образом, влияние нагревания смеси лазером на интенсивность ФЛ в условиях эксперимента не является существенным.

2.2 Экспериментальные результаты

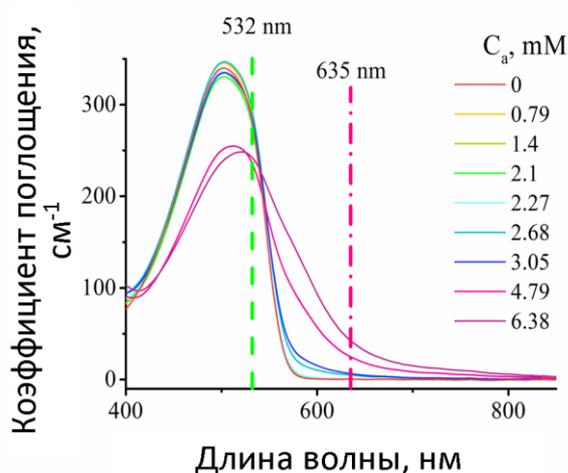


Рис. 18. Спектры поглощения донорно-акцепторных смесей ПП с постоянной концентрацией полимера и различной концентрацией акцептора. Зеленый пунктир – длина волны возбуждения ФЛ, фиолетовый – длина волны детектирования ФЛ

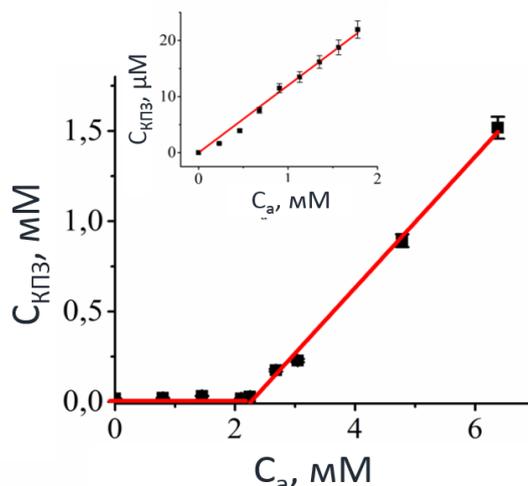


Рис. 19. Зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора в смеси. Черные точки: экспериментальные данные. Красная кривая: аппроксимация кусочно-линейной функцией. Вставка: та же зависимость для малых концентраций акцептора.

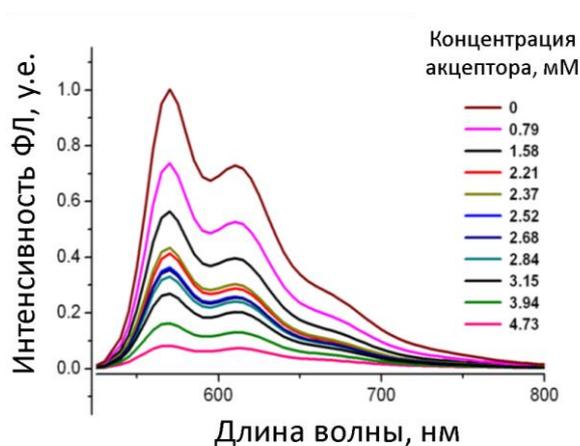


Рис. 20. Спектры ФЛ донорно-акцепторных смесей ПП с постоянной концентрацией полимера и различной концентрацией акцептора

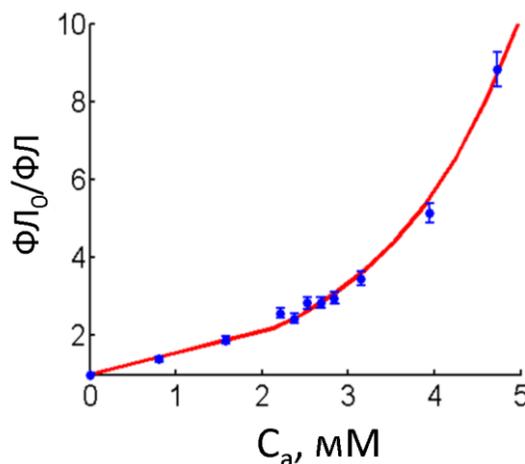


Рис. 21. Зависимости обратной интенсивности ФЛ от концентрации акцептора. Синие точки: экспериментальные данные. Красная кривая: аппроксимация моделью (2.10).

Спектры поглощения смеси ПП МЕН-PPV с низкомолекулярным органическим акцептором TNF при постоянной концентрации донора и различных концентрациях акцептора представлены на Рис. 18. Хорошо заметно появление полосы поглощения за красной границей поглощения

полимера ($\lambda > 590$ нм), в области прозрачности донора и акцептора, что соответствует результатам предшествующих исследований [6,21,142]. Такое поглощение заметно невооружённым глазом, поскольку растворы изменяют свой цвет, становясь из оранжевых бордовыми или фиолетовыми (см. Рис. 8б). Появление новой полосы поглощения обусловлено формированием КПЗ между ПП и акцептором [5].

Концентрация КПЗ в растворе смеси МЕН-PPV:TNF может быть вычислена по формуле Бугера-Ламберта-Бера:

$$C_{\text{КПЗ}} = \frac{\alpha}{\varepsilon}, \quad (2.1)$$

где α – коэффициент поглощения на некоторой длине волны, на которой поглощает только КПЗ, а ε – коэффициент молярной экстинкции КПЗ (ln). В работе [6] было показано, что коэффициент молярной экстинкции КПЗ МЕН-PPV:TNF не зависит от концентрации акцептора и равен $27000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Таким образом, из данных поглощения легко рассчитать концентрацию КПЗ. Зависимость концентрации КПЗ от исходной концентрации акцептора в смеси представлена на Рис. 19. Вставка Рис. 19 отражает ту же зависимость при малых концентрациях акцептора. Видно, что зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора имеет пороговый характер, что согласуется с данными предшествующих исследований [6,21]. До тех пор, пока концентрация акцептора меньше пороговой концентрации $C_a^{\text{nop}} \approx 2.25 \text{ mM}$, концентрация КПЗ мала. При концентрации акцептора выше пороговой начинается интенсивное комплексообразование.

Спектры ФЛ МЕН-PPV в серии донорно-акцепторных смесей с TNF при постоянной концентрации полимера и различных концентрациях акцептора представлены на Рис. 20. Заметно, что при увеличении концентрации акцептора в смеси, интенсивность ФЛ полимера уменьшается, т.е. имеет место тушение ФЛ. Кривая тушения – зависимость обратной интенсивности ФЛ полимера от концентрации тушителя – представлена на Рис. 21 в координатах Штерна-Фольмера (см. выше). Для построения кривой тушения

ФЛ использовались значения интенсивности ФЛ на длине волны 635 нм. Данные скорректированы на эффект внутреннего фильтра, т.е. поглощения толщей раствора накачки и излучения:

$$\left(\frac{I_0}{I}\right)_{corr} = \frac{\alpha_{ex}}{\alpha_{ex} + \alpha_{em}} \cdot \left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (2.2)$$

где α_{ex} и α_{em} – коэффициенты на длине волны накачки (532 нм) и излучения (635 нм), соответственно.

Кривая тушения является линейной при $C_a < C_a^{nop}$. Выше пороговой концентрации акцептора, после которой начинается интенсивный рост концентрации КПЗ, тушение ФЛ растет с концентрацией быстрее, чем линейная зависимость – кривая тушения загибается вверх. Это говорит о том, что КПЗ принимают участие в тушении ФЛ.

Естественно предположить, что при формировании КПЗ в растворе донорно-акцепторной смеси имеет место как динамическое, так и статическое тушение ФЛ ПП. Действительно, спектроскопия поглощения показывает формирование КПЗ еще до пороговой концентрации акцептора (вставка на Рис. 19), т. е. статическое тушение имеет место и при малых концентрациях акцептора. После порога в КПЗ вовлечено не более 25% молекул акцептора (Рис. 19), а более 75% остаются свободными. Свободные молекулы акцептора как до, так и после порога должны участвовать в динамическом тушении. И динамическое, и статическое тушение ФЛ ПП действительно наблюдались в предшествующих работах. С одной стороны, данные тушения ФЛ в смеси МЕН-PPV:PCBM говорят о том, что основным является динамический механизм [26]. С другой стороны, в смеси МЕН-PPV:C₆₀ наблюдается статическое тушение [27]. Кроме того, статическое тушение наблюдается для полимеров со специальными функциональными группами, которые могут образовывать «host-guest» комплексы с молекулами акцептора [96-97]. Для определения доминирующего механизма тушения ФЛ в исследуемой донорно-акцепторной смеси ПП можно было бы воспользоваться ФЛ-спектроскопией с временным разрешением, поскольку

на время жизни ФЛ влияет только динамическое тушение. Такой метод широко применяется при определении механизма тушения в низкомолекулярных смесях [123]. Однако, естественно предположить, что при наличии миграции экситона по цепи сопряженного полимера различие между динамическим и статическим тушением будет не столь выражено, поскольку оба механизма будут включать миграцию экситона и соответственно будут, строго говоря, динамическими. Следовательно, оба эти механизма будут изменять время жизни ФЛ, и их разделение может представлять собой нетривиальную задачу. В связи с этим, в настоящей работе мы ограничиваемся стационарным тушением ФЛ, предполагая наличие как динамического, так и статического тушения.

Линейная аппроксимация кривой тушения до порога позволяет оценить эффективную бимолекулярную константу $k_q' = (1.59 \pm 0.08) \times 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Это значение на два порядка превышает типичные значения для низкомолекулярных смесей и хорошо согласуется с данными тушения сопряженных полимеров (см. Таблица 1). Исходя из этого значения, можно оценить, что один тушитель (столкновение или КПЗ) тушит экситоны почти со 100 звеньев цепи. Таким образом, имеет место эффективное тушение ФЛ полимера до пороговой концентрации акцептора, когда концентрация КПЗ еще мала. После порога, концентрация КПЗ возрастает более чем в 50 раз по сравнению со значением, соответствующим пороговой концентрации акцептора (Рис. 19), так что при максимальной используемой концентрации акцептора закомплексованными оказываются около 20% полимерных звеньев. Поэтому, естественно ожидать, что значительное увеличение концентрации КПЗ – тушителя ФЛ – после порога приведет к многократному усилению тушения ФЛ. Однако, как следует из Рис. 21, при максимальной используемой концентрации акцептора интенсивность ФЛ уменьшается всего в 5 раз по сравнению со значением при пороговой концентрации акцептора. Такое несоответствие между концентрацией КПЗ и эффективностью тушения ФЛ противоречит высокой чувствительности ПП к

количеству тушителей на цепи. Для качественного описания данных тушения ФЛ и объяснения обнаруженного несоответствия, в следующем разделе мы предложим модель тушения ФЛ полупроводниковых полимеров, обобщив уравнение Штерна-Фольмера (сформулированное для тушения ФЛ в низкомолекулярных смесях) на случай тушения ФЛ ПП.

2.3 Модель: обобщенное уравнение Штерна-Фольмера

Как было описано выше, в растворе низкомолекулярной донорно-акцепторной смеси рассматривают два механизма тушения ФЛ – динамический (диффузионное тушение за счет столкновений с молекулами тушителя) и статический (за счет вовлечения части молекул флуорофора в неизлучающий комплекс, например, КПЗ) [123]. Обратная интенсивность ФЛ в случае комбинированного динамического и статического тушения описывается уравнением Штерна-Фольмера, формула (1.9):

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_a (C_a^0 - C_{CTC})) (1 + \gamma k_q \tau_0 \cdot (C_a^0 - C_{CTC})). \quad (2.3)$$

Первый множитель в правой части уравнения описывает статическое тушение, второй – динамическое.

Уравнение (2.3) описывает тушение ФЛ в низкомолекулярных смесях и, следовательно, не учитывает миграции экситона по цепи, характерной для полупроводниковых полимеров, а также особенностей формирования КПЗ в смесях полимер:акцептор. Перейдем теперь к выводу модели с учетом этих особенностей тушения ФЛ ПП. Рассмотрим изолированные линейные полимерные цепи, и предположим, что экситон локализован на одном мономерном звене, которое и будет флуорофором в рамках данной модели. Пренебрежение делокализацией экситона не оказывает существенного влияния на выводы настоящей работы (см. ниже).

Во-первых, поскольку комплексообразование в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера может существенно отличаться от комплексообразования в низкомолекулярных смесях и в общем случае не

описывается константой ассоциации [6], уравнение (2.3) следует переписать без использования этой величины:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{C_d^0}{C_d^0 - n_d \cdot C_{CTC}} \left(1 + k_q \tau_0 \cdot (C_a^0 - C_{CTC}) \right) \quad (2.4)$$

Здесь C_d^0 и C_a^0 – начальные концентрации мономерных звеньев донора и молекул акцептора, а n_d – число мономерных звеньев донора, вовлеченных в один КПЗ.

Второе, что должно быть учтено при построении модели, – это миграция экситона вдоль полимерной цепи. В ходе своей миграции, экситон может посетить мономерные звенья, которые вовлечены в КПЗ или столкновение с акцептором, и оказаться потушенным. Иными словами, такие звенья будут тушить экситоны, образованные на других участках цепи. Такое тушение может быть охарактеризовано распределением вероятности тушения в зависимости от расстояния (вдоль цепи) между местом возникновения экситона и тушителем. Чем больше расстояние, тем меньше вероятность тушения, что схематически отражено на Рис. 22.

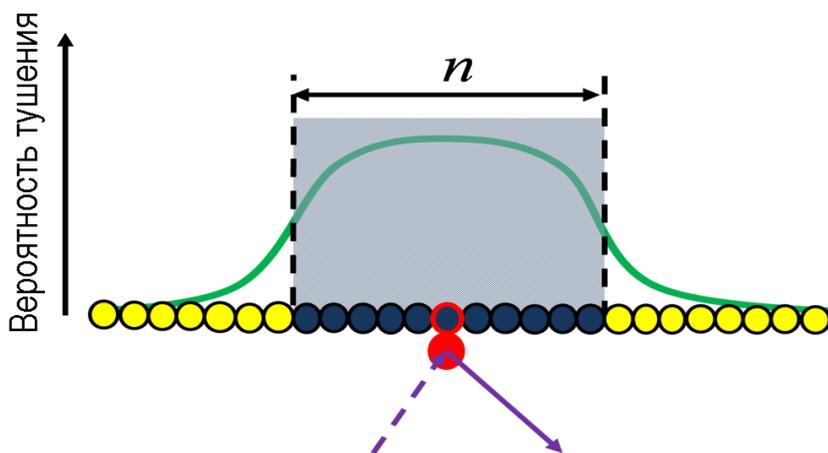


Рис. 22. Иллюстрация зоны тушения. Зеленая кривая отражает распределение вероятности тушения экситона в зависимости от расстояния между местом его генерации и тушителем (●). Мы заменяем это распределение на прямоугольное шириной n звеньев («зону тушения», показана серым). В результате, цепь оказывается разделенной на сегменты, экситоны с которых тушатся, и сегменты, экситоны с которых дают вклад в ФЛ. Звенья полимера, принадлежащие зонам тушения, показаны темным цветом (●), а звенья, лежащие вне этих зон, показаны светлым (○).

Однако, данное распределение вероятности тушения неизвестно. Мы аппроксимируем это распределение прямоугольником длины n звеньев («зона тушения») с центром на звене-тушителе. Понятие «зоны тушения» иллюстрирует Рис. 22. Все экситоны, образованные внутри этой зоны, тушатся с вероятностью 100%, в то время как все экситоны, возникшие за пределами зоны, избегают тушения на этом тушителе. Протяженность зоны тушения для КПЗ ($n_{КПЗ}$ звеньев) должна быть больше, чем протяженность зоны тушения в случае столкновения (n_c звеньев), поскольку время жизни КПЗ больше, чем продолжительность столкновения. Действительно, столкновение является необходимым этапом образования КПЗ, и формирование КПЗ можно рассматривать как «затянувшееся» столкновение. Отметим, что, пользуясь понятием зон тушения, можно легко учесть делокализацию экситона, считая, что часть входящих в зону звеньев тушится не за счет миграции, а за счет делокализации экситона.

Используя понятие зон тушения, можно записать следующее выражение для тушения ФЛ полимерной цепи

$$\frac{I_0}{I} = \frac{C_d^0}{C_d^0 - n_{стс} \cdot C_{стс}} \left(1 + n_c \cdot k_q \tau_0 \cdot (C_a^0 - C_{стс}) \right) \quad (2.5)$$

Однако, уравнение (2.5) неприменимо в случае взаимного перекрытия зон тушения (Рис. 23), поскольку необходимо исключить повторный учет тушения звеньев, вовлеченных сразу в несколько зон тушения. Для вычисления интенсивности ФЛ в этом случае, необходимо модифицировать выражения как для статического, так и для динамического тушения. Для статического тушения следует учесть перекрытие зон тушения различных КПЗ. Для динамического тушения необходимо принять во внимание, что зона тушения столкновения может перекрываться с зоной тушения КПЗ, и тогда столкновение будет тушить меньше n_c звеньев. В то же время, мы будем пренебрегать возможностью перекрытия зон тушения двух столкновений, поскольку мы считаем продолжительность столкновения

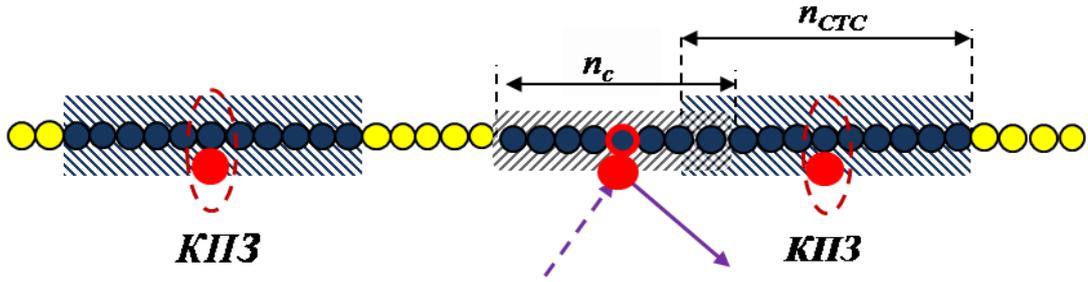


Рис. 23. Возможное расположение зон тушения. Зона тушения претерпевающего столкновение звена (●) длиной n_c перекрывается с зоной тушения КПЗ длины n_{CTC} . Мономерные звенья, принадлежащие зонам тушения, обозначены темным (●), а находящиеся вне этих зон обозначены светлым (○). Зоны тушения различных тушителей показаны штриховкой.

достаточно малой по сравнению со средним временным интервалом между двумя столкновениями.

Итак, КПЗ разбивают цепь полимера на сегменты различной длины. Чтобы учесть перекрывание зон тушения, вычислим распределение длин этих сегментов в приближении случайного равномерного распределения комплексов на бесконечной цепи. В соответствии со статистикой Пуассона, вероятность найти свободный сегмент со значением длины между l и $l+dl$ равна

$$w(l) = \mu \exp(-\mu l) dl, \quad (2.6)$$

где $\mu = C_{CTC} / C_d^0$. Некоторая часть сегмента находится вне зон тушения КПЗ, ограничивающих сегмент. Экситоны с нее могут люминесцировать. Среднее значение протяженности этой части (с учетом распределения длин сегментов) описывается выражением

$$\langle f \rangle = \int_0^{\infty} w(l) \cdot \phi(l) dl = \exp\left(-\frac{n_{CTC} C_{CTC}}{C_d^0}\right), \quad (2.7)$$

где

$$\phi(l) = \begin{cases} 0, & l < n_{CTC} \\ l - n_{CTC}, & l > n_{CTC} \end{cases} \quad (2.8)$$

– длина находящейся за пределами зон тушения части сегмента, который имеет длину l . Действительно, каждый из ограничивающих сегмент комплексов тушит по $n_{CTC}/2$ звеньев. Таким образом, тушение за счет КПЗ (первый сомножитель в выражении (2.5)) будет описываться формулой

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\langle f \rangle} = \exp\left(\frac{n_{CTC} C_{CTC}}{C_d^0}\right). \quad (2.9)$$

Чтобы учесть перекрывание между зонами тушения столкновения и КПЗ, следует скорректировать n_c во втором сомножителе (2.5), умножив на среднюю долю звеньев, находящихся вне зон тушения КПЗ: $n_c' = n_c \cdot \langle f \rangle$. Действительно, зона тушения за счет столкновения составляет n_c звеньев. Часть этой зоны тушения (в среднем $1 - \langle f \rangle$) уже потушена за счет вовлечения в зоны тушения КПЗ. Следовательно, столкновение потушит только оставшуюся часть ($\langle f \rangle$) зоны.

В результате, окончательное выражение для тушения ФЛ с учетом перекрытия зон имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{I} &= \exp\left(\frac{n_{CTC} C_{CTC}}{C_d^0}\right) \left(1 + n_c \cdot \exp\left(-\frac{n_{CTC} C_{CTC}}{C_d^0}\right) \cdot k_q \tau_0 \cdot (C_a^0 - C_{CTC})\right) = \\ &= \exp\left(\frac{n_{CTC} C_{CTC}}{C_d^0}\right) + n_c k_q \tau_0 (C_a^0 - C_{CTC}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Мы будем называть уравнение (2.10) модифицированным уравнением Штерна-Фольмера. Существенно, что это выражение подразумевает случайное равномерное распределение КПЗ по цепям полимера. В случае неравномерного распределения по цепям полимера (например, агрегации КПЗ), формула (2.10) неприменима, т.к. неприменима использованная при ее выводе статистика Пуассона (2.6).

Модельные кривые, соответствующие различным значениям параметров n_c и n_{CTC} , представлены на Рис. 24. Значения n_{CTC} были выбраны бóльшими, чем n_c , поскольку время жизни КПЗ должно быть больше продолжительности столкновения. Выбранный диапазон концентраций акцептора совпадает с

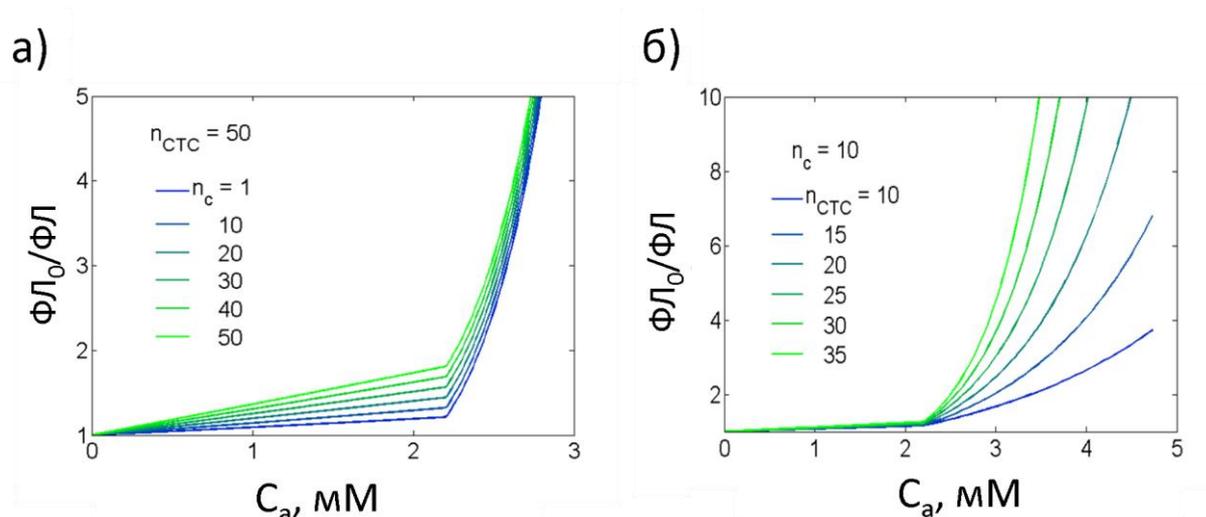


Рис. 24. Модельные кривые тушения ФЛ. (а) $n_{СТС}=50$ и различные n_c (б) $n_c=10$ и различные $n_{СТС}$. Значения остальных параметров совпадают со значениями для смеси МЕН-PPV:TNF.

используемым в описанном в начале главы эксперименте на смеси МЕН-PPV:TNF. Кроме того, используется зависимость $C_{СТС}(C_a)$, полученная в этом же эксперименте (Рис. 19). Пороговая концентрация акцептора в этой смеси равна 2.25 мМ, что приводит к появлению излома на кривой тушения (Рис. 24). Ниже пороговой концентрации, модельная кривая тушения линейна, а выше имеет место существенный изгиб вверх вследствие интенсивного комплексообразования и значительного усиления статического тушения.

Как и следовало ожидать, увеличение как n_c , так и $n_{СТС}$ приводит к усилению тушения. Увеличение n_c ведет главным образом к увеличению наклона кривой до порога (Рис. 24а). Напротив, увеличение $n_{СТС}$ увеличивает наклон после порога (Рис. 24б). Как следует из (2.10) и Рис. 24, увеличение $n_{СТС}$ сильнее влияет на тушение ФЛ, чем n_c .

2.4 Анализ результатов и их обсуждение

Данные тушения ФЛ были аппроксимированы модифицированным уравнением Штерна-Фольмера (2.10). Модельная кривая хорошо описывает экспериментальные данные (Рис. 21). Аппроксимация моделью позволяет оценить протяженность зон тушения для КПЗ и для звена, испытывающего

столкновение с акцептором. Были использованы три фиксированных параметра: $C_d^0 = 7.25$ мМ (условие эксперимента), $\tau_0 = 0.4$ нс, и $k_q = 1.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Последнее значение было оценено с помощью формулы Смолуховского (1.7) при следующих параметрах: характерные размеры донора (мономерного звена МЕН-PPV) и акцептора (TNF) $R_f \sim R_q \sim 7$ Å, коэффициент диффузии акцептора $D_q \sim 1.5 \times 10^{-5}$ см²/с; донор считался неподвижным. Полученные значения параметров аппроксимации, n_c и n_{CTC} , составляют $n_c = 95 \pm 20$ и $n_{CTC} = 15 \pm 1$ мономерных звеньев. Полученное значение n_c соответствует константе тушения $k_q' = k_q n_c = (1.5 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, свидетельствующей об эффективной миграции экситона. Это значение близко к полученному из линейной аппроксимации кривой тушения до порога в предположении, что до порога преобладает динамическое тушение.

Согласно модели, столкновение с акцептором тушит экситоны с $n_c = 95 \pm 20$ звеньев. Значение n_c значительно (в 5-7 раз) превышает типичные значения длины диффузии экситона в пленках МЕН-PPV [143] и других сопряженных полимеров [144]. Однако, в данной работе тушение ФЛ исследовалось не в пленке, а в растворе, причем хлорбензол является хорошим растворителем для исследуемого полимера. Следовательно, цепь принимает более развернутую конформацию. В то же время, в ряде работ показано, что по развернутой цепи возможна эффективная миграция экситона [145-147]. Полученные в данной работе значения n_c соответствуют длине миграции экситона ~ 60 нм, что хорошо согласуется с недавними исследованиями ФЛ одиночных цепей МЕН-PPV в хорошем растворителе [55] и более ранними исследованиями полифениленэтинилена [96-97].

Вопреки ожиданиям, длина зоны тушения КПЗ n_{CTC} оказалась значительно меньше, чем длина зоны тушения при столкновении с акцептором. Если считать, что наше предположение о случайном распределении комплексов верно, то КПЗ между звеном полимера и акцептором оказывается в шесть раз менее эффективным тушителем, чем простое столкновение без образования комплекса. Однако, КПЗ должен быть

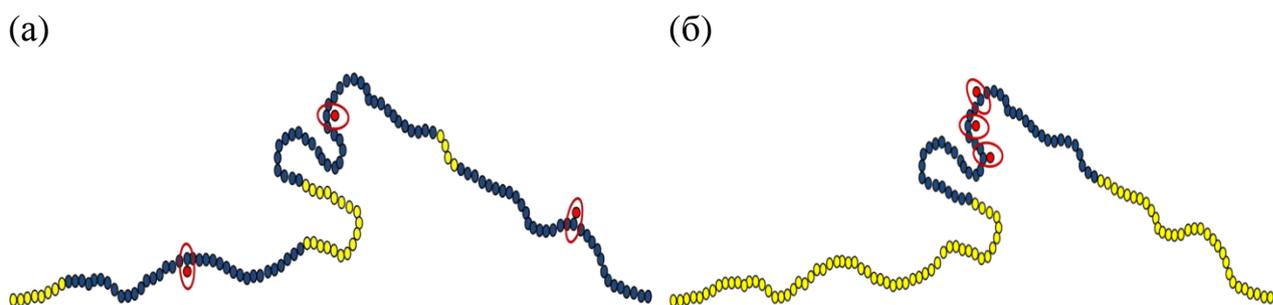


Рис. 25. Иллюстрация зон тушения КПЗ в случае статистически равномерного (а) и неравномерного (б) распределения КПЗ по цепи. Условные обозначения см. в подписи к Рис. 22.

более сильным тушителем, т.к. его время жизни превышает продолжительность столкновения.

Полученное противоречие можно разрешить, предположив, что используемое при выводе (2.10) предположение о статистически равномерном распределении КПЗ по цепи не соответствует действительности. Таким образом, мы предполагаем, что КПЗ распределены по цепи неравномерно, а именно, образуют агрегаты (кластеры). Равномерное и неравномерное распределение КПЗ по цепи представлены на Рис. 25 а) и б), соответственно. Как следует из Рис. 25б, в случае агрегации КПЗ должно наблюдаться гораздо менее эффективное тушение вследствие существенного перекрывания зон тушения. Находящиеся внутри кластера комплексы не будут давать вклад в тушение ФЛ, т.к. экситон не может их достичь, поскольку окажется потушенным уже на крайних КПЗ. Следовательно, ФЛ полимера будет гораздо менее чувствительна к числу КПЗ, и значительное увеличение концентрации комплекса приведет лишь к умеренному усилению тушения. Таким образом, неравномерное распределение КПЗ по цепи позволяет объяснить экспериментальные данные, приведенные на Рис. 19 и Рис. 21.

В то время как значение $n_c \sim 100$ позволяет оценить длину миграции экситона, полученное значение $n_{CTC} \sim 15$ позволяет лишь определить, что распределение КПЗ по цепям является неравномерным. Действительно, формула (2.10) неприменима в случае статистически неравномерного

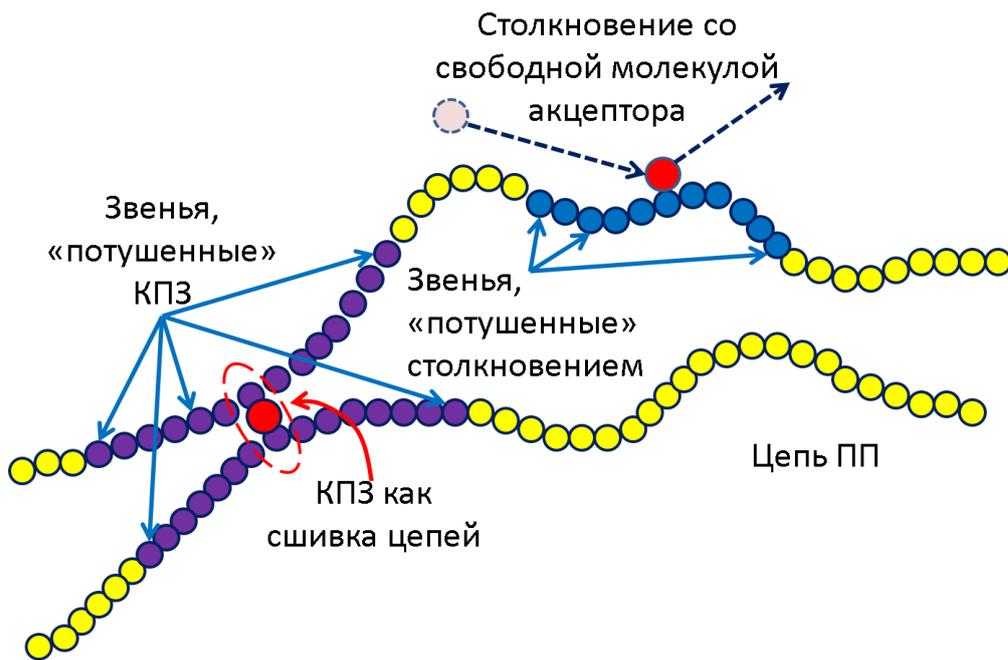


Рис. 26. Иллюстрация влияния межцепной агрегации на тушение ФЛ ПП.

распределения КПЗ в связи с отличием распределения длин свободных сегментов от пуассоновского.

Стоит отметить, что КПЗ может являться сшивкой между полимерными цепями, что ведет к формированию межцепных агрегатов [120]. Следовательно, миграция экситона уже не будет одномерной, и построенная модель может оказаться неверной. Тем не менее, понятие зон тушения можно распространить и на трехмерный случай. Межцепная миграция экситона должна увеличивать протяженность как зон тушения столкновений, так и зон тушения КПЗ, по сравнению со случаем изолированных цепей. Однако, формирование межцепных агрегатов вследствие образования КПЗ-сшивок будет усиливать тушение комплексами в большей степени, чем тушение за счет столкновений. На Рис. 26 изображено возможное расположение зон тушения в агрегате из двух цепей. Как видно из рисунка, КПЗ является сшивкой двух цепей и может тушить экситоны с обеих цепей одновременно. Напротив, столкновения носят случайный характер и не связаны с положением сшивок. Следовательно, усиление столкновительного тушения за счет межцепной агрегации будет менее выражено. Например, если

столкновение происходит на расстоянии большем, чем половина зоны тушения, от межцепной сшивки, наличие последней не повлияет на эффективность тушения, что показано на Рис. 26. Таким образом, учет межцепной миграции экситона приведет к еще большему расхождению между экспериментальными данными и теорией, и только подтверждает сделанный нами вывод о неравномерном распределении КПЗ.

Как было отмечено выше, пороговая зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора может быть объяснена двумя различными моделями: предложенной в работе [21] моделью проникновения акцептора внутрь полимерного клубка («модель клубка») и предложенной в работе [6] моделью положительной обратной связи (эффекта соседних звеньев). Статистически неоднородное распределение КПЗ по цепям полимера, которое следует из представленных в настоящей главе результатов, согласуется с моделью положительной обратной связи, но находится в противоречии с моделью клубка. Согласно модели положительной обратной связи, новые КПЗ образуются преимущественно рядом с уже существующими, что будет приводить к формированию агрегатов КПЗ, т.е. их неравномерному распределению по цепи [6]. Напротив, согласно модели клубка, при концентрации акцептора ниже пороговой комплексы формируются в основном на поверхности полимерного клубка, и лишь после порога начинается проникновение молекул акцептора внутрь полимерного клубка с последующим комплексообразованием. Соответственно, в рамках этой модели, распределение КПЗ будет неоднородным до порога и более однородным после порога. Это приведет к малоэффективному тушению ФЛ до порога и более эффективному тушению выше порога, что находится в противоречии с нашими экспериментальными данными. Таким образом, предложенная в настоящей главе методика позволила выбрать из двух моделей, описывающих пороговый характер комплексообразования, модель положительной обратной связи (эффекта соседних звеньев).

2.5 Основные результаты и выводы

В данной главе исследована корреляция между концентрацией КПЗ и эффективностью тушения ФЛ в растворе донорно-акцепторной смеси ПП МЕН-PPV с органическим акцептором TNF. Обнаружено, что существенное увеличение концентрации КПЗ после пороговой концентрации акцептора приводит лишь к незначительному усилению тушения ФЛ. Для описания тушения ФЛ ПП предложено обобщенное уравнение Штерна-Фольмера, учитывающее миграцию экситона вдоль цепи ПП. На основании сопоставления данных о концентрации КПЗ и данных тушения ФЛ в рамках предложенной модели сделан вывод, что распределение КПЗ по цепям не является статистически однородным. КПЗ образуют агрегаты на цепи, что приводит к уменьшению чувствительности ФЛ к концентрации КПЗ. Полученные данные тушения ФЛ согласуются с моделью положительной обратной связи (эффекта соседних звеньев) и противоречат модели клубка.

ГЛАВА 3.

МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КПЗ ПО ЦЕПИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ

В предыдущей главе было показано, что данные тушения ФЛ в смеси МЕН-PPV:TNF свидетельствуют о неравномерном распределении КПЗ по цепям полимера. Это подтверждает гипотезу положительной обратной связи (эффекта соседних звеньев) и противоречит гипотезе проникновения акцептора в полимерный клубок. Естественным шагом теперь является построение количественной модели комплексообразования в растворе ПП на основе гипотезы эффекта соседних звеньев, которое и проведено в настоящей главе на основе принципов статистической физики. Кроме того, с помощью численного моделирования визуализирован процесс комплексообразования и показано образование кластеров КПЗ на цепи. Основные результаты настоящей главы изложены в работах [40, 41].

3.1 Экспериментальные данные

Комплексообразование в системе олигомер:акцептор

Несмотря на то, что данные тушения ФЛ (глава 2) говорят в пользу гипотезы эффекта соседних звеньев, нельзя однозначно утверждать, что пороговый характер комплексообразования обусловлен именно этим эффектом. Например, причиной может быть образование каких-либо надмолекулярных структур – агрегатов, мицелл и т.д. Для того чтобы проверить, является ли наблюдаемый пороговый характер комплексообразования в смеси МЕН-PPV:TNF действительно следствием полимерного эффекта соседних звеньев, было исследовано поглощение растворов смесей того же акцептора с олигомером фениленвинилена OPV3,

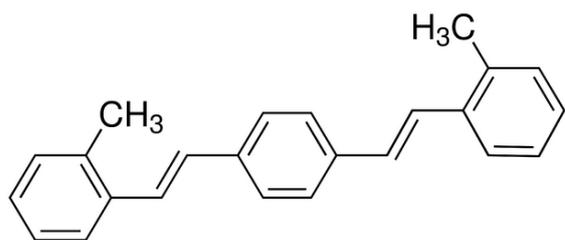


Рис. 27. Структура олигомера OPV3

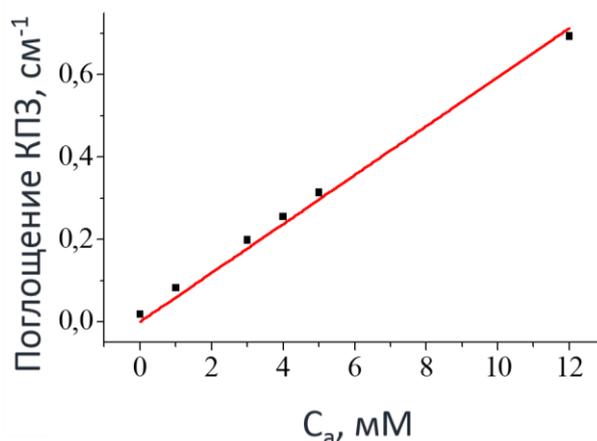


Рис. 28. Зависимость поглощения КПЗ от концентрации акцептора в растворе смеси МЕН-PPV:OPV3

который соответствует ПП МЕН-PPV (Рис. 27).

Зависимость поглощения в полосе КПЗ от концентрации акцептора представлена на Рис. 28. Эта зависимость линейна и хорошо описывается стандартной для низкомолекулярных смесей моделью константы ассоциации. Таким образом, в смеси OPV3:TNF не проявляется порогового характера комплексообразования. Следует отметить, что максимальная концентрация акцептора в растворе (12 мМ) существенно превышала концентрацию акцептора в описанном в предыдущей главе эксперименте с МЕН-PPV (6мМ). Следовательно, наблюдаемый в смеси МЕН-PPV:TNF пороговый характер комплексообразования обусловлен именно полимерным эффектом.

Влияние концентрации полимера на комплексообразование

Для построения модели образования КПЗ в растворе смеси ПП с низкомолекулярным акцептором при учете эффекта соседних звеньев, необходимо сперва выяснить роль межмакромолекулярных взаимодействий в комплексообразовании. Важность этого вопроса связана с тем, что ПП, и, в частности МЕН-PPV, имеют тенденцию к образованию агрегатов даже в хорошем растворителе, например в хлорбензоле, который используется в данной работе [148]. В частности, необходимо выяснить, является ли

пороговый характер комплексообразования следствием межмакромолекулярных взаимодействий, как, например, это было предположено в работе [6], или же он имеет место и при образовании КПЗ на изолированной макромолекуле. Для оценки влияния межцепных взаимодействий на комплексообразование было проведено сравнение зависимости среднего числа КПЗ на полимерной цепи от концентрации акцептора для растворов двух серий смесей МЕН-PPV:TNF с существенно различной концентрацией полимера: 2 и 0.01 г/л. Первое из значений концентрации соответствует полуразбавленному режиму (концентрация перекрывания 1.5 г/л [120]), второе – разбавленному режиму. Соответственно, в первом случае число межцепных контактов значительно больше, чем во втором, и при наличии существенного влияния межцепных взаимодействий на комплексообразование среднее число КПЗ на цепи при некоторой концентрации акцептора должно заметно различаться для указанных серий. Среднее число КПЗ на цепи может быть рассчитано исходя из экспериментальных значений концентрации КПЗ:

$$\langle N \rangle = \frac{C_{\text{КПЗ}}}{C_d} \cdot N_u, \quad (3.1)$$

где C_d – концентрация звеньев полимера, N_u – среднее число звеньев в цепи. Для использовавшегося образца МЕН-PPV, N_u составляет около 300, поскольку средняя молярная масса цепей примерно в 300 раз больше, чем масса мономерного звена. Полученные экспериментальные зависимости среднего числа КПЗ на цепи от концентрации акцептора представлены на Рис. 29 с помощью синих (2 г/л) и зеленых (0.01 г/л) точек. Видно, что при столь различной концентрации полимера зависимости практически совпадают, что говорит о незначительном влиянии взаимодействия между различными макромолекулами на комплексообразование в рассматриваемой системе. Соответственно, мы можем предполагать, что эффект соседних звеньев при комплексообразовании не определяется межцепными взаимодействиями и может иметь место на изолированной цепи.

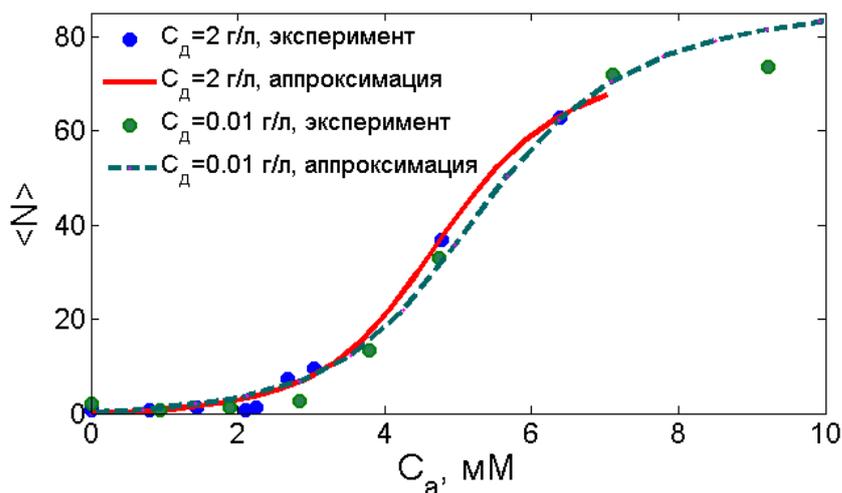


Рис. 29. Экспериментальные зависимости среднего числа КПЗ на цепи $\langle N \rangle$ от концентрации акцептора для смесей МЕН-РРV:TNF с концентрацией полимера 2 г/л (синие точки) и 0.01 г/л (зеленые точки). Кривые: аппроксимация моделью (3.10)-(3.12) (см. ниже).

3.2 Аналитическая модель эффекта соседних звеньев

Формулировка модели

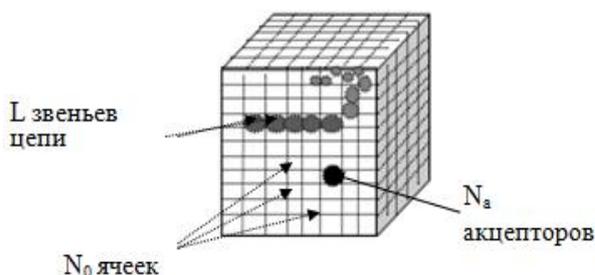


Рис. 30. Иллюстрация к построению решеточной модели..

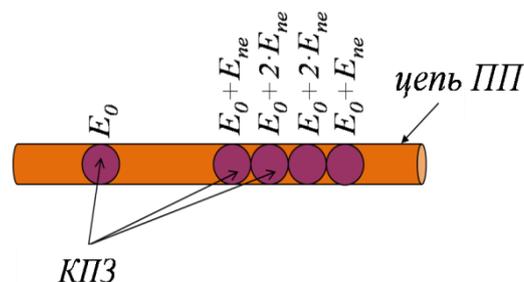


Рис. 31. Иллюстрация эффекта соседних звеньев. Фиолетовые круги: КПЗ на цепи сопряженного полимера. Для каждого КПЗ показана энергия связи.

В соответствии со сказанным выше, мы будем рассматривать изолированную цепь ПП в растворе, считая, что межцепное взаимодействие не играют существенной роли. Пусть есть некоторый объём, состоящий из N_0 ячеек, в котором находится N_a акцепторов и одна полимерная цепь (Рис. 30). В каждой из ячеек может находиться молекула акцептора или сегмент полимера. Под полимерным сегментом мы будем подразумевать несколько

звеньев, которые могут образовывать КПЗ с одной молекулой акцептора. Следует отметить, что введенный термин «полимерный сегмент» не тождественен сопряженному сегменту. Если максимальное число КПЗ на цепи составляет L , то мы будем говорить, что длина цепи составляет L сегментов. Этот параметр можно выразить через стехиометрию комплекса n и число звеньев в цепи N_u : $L=N_u/n$. Если молекула акцептора находится в одной из L ячеек в непосредственной близости от полимерной цепи, образуется КПЗ с энергией связи E_0 ($E_0>0$). Будем считать, что в состав комплекса может входить лишь одна молекула акцептора. Стоит отметить, что значение энергии связи КПЗ E_0 меньше, чем энергия взаимодействия между донором и акцептором в вакууме E_{da} : $E_0 = E_{da} - dE_s$, где dE_s описывает уменьшение энергии сольватации донора и акцептора вследствие комплексообразования. Поскольку растворимость вещества может существенно зависеть от температуры и растворителя, энергия связи КПЗ E_0 также зависит от температуры и растворителя.

Эффект соседних звеньев (сегментов) будем учитывать следующим образом. Предположим, что формирование двух КПЗ на соседних сегментах приводит к выигрышу энергии E_{ne} ($E_{ne}>0$) по сравнению с формированием двух изолированных КПЗ. Соответственно, энергия связи каждого КПЗ также по определению увеличивается на E_{ne} , поскольку распад любого из них ведет к изменению энергии системы на E_{ne} . Таким образом, формирование комплексов на соседних сегментах энергетически более выгодно. Будем считать эффект аддитивным: образование кластера из K комплексов приводит к выигрышу в энергии $(K-1)E_{ne}$, соответствующему числу «связей» между закомплексованными сегментами. Если N КПЗ на цепи распределены по m группам (кластерам), то полный выигрыш в энергии составит $E_{ne}(N-m)$. Вероятность образования кластера КПЗ на краю цепи и на любом из ее внутренних участков мы считаем одинаковой. Хотя микроскопическая природа эффекта соседних звеньев неизвестна, мы предполагаем, что E_{ne} не зависит от температуры и растворителя.

Равновесное состояние системы при фиксированной температуре и объеме описывается минимумом свободной энергии, которая содержит энергетический и энтропийный вклад [149]. Формирование новых КПЗ выгодно с энергетической точки зрения, в то время как распад существующих выгоден с энтропийной точки зрения. При этом, при определенном числе КПЗ на цепи, энтропийно более выгодно их случайное распределение, в то время как энергетически в данной модели более выгодно образование кластеров. Баланс энтропийного и энергетического факторов определяется значениями E_0 и E_{ne} , и, соответственно, последние определяют среднюю концентрацию КПЗ на цепи и их распределение, что будет показано ниже.

Итак, рассмотрим состояние динамического равновесия, когда процесс образования новых КПЗ уравнивается процессом распада существующих. Под микросостоянием будем понимать определенное распределение доноров и акцепторов (а соответственно, и КПЗ). С помощью канонического распределения Гиббса можно найти вероятность w_{Nm} существования на цепи N КПЗ, которые распределены между m кластерами (это будет макросостоянием). Согласно распределению Гиббса, вероятность найти некоторое макросостояние i равна

$$w(i) = \frac{\Gamma(i)e^{-\frac{E(i)}{kT}}}{\sum_j \Gamma(j)e^{-\frac{E(j)}{kT}}}, \quad (3.2)$$

где $\Gamma(i)$ – статистический вес макросостояния (число микросостояний, которые ему соответствуют), T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, а суммирование в знаменателе ведется по всем возможным микросостояниям. Соответственно, искомая вероятность существования на цепи N КПЗ, распределенных между m кластерами, равна

$$w_{Nm} = \frac{\Gamma_{ch}(L, N, m) \cdot \Gamma_a(N_0, L, N_a, N) \cdot e^{-\frac{E_0 N + E_{ne}(N-m)}{kT}}}{\sum_{N', m'} \Gamma_{ch}(L, N', m') \cdot \Gamma_a(N_0, L, N_a, N') \cdot e^{-\frac{E_0 N' + E_{ne}(N'-m')}{kT}}}, \quad (3.3)$$

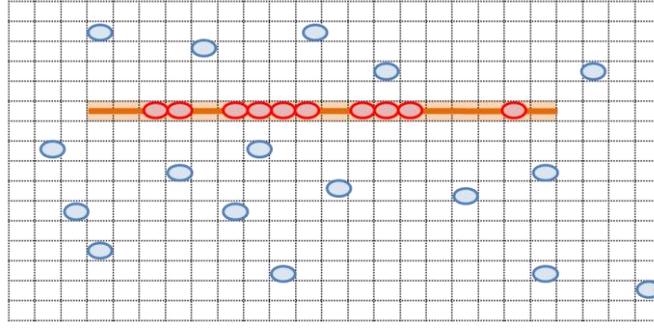


Рис. 32. К вычислению числа микросостояний, соответствующих макросостоянию.

где $\Gamma_{ch}(L, N, m)$ – число способов размещения N КПЗ по m группам (кластерам) на цепи, а $\Gamma_a(N_0, L, N_a, N)$ – число способов размещения $(N_a - N)$ свободных молекул акцептора по $(N_0 - L)$ ячейкам (см. Рис. 32). Последнее описывается стандартным выражением для числа сочетаний из $(N_0 - L)$ по $(N_a - N)$

$$\Gamma_a(N_0, L, N_a, N) = \frac{(N_0 - L)!}{(N_0 - L - N_a + N)!(N_a - N)!} \quad (3.4)$$

Чтобы найти Γ_{ch} , мы можем умножить число способов размещения m кластеров на цепи на число способов размещения N КПЗ по этим кластерам, с учетом того, что каждый кластер содержит хотя бы один КПЗ:

$$\Gamma_{ch}(L, N, m) = \frac{(L - N + 1)!}{m!(L - N - m + 1)!} \cdot \frac{(N - 1)!}{(m - 1)!(N - m)!} \quad (3.5)$$

Таким образом, можно записать в явном виде искомую вероятность макросостояния (существования на цепи N КПЗ, распределенных между m кластерами):

$$w_{Nm} = \frac{\frac{(L - N + 1)!}{m!(L - N - m + 1)!} \cdot \frac{(N - 1)!}{(m - 1)!(N - m)!} \cdot \frac{(N_0 - L)!}{(N_0 - L - N_a + N)!(N_a - N)!} \cdot e^{\frac{E_0 N + E_{nc}(N - m)}{kT}}}{\sum_{N', m'} \frac{(L - N' + 1)!}{m!(L - N' - m' + 1)!} \cdot \frac{(N' - 1)!}{(m' - 1)!(N' - m')!} \cdot \frac{(N_0 - L)!}{(N_0 - L - N_a + N')!(N_a - N')!} \cdot e^{\frac{E_0 N' + E_{nc}(N' - m')}{kT}}} \quad (3.6)$$

Выражение (3.6) весьма сложно и может быть упрощено, поскольку L (число доступных мест для комплексообразования), N_a (число молекул акцептора) и N (число КПЗ) обычно много меньше, чем N_0 (число ячеек). Если выполняются условия $N \ll N_a$, что соответствует случаю малой доли вовлеченных в КПЗ акцепторов, и $N_a, L \ll N_0$, что соответствует малой

объемной доли полимера и акцептора в растворе, можно записать следующее выражение для w_{Nm} :

$$w_{Nm} = \frac{\frac{(L-N+1)!}{m!(L-N-m+1)!} \cdot \frac{(N-1)!}{(m-1)!(N-m)!} \cdot e^{-\frac{E_{ne} \cdot m}{kT}} \cdot \left(\frac{N_a}{N_0} e^{\frac{E_0 + E_{ne}}{kT}} \right)^N}{\sum_{N', m'} \frac{(L-N'+1)!}{m'!(L-N'-m'+1)!} \cdot \frac{(N'-1)!}{(m'-1)!(N'-m')!} \cdot e^{-\frac{E_{ne} \cdot m'}{kT}} \cdot \left(\frac{N_a}{N_0} e^{\frac{E_0 + E_{ne}}{kT}} \right)^{N'}} \quad (3.7)$$

Для анализа экспериментальных данных следует перейти от числа молекул к концентрациям донора, акцептора и растворителя в растворе. В (3.7), дробь $\frac{N_a}{N_0}$ соответствует относительной объемной концентрации акцептора, которая выражается через молярную концентрацию C_a следующим образом:

$$\frac{N_a}{N_0} = \frac{c \cdot C_a}{C_s}, \quad (3.8)$$

где C_s – молярная концентрация растворителя, а c – коэффициент, описывающий отношение молекулярного объема акцептора (объема, занимаемого одной молекулой) к молекулярному объему растворителя. Используя выражение (3.8) и обозначив

$$C_{a, half} = \frac{C_s}{c} \cdot e^{-\frac{(E_0 + E_{ne})}{kT}}, \quad (3.9)$$

можно переписать (3.7) в виде

$$w_{Nm} (C_a; C_{a, half}, L, E_{NE}) = \frac{\frac{(L-N+1)!}{m!(L-N-m+1)!} \cdot \frac{(N-1)!}{(m-1)!(N-m)!} \cdot e^{-\frac{E_{ne} \cdot m}{kT}} \cdot \left(\frac{C_a}{C_{a, half}} \right)^N}{\sum_{N', m'} \left[\frac{(L-N'+1)!}{m'!(L-N'-m'+1)!} \cdot \frac{(N'-1)!}{(m'-1)!(N'-m')!} \cdot e^{-\frac{E_{ne} \cdot m'}{kT}} \cdot \left(\frac{C_a}{C_{a, half}} \right)^{N'} \right]} \quad (3.10)$$

Оказывается, $C_{a, half}$ имеет ясный физический смысл: это концентрация акцептора, при которой в среднем закомплексована половина цепи (см. ниже). Итак, мы получили искомое выражение для w_{Nm} в зависимости от

концентрации акцептора в приближении $N \ll N_a$ (малая доля акцептора закомплексована) и $N_a L \ll N_0$.

Если выполняется приближение $N_a L \ll N_0$, но не выполняется $N \ll N_a$, т.е. закомплексована значительная часть молекул акцептора, нельзя пренебрегать уменьшением количества свободных акцепторов за счет вовлечения их в КПЗ, как это было сделано в упрощенном варианте модели. Соответственно, вместо (3.7) следует записать

$$w_{Nm} = \frac{\frac{(L-N+1)!}{m!(L-N-m+1)!} \cdot \frac{(N-1)!}{(m-1)!(N-m)!} \cdot e^{\frac{(E_{ne}+E_0)N-E_{ne} \cdot m}{kT}} \cdot \left(\frac{N_a-N}{N_0}\right)^{N-N_a}}{\sum_{N',m'} \left[\frac{(L-N'+1)!}{m'!(L-N'-m'+1)!} \cdot \frac{(N'-1)!}{(m'-1)!(N'-m')!} \cdot e^{\frac{(E_{ne}+E_0)N'-E_{ne} \cdot m'}{kT}} \cdot \left(\frac{N_a-N'}{N_0}\right)^{N'-N_a} \right]} \quad (3.10^*)$$

В отличие от выражения для w_{Nm} (3.7) в рамках упрощенной модели, в (3.10*) число молекул акцептора N_a и число ячеек N_0 входят не в виде отношения $\frac{N_a}{N_0}$, а независимо друг от друга. Соответственно, для перехода от числа молекул к концентрациям веществ N_a и N_0 должны быть явно записаны через начальные молярные концентрации донора C_d , акцептора C_a и растворителя C_s :

$$N_0 = \frac{C_s \cdot N_u}{c \cdot C_d}; \quad N_a = C_a \frac{N_u}{C_d}. \quad (3.11)$$

Здесь, как и ранее, коэффициент c описывает отношение молекулярного объема акцептора к молекулярному объему растворителя, а N_u – число звеньев в полимерной цепи. Подстановка (3.11) в (3.10*) позволяет получить искомое выражение для w_{Nm} в зависимости от C_a .

Формула для вероятности существования на цепи N КПЗ, распределенных между m кластерами, w_{Nm} , является основным выражением описываемой модели комплексообразования при наличии эффекта соседних звеньев. Полученное выражение для w_{Nm} теперь можно использовать для расчета различных свойств системы, например, тушения ФЛ при учете

неравномерного распределения КПЗ по цепи. В настоящей работе это выражение будет использовано для расчета среднего числа КПЗ на цепи, которое непосредственно связано с концентрацией комплекса, в зависимости от концентрации акцептора в растворе. Среднее число КПЗ на цепи равно

$$\langle N(C_a) \rangle = \sum_{N=0}^L \left(N \cdot \sum_{m=1}^N w_{Nm}(C_a) \right), \quad (3.12)$$

где w_{Nm} описывается (3.10) или (3.10*), в зависимости от выбранного приближения. Упрощенный вариант модели (3.10)-(3.12), применимый при $N \ll N_a$ и $N_a, L \ll N_0$, имеет три параметра аппроксимации: $C_{a, half}$, E_{ne} и L . Остальные величины, в т.ч. отношение молекулярных объемов акцептора и растворителя s , считаются известными величинами или определяются условиями эксперимента. Стоит особо отметить, что L – это не длина полимерной цепи (число мономерных звеньев), а число сегментов в цепи, которое неизвестно, поскольку неизвестно, сколько звеньев вовлечено в КПЗ с одной молекулой акцептора. Вместо указанного выше набора параметров, можно использовать другой: E_0 , E_{ne} и L ; формула (3.9) задает взаимно однозначное соответствие между двумя наборами параметров. В то время как первый более удобен для анализа модельных зависимостей, второй может быть предпочтительнее при аппроксимации экспериментальных данных, поскольку позволяет сразу получить физическую характеристику комплексообразования – энергию связи изолированного КПЗ. В обобщенном варианте модели, параметрами аппроксимации являются E_0 , E_{ne} и L , в то время как введение $C_{a, half}$ не имеет смысла.

3.3 Анализ модельных кривых

Итак, нам удалось построить трехпараметрическую аналитическую модель, которая описывает зависимость $\langle N \rangle(C_a)$ с учетом эффекта соседних звеньев. Исследуем теперь влияние параметров L , E_{ne} и $C_{a, half}$ на модельные зависимости. Для исследования влияния параметров, сначала будем использовать упрощенную модель (3.10)-(3.12), поскольку в ней роль

параметров отчетливо видна, а затем отметим особенности обобщенного варианта модели.

Концентрация акцептора, соответствующая вовлечению в КПЗ половины полимерных сегментов, $C_{a, half}$, в рамках упрощенной модели влияет только на масштабирование по оси x . Изменение этого параметра не влияет на форму кривой. Это следует непосредственно из (3.10), поскольку w_{Nm} и, следовательно, $\langle N \rangle$ зависят от C_a и $C_{a, half}$ только через отношение $(C_a/C_{a, half})$.

Оказывается, что среднее число КПЗ на цепи $\langle N \rangle$ приблизительно пропорционально числу донорных сегментов L при $L \gg 1$. На Рис. 33 показаны зависимости доли закомплексованных донорных сегментов, $\langle N \rangle/L$, от $C_a/C_{a, half}$ при $E_{ne} = 3$ кТ и $E_{ne} = 5$ кТ. Из него видно, что модельные кривые при различных значениях L достаточно близки. Действительно, при изменении L в два раза отличие в доле закомплексованных сегментов составляет не более 3% для $E_{ne} = 3$ кТ и 5% для $E_{ne} = 5$ кТ. Следовательно, форма зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ практически не зависит от L при рассматриваемых значениях параметров. Следует отметить, что указанные значения E_{ne} соответствуют полученным при аппроксимации моделью экспериментальных данных в исследуемых донорно-акцепторных смесях ПП (см. ниже). Таким образом, L влияет лишь на масштабирование по оси «у». Из этого следует, что пороговая концентрация акцептора, выше которой начинается интенсивное комплексообразование, не зависит от концентрации донора в растворе. Это находится в соответствии с экспериментальными наблюдениями [6].

Добавочная энергия связи E_{ne} , обусловленная наличием эффекта соседних звеньев, является единственным параметром, определяющим форму зависимости среднего числа КПЗ на цепи от концентрации акцептора в растворе. На Рис. 34 представлены модельные зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ для различных значений этого параметра. Из графиков видно, что зависимости имеют пороговообразный характер: после того, как C_a превысит некоторое пороговое значение, начинается интенсивное комплексообразование. Чем

больше значение E_{ne} , тем более резким является порог. Различные кривые пересекаются в точке $C_a=C_{a, half}$, где закомплексована половина донорных сегментов.

Итак, хотя построенная модель эффекта соседних звеньев (3.10)-(3.12) имеет три параметра, только один из них определяет форму зависимости $\langle N \rangle(C_a)$, в то время как два других отвечают лишь за изменение масштаба по осям. Таким образом, формулу (3.12) в рассматриваемом приближении можно записать в виде

$$\langle N \rangle \approx L \cdot \gamma_{E_{ne}} \left(\frac{C_a}{C_{a, half}} \right), \quad (3.13)$$

где $\gamma_{E_{ne}} \left(\frac{C_a}{C_{a, half}} \right)$ - доля закомплексованных звеньев полимера, являющаяся функцией нормированной на $C_{a, half}$ концентрации акцептора, с единственным параметром E_{ne} . Если используется другой набор параметров, - E_0 , E_{ne} и L , - ситуация аналогична: только E_{ne} определяет форму кривой, L отвечает за масштабирование по оси «у», а E_0 (в комбинации с E_{ne}) отвечает за масштабирование по оси «х».

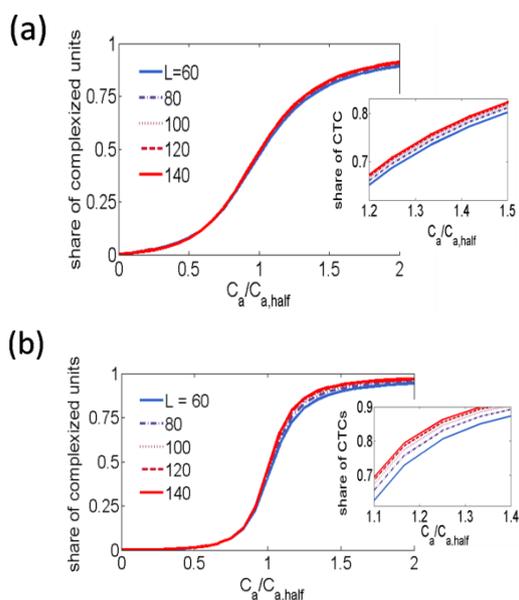


Рис. 33. Влияние L на зависимость $\langle N \rangle(C_a)$ для модели (3.10)-(3.12). а): $E_{ne}=3kT$, б): $E_{ne}=5kT$.

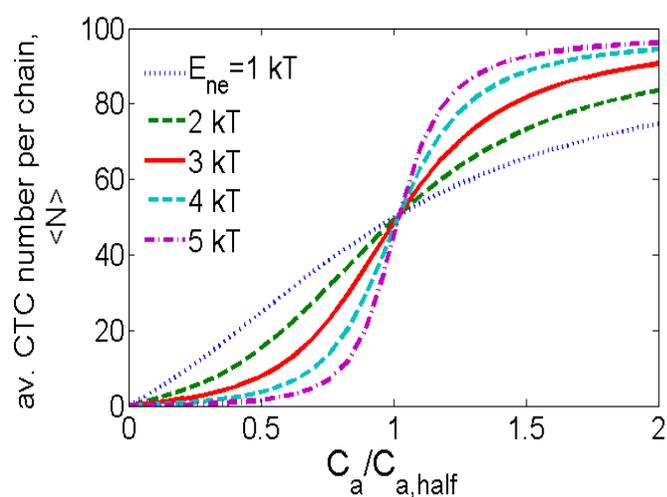


Рис. 34. Влияние E_{ne} на зависимость $\langle N \rangle(C_a)$ для модели (3.10)-(3.12)

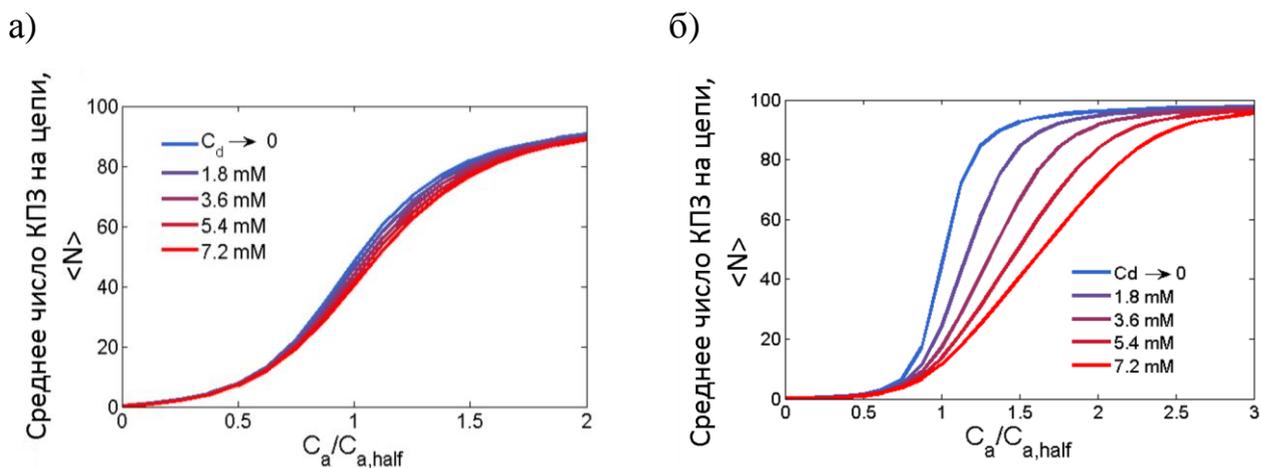


Рис. 35. Зависимости среднего числа КПЗ на цепи от концентрации акцептора в рамках обобщенной модели эффекта соседних звеньев при разных концентрациях донора. а) $E_{ne}=3$ кТ, б) $E_{ne} = 5$ кТ.

Обобщенная модель (3.10*)-(3.12), также имеет три параметра аппроксимации: E_0 , E_{ne} , и L . По сравнению с упрощенной моделью (3.10)-(3.12), она предсказывает более низкую концентрацию КПЗ при каждой концентрации акцептора. Действительно, часть молекул акцептора вовлекается в КПЗ, соответственно концентрация свободного акцептора становится ниже, чем исходная концентрация. При этом, относительное уменьшение концентрации акцептора и, следовательно, разница между кривыми $\langle N \rangle(C_a)$ для упрощенной модели и для общего случая тем существеннее, чем выше концентрация полимера. Соответственно, погрешность при использовании упрощенной модели возрастает с увеличением концентрации полимера (Рис. 35). Кроме того, различие между модельными кривыми для упрощенной и обобщенной модели тем существеннее, чем выше значение E_{ne} .

3.4 Численное моделирование

В целях проверки используемого статистического подхода, а также визуализации образования кластеров КПЗ на цепи, было проведено моделирование процесса комплексообразования методом Монте-Карло. Этот процесс представляет собой конкуренцию образования новых и распада

существующих КПЗ. Предположим, что скорость образования новых КПЗ на сегменте, k_f , не зависит от состояния соседних звеньев и пропорциональна числу молекул акцептора в объеме растворителя, приходящемуся на одну цепь. Напротив, скорость распада КПЗ k_d будем считать зависящей от состояния соседних сегментов. Параметры численного моделирования k_f и k_d находятся в следующем отношении к энергии образования изолированного КПЗ E_0 , введенной при построении аналитической модели:

$$\frac{k_f}{k_d} = C e^{\frac{E_0}{kT}} \quad (3.14)$$

где C – константа, описывающая изменение энтропии системы в результате формирования КПЗ. Это соотношение соответствует уравнению Аррениуса, широко применяемому в химической кинетике. Если оба соседних сегмента не закомплексованы, скорость распада КПЗ равна k_{d0} ; если закомплексовано одно из соседних звеньев, она равна $k_{d0} \cdot \exp(-E_{ne}/kT)$, т.к. энергия связи КПЗ возросла на E_{ne} из-за эффекта соседних звеньев; в случае же обоих закомплексованных соседних сегментов она составляет $k_{d0} \cdot \exp(-2E_{ne}/kT)$. Напомним, что под энергией связи некоторого КПЗ понимается разность энергий системы при наличии и в отсутствие данного КПЗ. При моделировании, C было подобрано таким образом, чтобы удовлетворять условию $k_{d0} \cdot \exp(E_{ne}) = k_f$ при $C_a = C_{a, half}$.

Было выполнено моделирование процесса образования КПЗ на цепи, содержащей $L=100$ сегментов. Начальное состояние цепи было выбрано свободным от комплексов. Шаг по времени dt был выбран много меньшим, чем время жизни изолированного КПЗ $\tau = 1/k_{d,0}$ ($dt \leq 0.05\tau$), а время моделирования было выбрано много большим этого значения ($t_{max} \geq 1000\tau$). Распределения вероятности обнаружить на цепи N КПЗ, w_N , получены из статистики по числу КПЗ на цепи в различные моменты времени. Из временной зависимости числа КПЗ на цепи было найдено, что среднее число КПЗ на цепи достигается за первые $1/10$ времени моделирования, а остальное время N флуктуирует вблизи этого значения. Кроме того, $t_{max}/10$ больше, чем

максимальное из характеристических времен системы $\tau_d = \exp(2E_{ne})/k_d$. Исходя из этого, данные за первую 1/10 времени моделирования были исключены, и рассматривалась статистика для оставшихся 9/10 t_{max} . Указанные распределения числа КПЗ на цепи для $E_{ne}=3$ кТ и различных значений $C_{a,half}$ представлены на Рис. 36. Видно, что распределения, полученные путем численного моделирования (сплошные кривые), близки к полученным аналитически (пунктир). Кроме того, из Рис. 37 видно, что численно рассчитанные зависимости $\langle N \rangle (C_a)$ (точки) хорошо описываются моделью (3.10)-(3.12) (пунктир).

Численное моделирование позволяет визуализировать процесс комплексообразования на цепи полимера. На Рис. 38 представлены результаты моделирования для $C_a = C_{a,half}$ и различных значений E_{ne} . На этом рисунке показана цепь в различные моменты времени (ось «у»). Видно, что КПЗ распределены по цепи не случайно, а образуют кластеры, что согласуется с данными ФЛ (Глава 2). Средний размер кластеров определяется E_{ne} : чем больше это значение, тем больше средняя длина кластера, и одновременно тем больше средняя длина незакомплексованного участка. Таким образом, чем более выражен эффект соседних звеньев (больше значение E_{ne}), тем более неоднородным является распределение кластеров

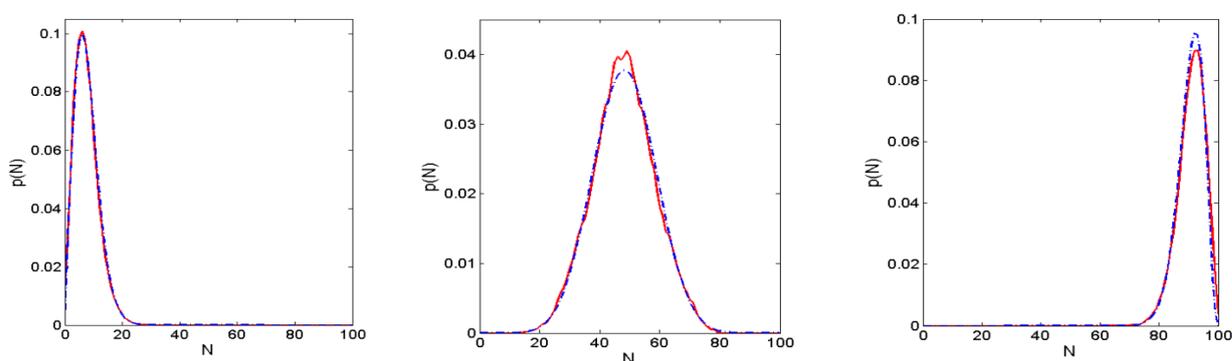


Рис. 36. Распределения вероятности для числа КПЗ на цепи. $E_{ne}=3$ кТ; $C_a=0.5 C_{a,half}$ (слева), $C_a=C_{a,half}$ (в центре), $C_a=2C_{a,half}$ (справа). Штрих-пунктирная линия – аналитическая модель, красная кривая – численное моделирование.

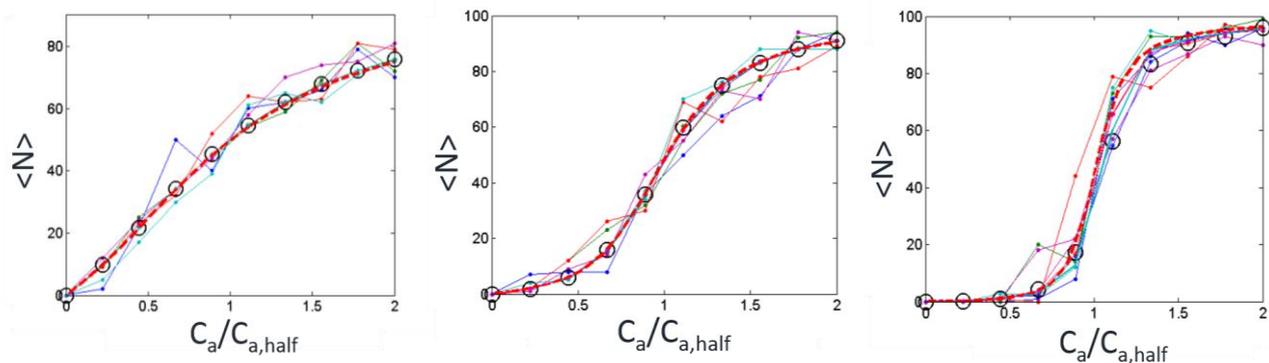


Рис. 37. Зависимость среднего числа КПЗ на цепи от $C_a/C_{a, \text{half}}$ для $E_{ne}=1 \text{ kT}$ (слева), $E_{ne}=3 \text{ kT}$ (в центре) и $E_{ne}=5 \text{ kT}$ (справа). Точки: моделирование методом Монте-Карло для конкретной реализации цепи. Круги: усредненные данные численного моделирования. Линии: аналитические кривые для модели (3.10)-(3.12).

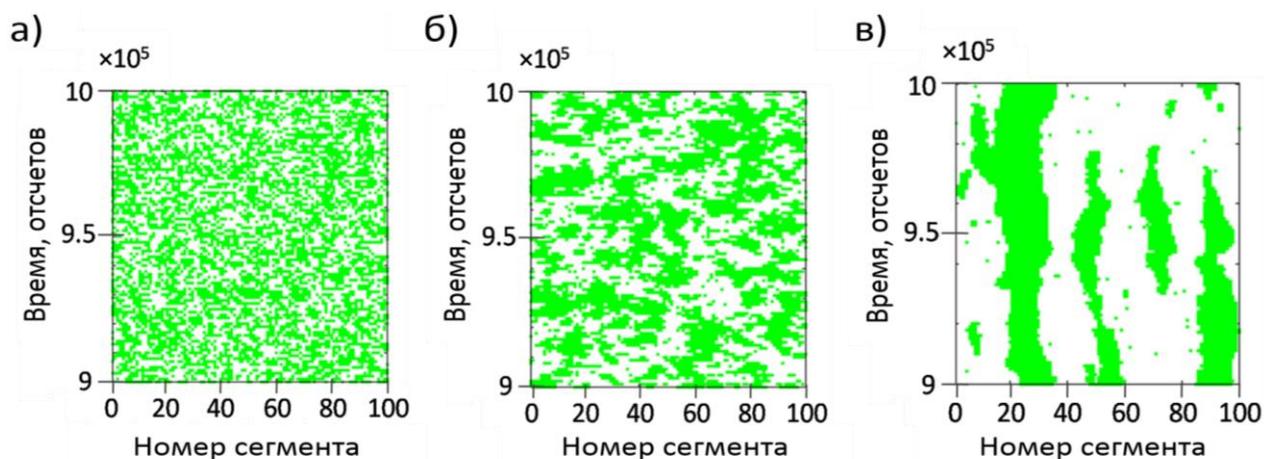


Рис. 38. Визуализация процесса комплексообразования для $E_{ne}=1 \text{ kT}$ (а), $E_{ne}=3 \text{ kT}$ (б), $E_{ne}=5 \text{ kT}$ (в). На рисунке представлено состояние цепи в различные моменты времени. Зеленым обозначены закомплексованные сегменты полимера, белым – незакомплексованные сегменты.

3.5 Анализ данных поглощения смесей МЕН-PPV:TNF

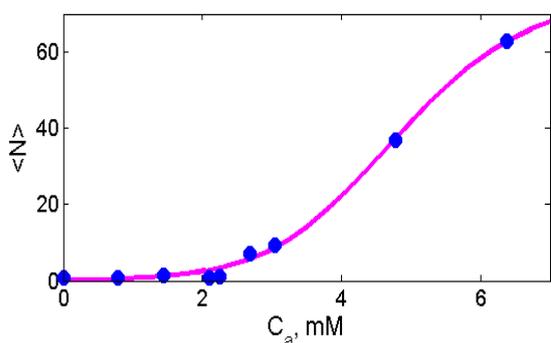


Рис. 39 Аппроксимация экспериментальных данных зависимости числа КПЗ на цепи в растворе смеси МЕН-PPV:TNF моделью (3.10*)-(3.12). Значения параметров аппроксимации: $L=80\pm 12$, $E_{ne}=(4.0\pm 0.6)$ кТ, $E_0=(3.3\pm 0.9)$ мМ

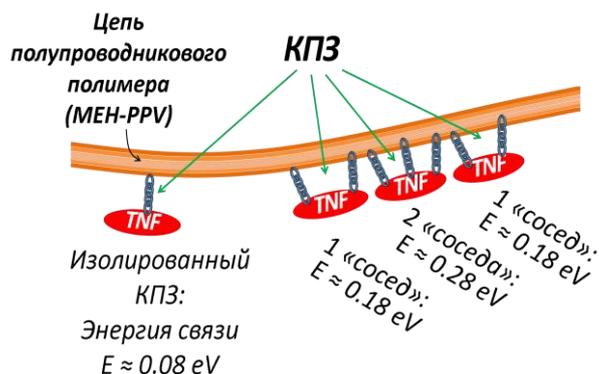


Рис. 40. Иллюстрация увеличения энергии связи за счет наличия эффекта соседних звеньев

Применим построенную модель для описания полученной в предыдущей главе зависимости концентрации КПЗ от концентрации акцептора в растворе смеси МЕН-PPV:TNF в хлорбензоле при комнатной температуре (Рис. 19). Из значений концентрации комплекса с помощью формулы (3.1) легко найти значения среднего числа КПЗ на цепи. Экспериментальная зависимость $\langle N \rangle(C_a)$ показана на Рис. 39 синими точками. При расчете $\langle N \rangle$ мы полагали $N_u = 300$, поскольку используемый образец МЕН-PPV обладал молекулярной массой, примерно в 300 раз превышавшей массу мономерного звена.

Для аппроксимации экспериментальной зависимости будем использовать обобщенную модель (3.10*)-(3.12), поскольку согласно экспериментальным условиям (см. Главу 2), уменьшением концентрации свободных молекул акцептора из-за вовлечения их в КПЗ нельзя пренебречь. Действительно, при максимальной используемой концентрации, в КПЗ вовлечено около 20% акцептора. Как упоминалось выше, модель (3.10*)-(3.12) имеет три параметра аппроксимации: L , E_0 и E_{ne} . Чтобы оценить c в (3.11), необходимое для расчета N_0 , мы сравнили объемы, занимаемые

молекулами акцептора (TNF) и растворителя (хлорбензола). Эти объемы могут быть рассчитаны из значений плотности:

$$v = \frac{\mu}{\rho N_A}, \quad (3.15)$$

где μ – молярная масса, ρ - плотность, а N_A – число Авогадро. Для расчета использовались значения плотности хлорбензола в жидком состоянии ($\rho=1.11$ г/см³) и TNF в твердом состоянии ($\rho=1.747$ г/см³). Было получено значение $c=1.7\pm 0.2$. Погрешность оценена исходя из предположения, что изменение плотности раствора в результате изменения молекулярной упаковки растворителя после добавления акцептора не превышает 10%.

Аппроксимация экспериментальной зависимости $\langle N \rangle (C_a)$ смеси МЕН-PPV:TNF обобщенным вариантом модели представлена на рисунке Рис. 39. Видно, что теоретическая кривая хорошо описывает данные эксперимента. Полученные значения параметров аппроксимации составляют $L=80\pm 12$, $E_0=(3.3 \pm 0.9)$ кТ и $E_{ne}=(4.0\pm 0.6)$ кТ. Значение L соответствует вовлечению 3-4 звеньев полимера в КПЗ, т.е. стехиометрии комплекса $n \approx 3-4$. Это согласуется с экспериментальными результатами, представленными в [6], где с помощью методов комбинационного рассеяния и спектроскопии поглощения было определено, что $2 \leq n \leq 10$. Оценка энергии связи изолированного комплекса $E_0 \approx 3.3$ кТ ≈ 0.08 эВ по порядку величины соответствует типичной энергии связи низкомолекулярных комплексов [150-151]. Интересно, что дополнительная энергия связи за счет эффекта соседних звеньев равна $E_{ne} \approx 4$ кТ ≈ 0.1 эВ, т.е. наличие КПЗ на соседнем сегменте *удваивает* энергию связи (Рис. 40). Присутствие КПЗ на обоих соседних сегментах *утраивает* энергию связи. Таким образом, при комплексообразовании в донорно-акцепторных смесях ПП эффект соседних звеньев может играть ключевую роль. Необходимо отметить, что абсолютные значения E_0 и, возможно, E_{ne} , зависят от растворителя и температуры. Кроме того, естественно ожидать, что эти величины зависят от полимера, акцептора и растворителя.

В рамках построенной модели пороговый характер комплексообразования легко объясним: пока концентрация акцептора мала, на цепях полимера образуются изолированные КПЗ с малой энергией связи. Увеличение концентрации акцептора приводит к увеличению числа КПЗ на цепи, и, соответственно, увеличивается доля комплексов, имеющих соседей, которые оказываются существенно более стабильными, что соответствует дальнейшему росту концентрации КПЗ.

Описанная в настоящей главе модель построена в приближении изолированных цепей и $N_a L \ll N_0$. Следовательно, она неприменима при высоких концентрациях донора и акцептора, а тем более в пленках. Более того, она не учитывает многообразия протекающих при образовании пленки процессов, взаимодействие которых и определяет ее морфологию. Однако, неоднократно наблюдалось, что морфология пленки во многом определяется свойствами раствора как для чистых полупроводниковых полимеров [152-153], так и для смесей ПП:акцептор [154]. Конформация цепи ПП в растворе может определять ее конформацию в пленке, которая имеет существенное влияние на фотофизику смеси [152,155-156]. В частности, происходящее в результате комплексообразования спрямление цепей ПП в растворе смеси МЕН-PPV:TNF [8] наследуется в пленке и может привести к улучшению ее структурного порядка и формированию областей кристалличности [9]. Похожая картина обусловленного комплексообразованием упорядочивания пленки наблюдалась и в смеси на основе ПП РЗНТ [10,119,155]. В связи с этим, мы предполагаем, что предсказываемые моделью и экспериментально наблюдаемые (см. Главу 2) кластеры КПЗ в растворе будут сохраняться при формировании пленки. Действительно, концентрация акцептора возрастает при испарении растворителя, вследствие чего формирование новых КПЗ преобладает над диссоциацией старых. Соответственно, разрушение уже образовавшихся кластеров КПЗ маловероятно. Межцепные взаимодействия могут привести к формированию трехмерных доменов закомплексованных полимерных цепей. Поскольку формирование КПЗ приводит к планаризации

цепи [8-9,119], возможно, именно эти гипотетические домены наблюдались в работе [9] в качестве областей упорядоченных закомплексованных цепей ПП. В этом случае, пленка может оказаться микроскопически структурированной, причем фотофизика закомплексованных и незакомплексованных областей пленки будет существенно различаться. Понимание природы эффекта соседних звеньев и оценка размера агрегатов (кластеров) КПЗ могут быть весьма полезны для улучшения характеристик устройств на основе донорно-акцепторных смесей ПП.

3.6 Основные результаты и выводы

В настоящей главе описано построение первой количественной модели, описывающей пороговый характер комплексообразования в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера. Предложена трехпараметрическая аналитическая модель, описывающая образование КПЗ между ПП и низкомолекулярным акцептором при наличии эффекта соседних звеньев. Модель базируется на основных положениях статистической физики. Параметрами модели являются максимальное число КПЗ на цепи L , энергия связи изолированного комплекса E_0 и добавка к энергии связи при наличии закомплексованного соседнего сегмента E_{ne} . Модель хорошо описывает данные поглощения смеси МЕН-PPV:TNF в хлорбензоле при комнатной температуре, давая разумные оценки стехиометрии, энергии связи (0.08 эВ) и добавки к энергии связи (0.1 эВ). Обнаружено, что в указанной смеси эффект соседних звеньев удваивает энергию связи КПЗ при наличии закомплексованного соседнего сегмента и утраивает энергию связи при наличии КПЗ на обоих соседних сегментах. Это приводит к формированию кластеров КПЗ на цепях, которые, как ожидается, сохраняются при переходе из раствора в пленку и влияют на ее морфологию. Таким образом, эффект соседних звеньев, по-видимому, играет ключевую роль в процессе формирования КПЗ в донорно-акцепторных смесях ПП.

ГЛАВА 4.

АНАЛИЗ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ПОЛИМЕР/АКЦЕПТОР

В двух предыдущих главах было показано, что гипотеза эффекта соседних звеньев согласуется с наблюдаемым неоднородным распределением КПЗ по цепи в смеси МЕН-PPV:TNF (Глава 2) и позволяет построить количественную модель, описывающую пороговый характер комплексообразования в этой смеси (Глава 3). В Главе 3 показано, что, согласно предложенной модели, в смеси МЕН-PPV:TNF эффект соседних звеньев играет ключевую роль, увеличивая энергию связи КПЗ до трех раз. Тем не менее, остается неизвестным, является ли этот эффект универсальным для донорно-акцепторных смесей ПП, а также какова его природа и какие физические факторы определяют степень его выраженности.

В настоящей главе проведен анализ данных спектроскопии поглощения растворов донорно-акцепторных смесей ПП, в которых формируется КПЗ. Сначала, рассмотрены спектры поглощения КПЗ в различных смесях. Затем, зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора проанализированы с помощью модели эффекта соседних звеньев, построенной в предыдущей главе. В качестве параметров аппроксимации, определены значения энергии связи изолированного КПЗ и добавки к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев. Исследована зависимость этих величин от электронного сродства акцептора, растворителя, концентрации полимера и молекулярного остова донора и акцептора. Каждый из этих факторов может оказывать влияние на выраженность эффекта соседних звеньев в зависимости от природы эффекта (см. ниже). На основании полученных данных, выдвинуты

предположения относительно микроскопического механизма возникновения эффекта соседних звеньев. Используемая в Главе 4 методика представлена схематически на Рис. 41. Основные результаты главы отражены в

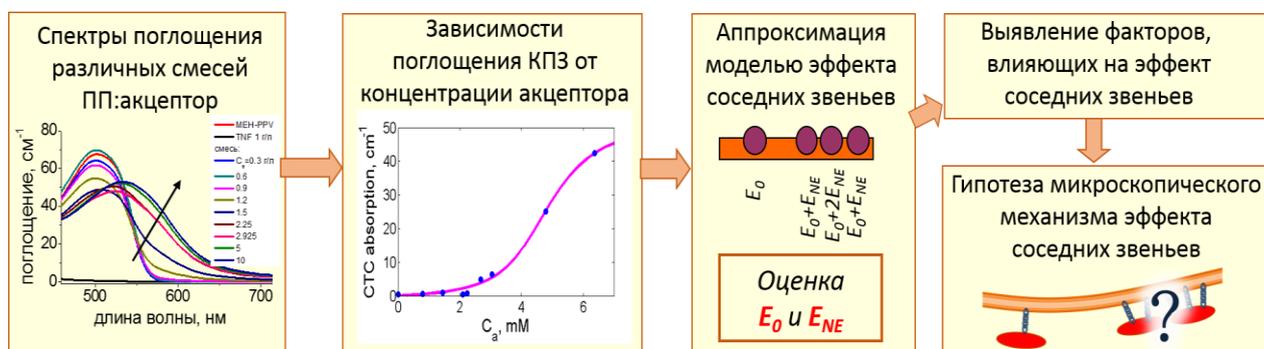


Рис. 41. Схема используемой в Главе 4 методики.

4.1 Возможные микроскопические механизмы эффекта соседних звеньев

Можно предложить несколько гипотез возникновения эффекта соседних звеньев в смеси ПП с низкомолекулярным акцептором.

Гипотеза сшивок (№ 1), предложенная в работе [6] и подробно описанная в Главе 1, предполагает формирование КПЗ как сшивки между цепями ПП. Рис. 42(1) иллюстрирует эффект соседних звеньев согласно указанной гипотезе. Формирование одной сшивки приводит к спрямлению цепей ПП [8], их сближению и образованию последующих сшивок-КПЗ. В этом случае, важную роль должны играть межцепные взаимодействия, поэтому на выраженность эффекта соседа должна влиять концентрация полимера.

Электростатическая гипотеза, № 2. Рис. 42(2) иллюстрирует электростатическую гипотезу эффекта соседних звеньев. При образовании КПЗ на некотором сопряженном сегменте ПП, электронная плотность на этом сегменте уменьшается (Рис. 42(2)). Поскольку длина сопряженного сегмента (5-7 звеньев [157]) больше длины сегмента, вовлеченного в КПЗ (3-4 звена, согласно Главе 3 и [6]), уменьшение электронной плотности происходит не только на мономерных звеньях, непосредственно вовлеченных

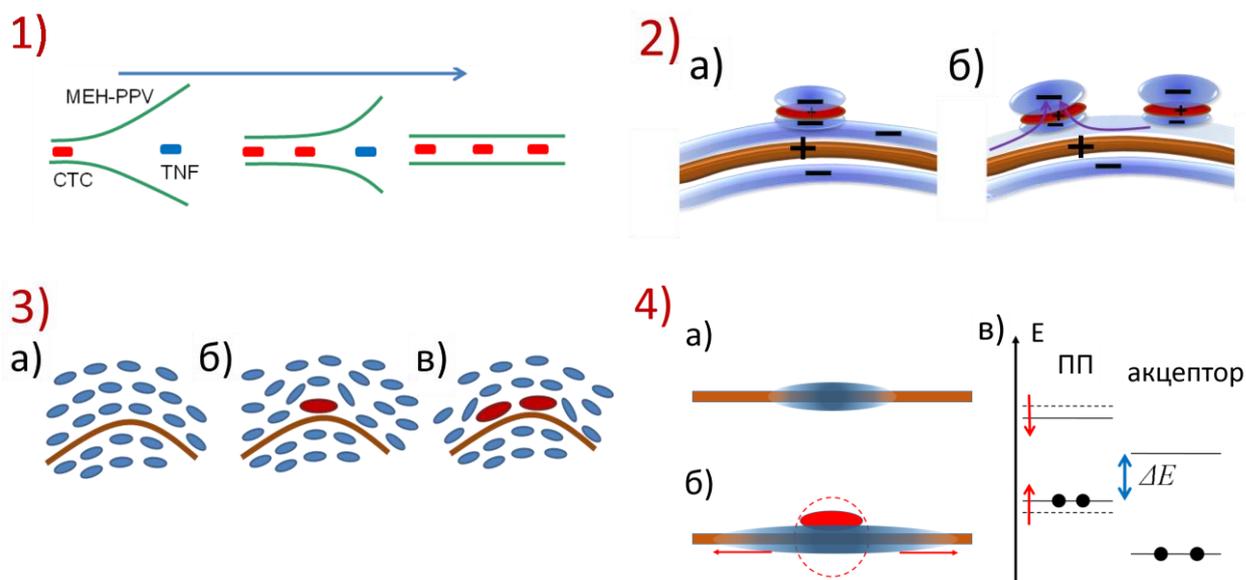


Рис. 42. Схематическое представление предложенных гипотез возникновения эффекта соседних звеньев при образовании КПЗ между ПП и низкомолекулярным акцептором.

1) Гипотеза сшивок. Зеленые линии – цепи полимера, прямоугольники – молекулы акцептора. Синяя стрелка указывает направления процесса комплексообразования.

2) Электростатическая гипотеза. Коричневым цветом обозначена цепь полимера, красным – молекулы акцептора. Синим цветом обозначены π -электронные облака полимера и акцептора. Знаками «+» и «-» показано распределение зарядов: а) при формировании изолированного КПЗ, б) при формировании двух КПЗ на соседних сегментах. Стрелкой показано уменьшение электронной плотности на полимере за счет перенесения ее на акцептор в результате формирования КПЗ

3) Гипотеза сольватации. Показано расположение молекул растворителя (синие овалы) вокруг: а) свободной цепи, б) цепи с изолированным КПЗ, в) двух КПЗ на соседних сегментах.

4) Гипотеза изменения энергии ВЗМО полимера. Синим цветом обозначен сопряженный сегмент в случае а) свободной цепи, б) цепи при наличии КПЗ. Рисунок в) иллюстрирует энергии ВЗМО и НВМО свободного сопряженного сегмента (пунктир) и сопряженного сегмента после образования КПЗ. Изменение энергии граничных орбиталей сопряженного сегмента в результате комплексообразования показано красными стрелками.

в КПЗ, а и на соседних с ними свободных звеньях. Согласно электростатической модели межмолекулярного π - π взаимодействия [158], энергия взаимодействия между двумя π -сопряженными системами (например, бензольными кольцами) увеличивается при уменьшении электронной плотности на одной из них, поскольку нескомпенсированный положительный заряд одной системы притягивается к электронным π -орбиталям другой. Соответственно, имеющие недостаток электронной плотности звенья вблизи существующего КПЗ будут легче образовывать

новый комплекс. Согласно модели Малликена [65], на степень переноса заряда с полимерной цепи на акцептор в результате комплексообразования влияют разность потенциала ионизации донора и электронного сродства акцептора, а также взаимное перекрывание орбиталей ВЗМО донора и НВМО акцептора. Последнее будет наибольшим, когда акцептор по своим размерам близок к размеру сопряженного сегмента ПП, а также обладает симметрией НВМО, схожей с симметрией ВЗМО донора. Соответственно, в рамках этой гипотезы эффект соседних звеньев при комплексообразовании определяется разностью потенциала ионизации донора и электронного сродства акцептора, а также типом молекулярного остова донора и акцептора.

Гипотеза сольватации, № 3. Энергия связи КПЗ в растворе E зависит от изменения энергии сольватации донора и акцептора в результате образования комплекса dE_s : $E = E_{da} - dE_s$, где E_{da} – энергия взаимодействия между донором и акцептором в вакууме. В результате образования КПЗ на некотором сегменте полимера молекулы растворителя перестраиваются и изменяют сольватную оболочку соседних сегментов (Рис. 42(3)). Это может привести к уменьшению энергии сольватации последних и увеличить полную энергию связи КПЗ с их участием. Другими словами, после образования КПЗ на некотором сегменте молекулы растворителя вблизи соседних сегментов могут так перестроиться, что молекулам акцептора будет легче их вытеснить. Таким образом, энергия связи КПЗ на соседнем с закомплексованным сегменте окажется выше. Поскольку строение сольватной оболочки зависит от молекул растворителя, эффект соседних звеньев также должен зависеть от растворителя в рамках этой гипотезы.

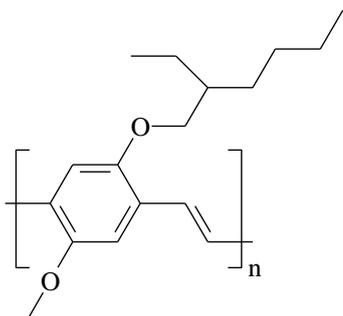
Гипотеза изменения энергии ВЗМО полимера, № 4 ([6]). Согласно работе [159], на некотором участке цепи ПП вблизи образовавшегося КПЗ происходит локальное увеличение торсионной жёсткости, вследствие чего длина сопряжения увеличивается (см. Рис. 42(4а,б)). Увеличение длины сопряжения повышает уровень ВЗМО сопряженного сегмента, содержащего

КПЗ. Таким образом, уменьшается разность энергий ВЗМО этого сегмента и НВМО акцептора, ΔE (см. Рис. 42(4в)), вследствие чего указанный сегмент будет более предпочтителен для образования нового КПЗ согласно модели Малликена [65]. Напомним, что длина сопряженного сегмента превышает длину вовлеченного в КПЗ сегмента, и на одном сопряженном сегменте возможно формирование двух или трех КПЗ. Таким образом, в рамках данной гипотезы причиной эффекта соседних звеньев является изменение жесткости цепи ПП. Изменение жесткости цепи может быть связано с изменением распределения по ней электронной плотности: например, известно, что хиноидная структура сопряженной цепи является более жесткой, чем ароматическая, и может иметь бóльшую длину сопряжения. Перераспределение электронной плотности по цепи после образования КПЗ во многом определяется перекрыванием ВЗМО полимера и НВМО акцептора. В связи с этим, мы предполагаем, что увеличение жесткости цепи и соответствующее изменение энергии ВЗМО полимера определяются формой и размером сопряженных молекулярных остовов донора и акцептора, которые и определяют эффект соседних звеньев в рамках данной гипотезы.

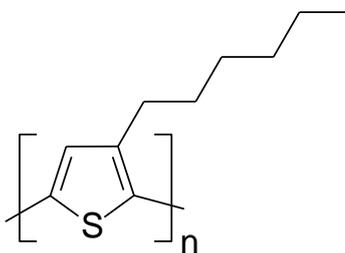
Для того, чтобы определить, какая из четырех представленных гипотез более всего соответствует экспериментальным данным, в настоящей работе исследована зависимость эффекта соседних звеньев от электронного сродства акцептора, растворителя, концентрации полимера, а также молекулярного остова донора и акцептора. Для исследования зависимости от электронного сродства акцептора, был взят ряд флуореновых акцепторов, различающихся функциональными группами. Для исследования зависимости от строения молекулярного остова донора и акцептора, использовались два акцептора с остовом, отличным от флуоренового: 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ) и 1,5-динитроантрохинон (DNAQ). Кроме того, в двух смесях МЕН-PPV был заменен на поли(3-гексилтиофен) (P3HT).

4.2 Экспериментальная методика

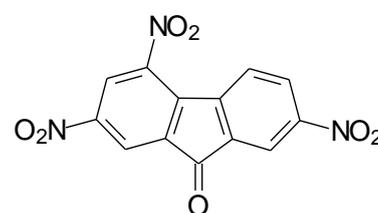
а) МЕН-PPV



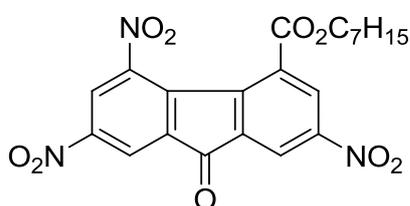
б) РЗНТ



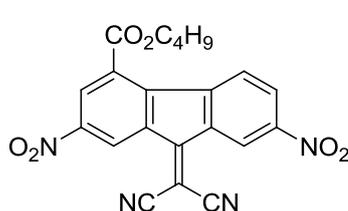
в) TNF



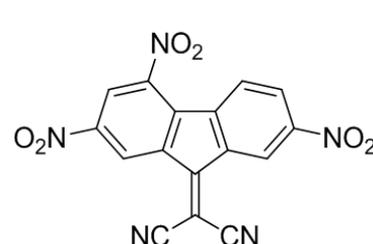
г) НептТFC



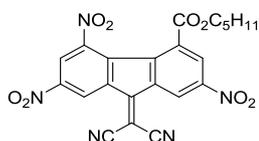
д) BuDDFC



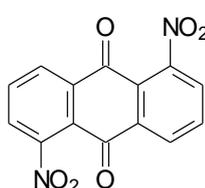
е) DTNF



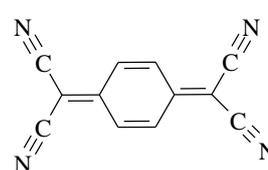
ж) AmDTFC



з) DNAQ



и) TCNQ



к) F4-TCNQ

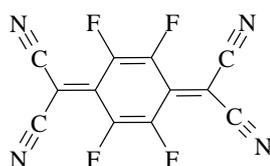


Рис. 43. Структура используемых доноров (а, б) и акцепторов (в-к)

Структурные формулы используемых веществ представлены на Рис. 43. В качестве доноров использовались два наиболее изученных полупроводниковых полимера: МЕН-PPV (Sigma-Aldrich, $M_w=86000$, $M_n=420000$, Рис. 43а) и РЗНТ (региорегулярный, #4002-EE Reike Metals, Рис. 43б). В качестве акцепторов использовался ряд производных флуорена (TNF, 43в).

Таблица 2. Электронное сродство используемых акцепторов [160].

Акцептор	Электронное сродство, эВ
TNF	3.96
HeptTFC	4.07
BuDDFC	4.25
AmDTFC	4.47
DTNF	4.42
TCNQ	4.5
F ₄ -TCNQ	5.3

HeptTFC, BuDDFC, DTNF, AmDTFC) с различным электронным сродством и растворимостью. Структурные формулы флуореновых акцепторов представлены на Рис. 43в-ж в порядке возрастания электронного сродства, значения которого приведены в Таблица 2. Флуореновые акцепторы были предоставлены проф. И.Ф. Перепичкой, Университет Бангора, Великобритания; значения электронного сродства флуореновых акцепторов также были определены проф. И.Ф. Перепичкой методом циклической вольтамперометрии [160]. Структурные формулы акцепторов с отличным от флуоренового молекулярным остовом: DNAQ (1,5-динитроантрахинон), TCNQ (7,7,8,8-тетрацианохинодиметан) и F₄-TCNQ (2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан), - представлены на Рис. 43и,к,л, соответственно. В качестве растворителя использовался хлорбензол, если не указано иное.

Приготовление растворов донорно-акцепторных смесей детально описано в экспериментальной методике Главы 2. Диапазон концентраций акцепторов в растворе подбирался для каждой смеси индивидуально с условием, чтобы пороговая концентрация, после которой начинается интенсивное комплексообразование, лежала в середине этого диапазона. Для флуореновых акцепторов (TNF, HeptTFC, BuDDFC, DTNF, AmDTFC), а

также F₄-TCNQ, эта концентрация была значительно меньше предела их растворимости. Однако, для смесей с TCNQ и DNAQ используемые концентрации приближались к пределу растворимости вследствие низкой растворимости этих акцепторов в хлорбензоле. Методика измерения спектров поглощения детально изложена в Главе 2. Измерения поглощения проводили в кювете толщиной 100 мкм (для смесей МЕН-PPV с акцепторами TNF, НептТFC, BuDDFC, AmDTFC и DNAQ, а также для смеси РЗНТ:F₄-TCNQ) или 1 см (для смесей МЕН-PPV с акцепторами DTNF и TCNQ, а также для смеси РЗНТ:TNF). Для построения зависимости поглощения КПЗ от концентрации использовались значения поглощения смеси на длине волны 635 нм (смеси МЕН-PPV с акцепторами TNF, НептТFC, BuDDFC, AmDTFC и DNAQ), 800 нм (смеси МЕН-PPV с акцепторами DTNF и TCNQ, а также РЗНТ:TNF) или 767 нм (смесь РЗНТ:F₄-TCNQ).

4.3 Спектры поглощения смесей

Спектры поглощения смесей МЕН-PPV и РЗНТ с различными акцепторами представлены на Рис. 44. Из использовавшихся смесей с флуореновыми акцепторами, на рисунке представлены только спектры смесей МЕН-PPV:TNF (а) и МЕН-PPV:AmDTFC (б), поскольку остальные смеси имеют очень похожий спектр поглощения. Во всех рассматриваемых смесях при добавлении акцептора возникает дополнительная широкая полоса поглощения за красной границей поглощения полимера (акцептор поглощает в УФ области). При этом, в смесях МЕН-PPV:TCNQ и РЗНТ:F₄-TCNQ наблюдается появление отдельного пика (пиков) поглощения (Рис. 44e,f).

Как было отмечено выше (Глава 1), появление новой полосы поглощения за длинноволновой границей поглощения донора и акцептора может свидетельствовать об образовании КПЗ между ними. В то же время, существует ряд других эффектов, которые могут приводить к похожему

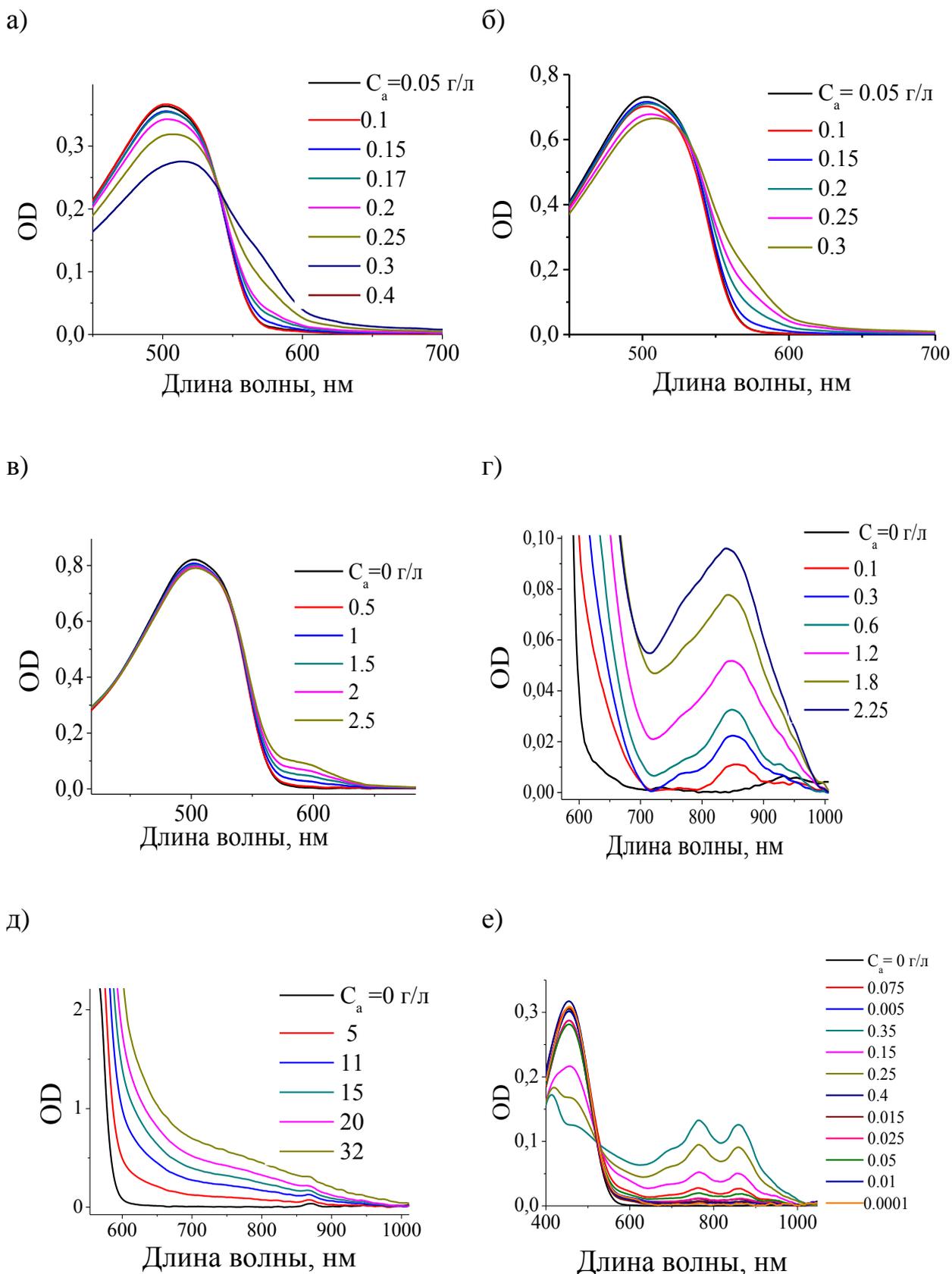


Рис. 44. Спектры поглощения различных донорно-акцепторных смесей. а) МЕН-PPV:TNF; б) МЕН-PPV:AmDTFC; в) МЕН-PPV:DNAQ; г) МЕН-PPV:TCNQ; д) РЗНТ:TNF, е) МЕН-PPV:F₄-TCNQ. Указаны концентрации акцептора C_a . Особенность на рис. (д) в диапазоне 850-900 нм связана с экспериментальным артефактом.

изменению спектра: образование агрегатов полимерных цепей [152,161], увеличение длины сопряжения, сольватохромизм [162]. Однако, для смесей МЕН-PPV:TNF и МЕН-PPV:DNAQ формирование КПЗ было подтверждено с помощью ряда экспериментальных методик, включающих ИК-спектроскопию [5], спектроскопию комбинационного рассеяния [8], фотоиндуцированное поглощение [5], фотоэлектрические измерения (спектр фототока) [5], электропоглощение [114]. Поскольку спектр поглощения исследуемых в настоящей работе смесей с флуореновыми акцепторами очень похож на спектр поглощения смеси МЕН-PPV:TNF (см. Рис. 44), мы приписываем появление поглощения в области прозрачности полимера именно формированию КПЗ в этих смесях. Поскольку в спектре поглощения МЕН-PPV:TCNQ появляется отдельная полоса, характерная для комплексообразования, мы считаем, что в этой смеси также формируется КПЗ, в соответствии с работой [63]. Различие формы спектра поглощения в смесях МЕН-PPV с флуореновыми акцепторами, DNAQ и TCNQ указывает на то, что в смесях имеет место именно формирование комплекса между донором и акцептором, а не изменение свойств полимерной цепи (агрегация, изменение длины сопряжения или сольватохромизм).

Следует более подробно остановиться на спектрах поглощения смесей МЕН-PPV с акцепторами флуоренового ряда. Согласно модели Малликена [65] и экспериментальным данным [63], положение максимума поглощения КПЗ должно определяться разностью потенциала ионизации донора I_D и электронного сродства E_A акцептора:

$$h\nu_{n.z.} = I_D - E_A - C, \quad (4.1)$$

где постоянная C учитывает кулоновское взаимодействие зарядов в ионной части волновой функции КПЗ, а также реорганизацию молекул в результате переноса заряда. Различие в электронном сродстве исследуемых акцепторов флуоренового ряда составляет 0.5 эВ (Таблица 2; таким образом, положение

максимума полосы поглощения КПЗ должно различаться примерно на 200 нм. Однако, как видно из Рис. 44, в эксперименте существенного сдвига максимума поглощения КПЗ не было обнаружено, и форма спектров схожа для различных флуореновых акцепторов. Это несоответствие может быть объяснено следующим образом. Согласно данным проведенного нами расчета методом теории функционала плотности (DFT) (пакет GAMESS [163], функционал B3LYP, базис 6-31g), акцепторы флуоренового ряда имеют несколько энергетических уровней вблизи НВМО, а полимер (в расчете представленный как олигомер с тремя звеньями, OPV3) – несколько уровней вблизи ВЗМО (см. Рис. 45). Благодаря этому, комплекс имеет несколько уровней вблизи ВЗМО и НВМО. Между этими уровнями возможны переходы, которым соответствуют энергии выше энергии перехода между ВЗМО и НВМО (соответственно, эти переходы имеют более короткую длину волны). По-видимому, именно эти переходы являются более интенсивными и определяют вид наблюдаемого спектра поглощения, в то время как соответствующий длинноволновой границе поглощения переход ВЗМО - НВМО имеет гораздо более малую интенсивность и слабо виден на их фоне. Действительно, между длинноволновой границей спектра поглощения смеси и электронным сродством акцептора существует некоторая корреляция: чем больше электронное сродство акцептора, тем больше длина волны края поглощения смеси, хотя сдвиг края поглощения существенно меньше разности в сродстве электрона (см. Рис. 46).

Спектры поглощения смесей P3HT:TNF и P3HT:F₄-TCNQ представлены на Рис. 44е,ж, соответственно. В то время как при добавлении TNF в раствор МЕН-PPV наблюдается интенсивное комплексообразование, в смеси P3HT:TNF комплексообразование выражено очень слабо и проявляется в появлении слабого поглощения в красной и ИК области.

Среди всех смесей следует особо отметить смесь P3HT:F₄-TCNQ. В отличие от вышперечисленных смесей, добавление акцептора здесь приводит к появлению в спектре поглощения не только широкого крыла или

полосы, а еще и изолированных пиков. В работе [10] эти пики были приписаны аниону $F_4\text{-TCNQ}^-$, а широкая полоса - поляронному поглощению $PЗНТ^+$ [10], что позволяет утверждать, что основное состояние КПЗ в данной смеси – не нейтральное, а ионное, т.е. степень переноса заряда составляет величину ~ 1 . Более того, данные спектроскопии электрон-парамагнитного резонанса свидетельствуют о том, что степень переноса заряда в указанной смеси может быть близка к единице [164]. Соответственно, в смеси $PЗНТ:F_4\text{-TCNQ}$ формируется сильный (ионный) КПЗ, что обусловлено высоким электронным сродством $F_4\text{-TCNQ}$ (~ 5.24 эВ), которое оказывается выше потенциала ионизации $PЗНТ$ ($\sim 5.0\text{-}5.2$ эВ). В то же время, отсутствие в спектрах поглощения остальных исследуемых смесей пиков, соответствующих ионам акцептора, позволяет утверждать о формировании в них слабого КПЗ малликеновского типа с малой степенью переноса заряда (например, для смеси $МЕН\text{-}PPV:TNF$ степень переноса заряда составила $0.2e^-$ [8]). Формирование слабого КПЗ в этих смесях обусловлено относительно небольшими значениями электронного сродства (<4.6 эВ) по сравнению с потенциалом ионизации $МЕН\text{-}PPV$ (5.2 эВ).

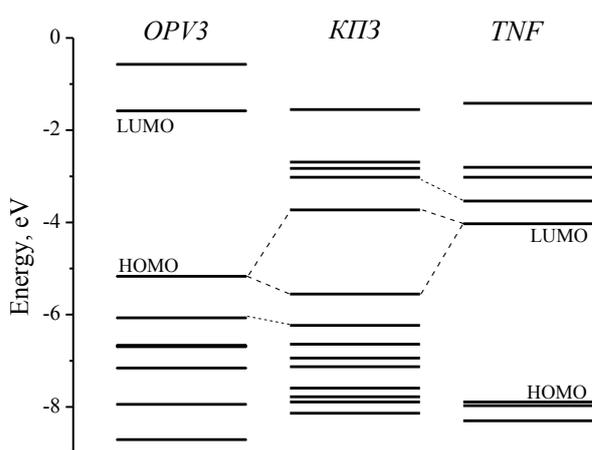


Рис. 45. Молекулярные орбитали КПЗ $OPV3:TNF$ и составляющих его молекул, рассчитанные методом DFT.

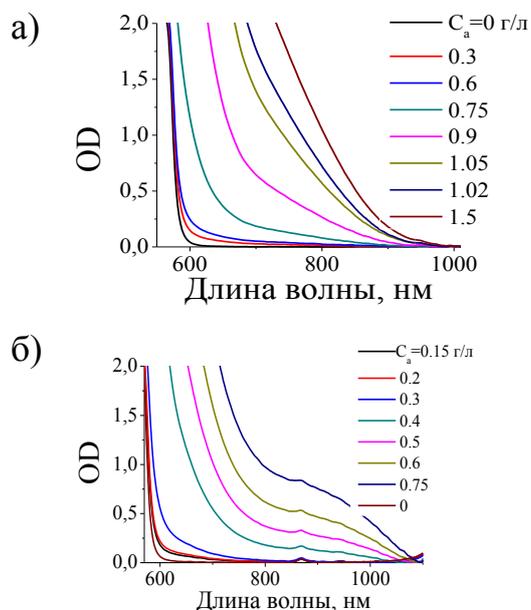


Рис. 46. Край поглощения КПЗ $МЕН\text{-}PPV$ с TNF , сродство к электрону 3.95 эВ (а) и $DTNF$, сродство к электрону ~ 4.4 эВ (б)

4.4 Анализ зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора в рамках модели эффекта соседних звеньев

Перейдем теперь к анализу зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора в исследуемых донорно-акцепторных смесях на основе ПП в рамках построенной в Главе 3 модели эффекта соседних звеньев. Такой анализ должен помочь выявить физические факторы, влияющие на выраженность эффекта соседних звеньев при комплексообразовании в смесях ПП:акцептор, что, в свою очередь, позволит предложить гипотезу микроскопического механизма, обуславливающего эффект соседних звеньев. Однако, прежде чем применить модель, нам придется ее несколько модифицировать.

Модификация модели эффекта соседних звеньев для описания зависимости поглощения от концентрации акцептора

Напомним, что предложенная в Главе 3 модель комплексообразования в смесях ПП позволяет путем аппроксимации зависимости концентрации КПЗ $C_{КПЗ}$ (или среднего числа КПЗ на одной цепи $\langle N \rangle$) от концентрации акцептора C_a определить энергетические характеристики комплексообразования – энергию связи изолированного КПЗ E_0 и добавку к энергии связи при наличии КПЗ на соседнем сегменте $E_{не}$. Для того, чтобы воспользоваться указанной моделью, нам следует рассчитать зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора из данных поглощения:

$$C_{стс} = \frac{\alpha}{\varepsilon}, \quad (4.2)$$

где α - коэффициент поглощения КПЗ на некоторой длине волны, ε – коэффициент молярной экстинкции комплекса на этой длине волны.

Однако, коэффициент молярной экстинкции КПЗ в исследуемых смесях (кроме МЕН-PPV:TNF) неизвестен. Традиционные методы определения коэффициента экстинкции (например, метод Беннеши-Гильдебрандта [124] и

его аналоги) неприменимы, поскольку зависимость поглощения КПЗ от концентрации акцептора $\alpha(C_a)$ отличается от стандартной зависимости, описываемой константой ассоциации. С другой стороны, метод, предложенный в работе [6] для случая пороговой зависимости $\alpha(C_a)$, также неприменим. Этот метод предполагает, что отношение коэффициентов молярной экстинкции КПЗ и полимера одинаково в растворе и в пленке. Однако, для большинства исследуемых смесей спектр поглощения пленки претерпевает сдвиг в длинноволновую область при увеличении концентрации акцептора; кроме того, ширина спектра изменяется. Соответственно, для использования указанного приближения нельзя брать значения поглощения на фиксированных длинах волн, но необходимо выделить спектры полимера и КПЗ из спектра смеси, что является непростой задачей и выходит за рамки данного исследования. В связи с этим, мы будем считать коэффициент молярной экстинкции КПЗ дополнительным параметром аппроксимации в модели комплексообразования, предложенной в Главе 3, и несколько переформулируем модель для описания коэффициента поглощения смеси α вместо среднего числа КПЗ на цепи $\langle N \rangle$. Поскольку указанные величины пропорциональны друг другу:

$$\alpha = \frac{C_a \cdot \varepsilon}{N_u} \cdot \langle N \rangle, \quad (4.3)$$

для описания $\alpha(C_a)$ выражение для $\langle N \rangle$ (3.12) достаточно умножить на $\frac{C_a \cdot \varepsilon}{N_u}$.

Формально, при переходе от анализа зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ к анализу зависимости $\alpha(C_a)$, число параметров аппроксимации увеличивается, поскольку добавляется неизвестный коэффициент ε . Однако, в упрощенном варианте модели (3.10)-(3.12), $\langle N \rangle$ с хорошей точностью пропорционально числу сегментов цепи L (см. Главу 3) и описывается выражением (см. (3.13) и 3.8)

$$\langle N \rangle \approx L \cdot \gamma_{E_{ne}, E_0}(C_a), \quad (4.4)$$

где γ_{E_{ne}, E_0} – функция концентрации акцептора с двумя параметрами: E_{ne} и E_0 .

Следовательно, поглощение будет описываться выражением

$$\alpha \approx \frac{C_d}{N_u} \cdot (\varepsilon \cdot L) \cdot \gamma_{E_{ne}, E_0}(C_a). \quad (4.5)$$

Это выражение имеет только три параметра аппроксимации: E_0 , E_{ne} и $\varepsilon \cdot L$. Таким образом, при использовании упрощенного варианта модели, переход от описания $\langle N \rangle$ к описанию α не приводит к увеличению числа параметров аппроксимации. Напротив, в случае использования обобщенного варианта модели, $\langle N \rangle$ зависит от L сложным образом, но по-прежнему пропорционально ε . Поэтому, выражение для $\alpha(C_a)$ в рамках обобщенного варианта модели имеет четыре параметра аппроксимации, поскольку ε и L входя в него не в виде произведения, а по отдельности. Нами было обнаружено, что увеличение числа параметров аппроксимации приводит к существенному увеличению погрешности их определения. В связи с этим, мы будем пользоваться упрощенным вариантом модели эффекта соседних звеньев (3.10)-(3.12) для анализа экспериментальных зависимостей $\alpha(C_a)$.

В рамках предложенных в начале главы гипотез, на эффект соседних звеньев могут влиять разность потенциала ионизации донора и электронного сродства акцептора, тип растворителя, концентрация полимера и тип молекулярной структуры донора и акцептора. Рассмотрим влияние каждого из этих факторов на значения E_0 и E_{ne} .

Роль электронного сродства акцептора: смеси МЕН-PPV с акцепторами флуоренового типа

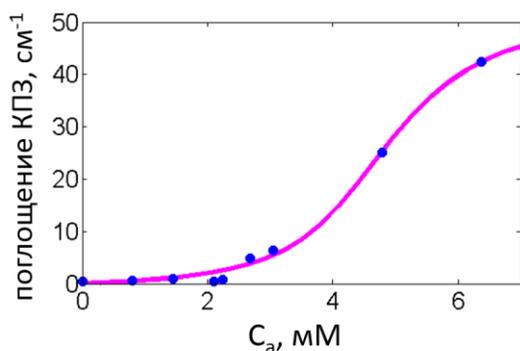
На Рис. 47 представлены экспериментальные зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора для донорно-акцепторных смесей МЕН-PPV с различными акцепторами флуоренового типа: TNF, HepTTFc, BuDDFC, AmDTFC, DTNF (синие точки). Данные поглощения представлены для длины волны 630 нм (смеси МЕН-PPV с TNF, HepTTFc, BuDDFC, AmDTFC) и 800 нм (смесь МЕН-PPV:DTNF). Из рисунка видно, что экспериментальные зависимости $\alpha(C_a)$ для смесей МЕН-PPV с различными флуореновыми

акцепторами имеют пороговый характер (перегиб) и схожую форму. Таким образом, пороговый характер комплексообразования не является исключительным свойством смеси МЕН-PPV:TNF. Поскольку в рамках модели эффекта соседних звеньев форма зависимости $\alpha(C_a)$ определяется добавкой к энергии связи E_{ne} , естественно предположить, что эффект соседних звеньев выражен в этих смесях в одинаковой степени. В то же время, пороговая концентрация акцептора (а значит и концентрация, при которой закомплексована половина звеньев цепи, $C_{a, half}$), различается в 50 раз (10 мМ для BuDDFC и 0.2 мМ для AmDTFC) для смесей с разными акцепторами. Следовательно, согласно формуле (3.9), выражающей связь между параметрами модели и $C_{a, half}$, следует ожидать, что энергия связи изолированного КПЗ существенно различается в этих смесях.

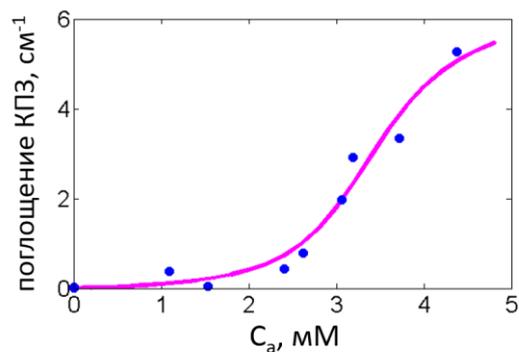
Результаты аппроксимации упрощенным вариантом модели данных поглощения смесей МЕН-PPV с флуореновыми акцепторами представлены на Рис. 47 сплошными линиями. Видно, что модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Полученные из аппроксимации значения энергии связи изолированного КПЗ ($E_0 \sim 2-6 \text{ кТ} \approx 0.05-0.15 \text{ эВ}$, см. ниже) по порядку величины совпадают со значениями энергии связи низкомолекулярных КПЗ [76]. Интересно, что значения добавки к энергии связи ($E_{ne} \sim 3.5 \text{ кТ} \approx 0.1 \text{ эВ}$, см. ниже) в смесях МЕН-PPV с флуореновыми акцепторами оказались сопоставимы со значениями E_0 , что свидетельствует о важной роли эффекта соседних звеньев в комплексообразовании в указанных смесях, что согласуется с выводами Главы 3.

На Рис. 48 представлены значения параметра аппроксимации E_0 для смесей МЕН-PPV с флуореновыми акцепторами в зависимости от электронного сродства акцептора. Как было отмечено выше, E_0 связано со значением пороговой концентрации акцептора: чем выше E_0 , тем ниже пороговая концентрация. Наблюдаемое различие пороговых концентраций в

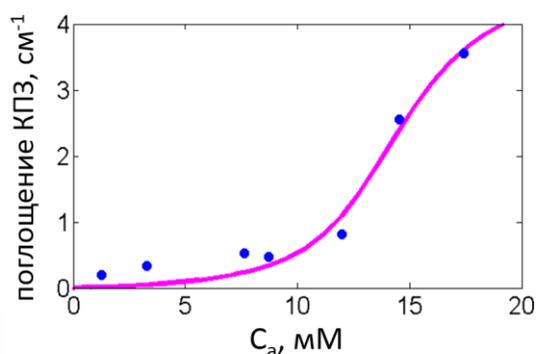
а) МЕН-PPV:TNF



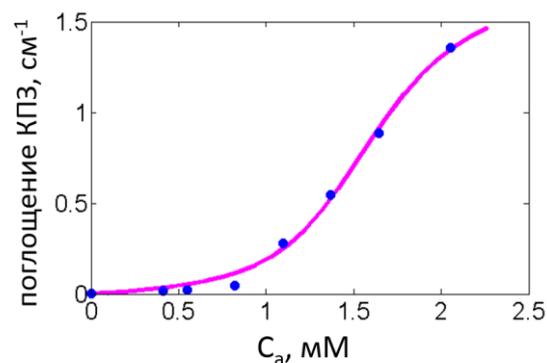
б) МЕН-PPV:HeptTFC



в) МЕН-PPV:BuDDFC



г) МЕН-PPV:DTNF



д) МЕН-PPV:AmDTFC

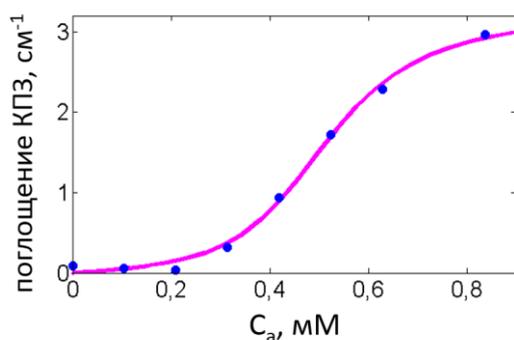


Рис. 47. Зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора $\alpha(C_a)$ для смесей МЕН-PPV с акцепторами флуоренового типа. Точки: экспериментальные данные, линия – аппроксимация с помощью построенной в Главе 3 модели (упрощенный вариант, (3.10)-(3.12)).

50 раз, согласно результатам аппроксимации, соответствует изменению E_0 в 3 раза. Таким образом, энергия связи изолированного КПЗ существенно различается в рассматриваемых смесях. Однако, ожидалось, что E_0 будет возрастать с увеличением электронного сродства. Действительно, уменьшение электронного сродства акцептора ведет к уменьшению разницы энергий ВЗМО донора и НВМО акцептора, что, согласно модели Малликена

[65], увеличивает энергию связи. В ряду акцепторов, содержащих дицианометиленовую группу (BuDDFC, DTNF, AmDTFC) указанная зависимость в самом деле выполняется. Однако, несмотря на малое электронное сродство акцепторов с карбонильной группой (HepTFC и TNF), они обнаруживают достаточно высокое значение E_0 . Это можно объяснить тем, что, помимо разности потенциала ионизации и электронного сродства акцептора, в модели Малликена энергия связи КПЗ зависит от перекрытия нейтральной и ионной составляющих волновой функции КПЗ H_{12} , что в одноэлектронном приближении соответствует перекрытию ВЗМО донора и НВМО акцептора. Естественно предположить, что при образовании КПЗ молекула акцептора ориентируется так, что флуореновый остов оказывается параллелен цепи полимера — таким образом достигается наибольшее значение H_{12} . В случае акцепторов с дицианометиленовой группой, значительная доля электронной плотности НВМО акцептора смещена с флуоренового остова на эту группу. Поскольку «ширина» молекулы акцептора (т.е. размер молекулы в направлении, перпендикулярном длинной оси флуоренового ядра в его плоскости) больше, чем ширина сопряженной системы полимера, особенно в случае акцептора, содержащего дицианометиленовую группу, последняя может значительно меньше перекрываться с ВЗМО полимера, приводя к уменьшению H_{12} . Отметим, что из двух акцепторов с карбонильной группой (HepTFC и TNF), акцептор HepTFC с более высоким сродством к электрону обнаруживает меньшую энергию связи E_0 в КПЗ с МЕН-PPV, что, по-видимому, связано с более высокой растворимостью HepTFC. Действительно, как было сказано в начале главы, увеличение растворимости донора и/или акцептора (увеличение энергии сольватации) уменьшает полную энергию КПЗ.

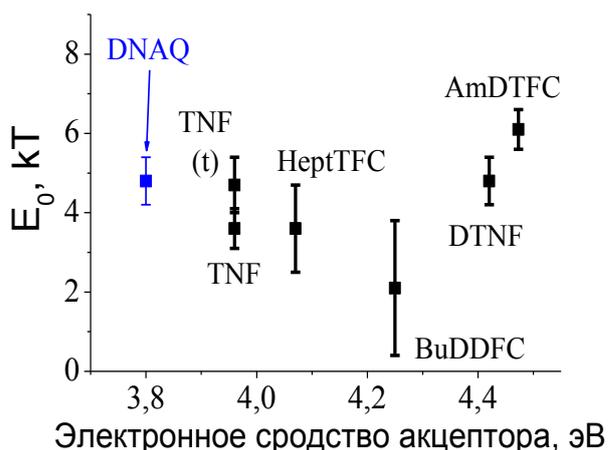


Рис. 48. Энергии связи изолированного КПЗ в различных смесях, полученные из аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha(C_a)$ упрощенной моделью эффекта соседних звеньев (3.10)-(3.12).

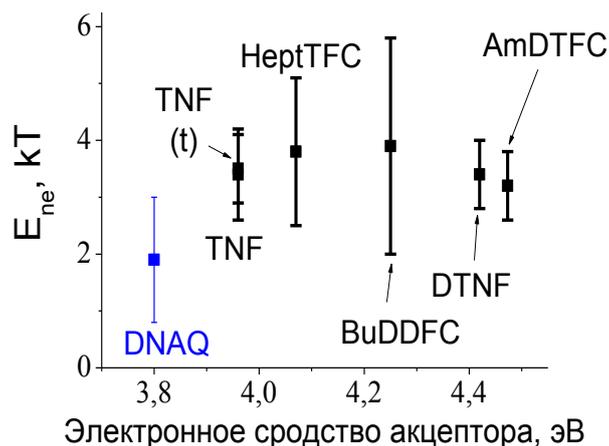


Рис. 49. Добавка к энергии связи КПЗ при наличии комплекса на соседнем сегменте. Значения получены из аппроксимации экспериментальных зависимостей $\alpha(C_a)$ упрощенной моделью (3.10)-(3.12).

На Рис. 49 представлены зависимости добавочной энергии связи за счет эффекта соседних звеньев, E_{ne} , от электронного сродства акцептора. Из рисунка видно, что значения E_{ne} совпадают в пределах погрешности для различных смесей МЕН-PPV:флуореновый акцептор. Таким образом, в рамках ряда флуореновых акцепторов, электронное сродство акцептора в исследованных пределах не оказывает существенного влияния на эффект соседних звеньев. Поскольку электронное сродство акцептора определяет степень переноса заряда в КПЗ, мы можем сделать вывод о том, что степень переноса заряда не оказывает на эффект соседних звеньев существенного влияния.

Влияние растворителя

Как было отмечено выше, формирование КПЗ в растворе связано не только со взаимодействием между молекулами донора и акцептора, но и со взаимодействием донора и акцептора с растворителем. Следовательно, растворимость донора и акцептора, а также качество растворителя, должны оказывать влияние на энергию связи изолированного КПЗ (E_0). В то же

время, наличие или отсутствие влияния растворителя на добавку к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев (E_{ne}) может помочь в определении природы исследуемого эффекта. Действительно, из предложенных в начале главы гипотез микроскопического механизма эффекта соседних звеньев, только в двух из них растворитель должен оказывать существенное влияние на E_{ne} : в случае, если эффект обусловлен изменением структуры растворителя вследствие образования КПЗ (гипотеза сольватации, № 3), и в случае межцепной природы эффекта соседних звеньев (гипотеза сшивок, № 1). Действительно, в рамках последней гипотезы растворитель влияет на взаимодействие между донорными сегментами: чем более «плохим» он является по отношению к полимеру, тем больше взаимодействие между сегментами, и тем больше вероятность образования межцепных агрегатов. Действительно, размер клубка и, соответственно, среднее расстояние между сегментами уменьшаются при ухудшении качества растворителя. Поэтому, в рамках гипотезы сшивок эффект соседа сильнее в плохом растворителе.

Для того, чтобы исследовать влияние растворителя на эффект соседних звеньев, было проведено измерение поглощения серии смесей МЕН-PPV:TNF в толуоле, а затем результаты были сопоставлены с результатами измерений в хлорбензоле. Концентрация полимера поддерживалась постоянной и равной 1 г/л. Хлорбензол является более хорошим растворителем для цепи МЕН-PPV, чем толуол. Данные поглощения смеси МЕН-PPV:TNF в толуоле представлены на Рис. 50. Можно заметить, что форма зависимости $\alpha_{СТС}(C_a)$ очень похожа на зависимость в хлорбензоле (Рис. 50б), в то время как пороговая концентрация акцептора значительно меньше (Рис. 50а). Аппроксимация моделью эффекта соседних звеньев (упрощенный вариант) дает значения параметров $E_0 = 4.7 \pm 0.7$ кТ и $E_{ne} = 3.4 \pm 0.8$ кТ. В хлорбензоле, аппроксимация упрощенным вариантом модели дает $E_0 = 3.6 \pm 0.5$ кТ и $E_{ne} = 3.5 \pm 0.6$ кТ (см. выше). Как и следовало ожидать, в более плохом растворителе (толуоле) энергия связи одиночного КПЗ больше, поскольку энергия взаимодействия полимера и акцептора по отношению к

энергии взаимодействия полимера с растворителем в этом случае выше. В то же время, добавочная энергия связи КПЗ за счет эффекта соседних звеньев, E_{ne} , оказывается не зависящей от качества растворителя. Это приводит к заключению о том, что эффект соседних звеньев не связан с изменением структуры растворителя и межцепным взаимодействием.

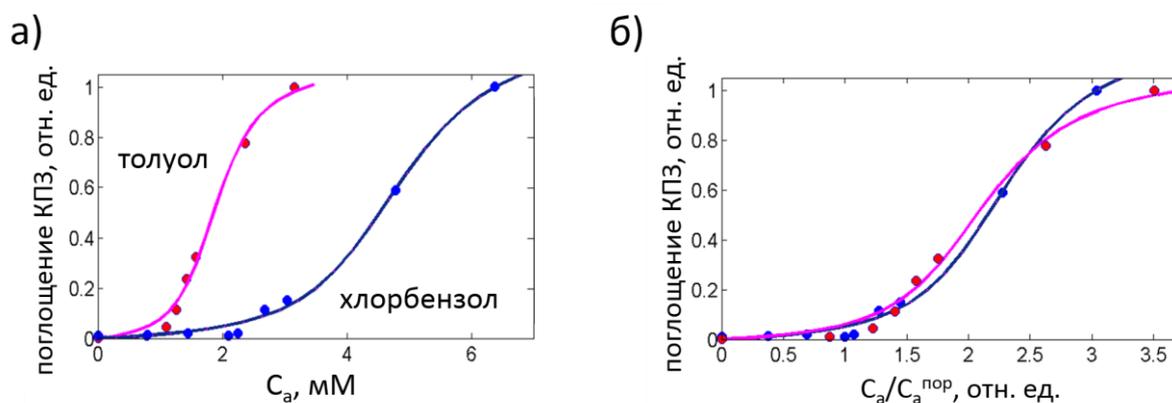


Рис. 50. а) Зависимость поглощения раствора смеси МЕН-PPV:TNF от концентрации акцептора в толуоле (красные точки, малиновая кривая) и в хлорбензоле (синие точки, синяя кривая). б) Эти же данные в зависимости от концентрации акцептора, нормированной на пороговую концентрацию.

Влияние концентрации полимера

В начале Главы 2 были приведены экспериментальные зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ для двух серий донорно-акцепторных смесей МЕН-PPV:TNF, концентрация донора (звеньев полимера) в которых различалась в 200 раз (см. Рис. 29). Концентрация донора в первой смеси, 0.01 г/л, соответствовала разбавленному режиму, где цепи удалены друг от друга, и взаимодействие между различными макромолекулами ПП маловероятно. Концентрация донора 2 г/л соответствовала полуразбавленному режиму, когда полимерные клубки перекрываются. Было обнаружено, что зависимости среднего числа КПЗ на цепи полимера $\langle N \rangle(C_a)$ для смесей с существенно различающейся концентрацией донора практически совпадают (см. Рис. 29). Соответственно, аппроксимация моделью эффекта соседних звеньев также дает очень близкие значения параметров: при малой концентрации донора, $E_0 = 3.6 \pm 0.8$ кТ и $E_{ne} = 3.3 \pm 0.8$ кТ, а при большой $E_0 = 3.6 \pm 0.5$ кТ и $E_{ne} = 3.5 \pm 0.6$ кТ.

Поскольку вид зависимости $\langle N \rangle(C_a)$ и значение E_{ne} не зависят от концентрации донора в столь широком диапазоне, естественно предположить, что эффект соседних звеньев имеет внутри(макро)молекулярную природу, а не является следствием межмакромолекулярных взаимодействий.

Влияние типа молекулярной структуры донора и акцептора

По результатам исследований смесей сопряженного полимера МЕН-PPV с акцепторами флуоренового ряда, можно сделать вывод, что эффект соседних звеньев не зависит ни от электронного сродства акцептора, ни от растворителя, ни от концентрации донора. Возникает естественный вопрос: будет ли наблюдаться эффект соседних звеньев (пороговый характер комплексообразования) в донорно-акцепторных смесях МЕН-PPV с акцепторами, обладающими отличным от флуоренового молекулярным остовом, а также в донорно-акцепторных смесях на основе других ПП, и будет ли он выражен в той же степени? Иными словами, следует выяснить, зависит ли эффект соседних звеньев от типа молекулярного остова акцептора и донора.

Чтобы оценить влияние молекулярного остова акцептора, были исследованы зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора в смесях МЕН-PPV с DNAQ и TCNQ. Эти акцепторы имеют отличный от флуореновых молекулярный остов (см. Рис. 51). Чтобы оценить влияние молекулярного остова донора, были исследованы две смеси, в которых

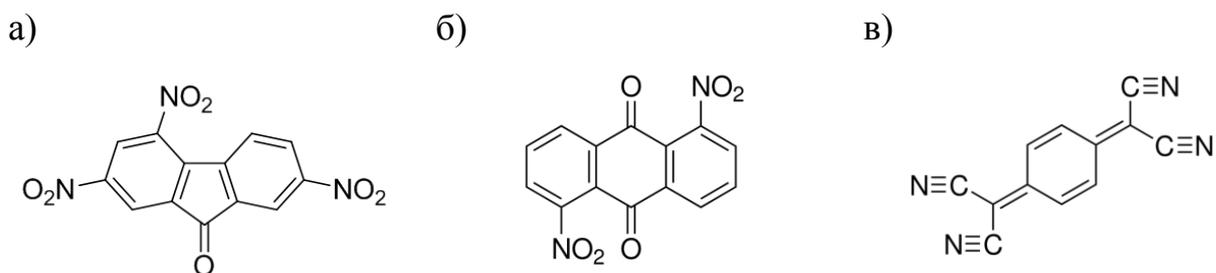


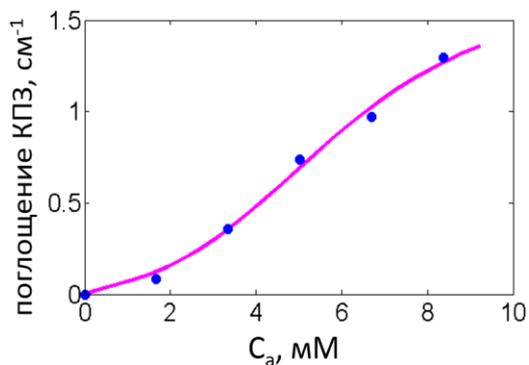
Рис. 51. Молекулярная структура TNF (а), DNAQ (б) и TCNQ (в)

донором являлся не МЕН-PPV, а другой модельный ПП – региорегулярный РЗНТ.

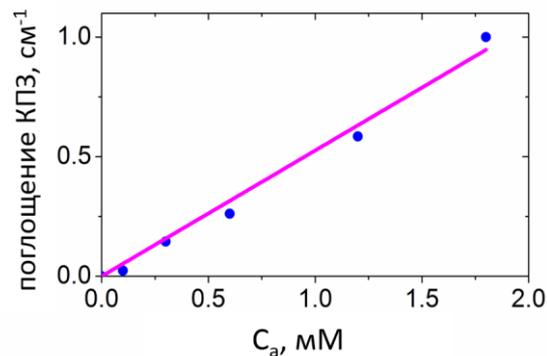
Зависимость поглощения КПЗ от концентрации акцептора в смеси МЕН-PPV:DNAQ представлена на Рис. 52а. В отличие от смесей МЕН-PPV с флуореновыми акцепторами, в этой смеси пороговая зависимость поглощения от концентрации акцептора выражена достаточно слабо. Аппроксимация моделью (3.10)-(3.12) дает следующие значения параметров: $E_0 = 4.8 \pm 0.7$ кТ и $E_{ne} = 1.9 \pm 1.1$ кТ. Таким образом, если в смесях с акцепторами флуоренового ряда добавка к энергии связи при наличии КПЗ на соседнем звене E_{ne} составляла около 3.5 кТ, то здесь она в полтора раза меньше и составляет менее 2 кТ, или 0.05 эВ. О менее выраженном эффекте соседних звеньев в смеси МЕН-PPV:DNAQ можно сказать и по виду зависимости $\alpha(C_a)$ – пороговый характер здесь выражен слабее, чем в смесях с флуореновыми акцепторами, и зависимость ближе к линейной. Действительно, в главе 3 было показано, что единственным параметром модели, определяющим форму зависимости $\alpha(C_a)$, является добавка к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев E_{ne} . Чем меньше значение E_{ne} , т.е. чем слабее эффект соседних звеньев, тем менее выражен пороговый характер комплексообразования (см. Рис. 34).

Зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора для смесей МЕН-PPV:TCNQ, РЗНТ:TNF и РЗНТ:F₄-TCNQ приведены на Рис. 52б,в,г, соответственно. Указанные зависимости, в отличие от описанных выше, не обнаруживают порогового характера и хорошо аппроксимируются прямыми. Согласно Главе 3 (см. Рис. 34), линейный характер зависимости $\alpha(C_a)$ говорит об отсутствии эффекта соседних звеньев при комплексообразовании в указанных смесях.

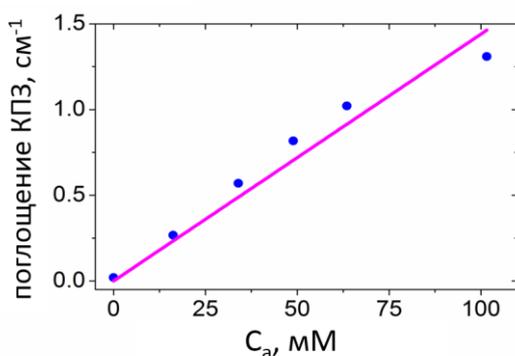
е) МЕН-PPV:DNAQ



ж) МЕН-PPV:TCNQ



з) РЗНТ:TNF



и) РЗНТ:F₄-TCNQ

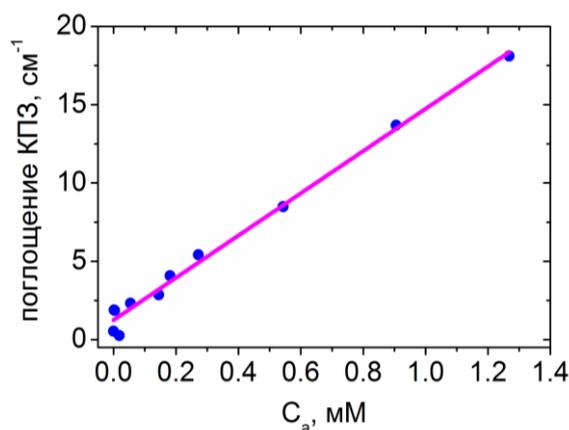


Рис. 52. Зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора $\alpha(C_a)$ для смесей МЕН-PPV (а,б) и РЗНТ (в,г) с акцепторами различного типа молекулярного остова. Точки: экспериментальные данные, линия: а) аппроксимация с помощью построенной в Главе 3 модели (упрощенный вариант, (3.10)-(3.12)). б-г) линейная аппроксимация

Следует отметить, что наблюдаемая линейная зависимость поглощения КПЗ от концентрации акцептора в смесях МЕН-PPV:TCNQ, РЗНТ:TNF и РЗНТ:F₄-TCNQ может быть вызвана не только отсутствием порогового характера комплексообразования, но и тем, что пороговая концентрация просто не была достигнута в эксперименте. Действительно, в смеси МЕН-PPV:TNF концентрация КПЗ также линейно возрастает с концентрацией акцептора ниже пороговой концентрации последнего (см. Главу 2). Определить, какой из двух вариантов имеет место в исследуемых смесях, было бы легко, если бы была известна абсолютная концентрация КПЗ, позволяющая оценить долю закомплексованных звеньев полимера – ниже

пороговой концентрации акцептора эта доля крайне мала. Однако, абсолютная концентрация КПЗ не может быть рассчитана из-за неизвестного коэффициента молярной экстинкции (см. выше). В случае, если бы кривая $\alpha(C_a)$ выходила на насыщение при более высоких концентрациях акцептора, абсолютная концентрация КПЗ могла бы быть определена, но ограниченная растворимость акцептора не позволяет добиться выхода на насыщение. Тем не менее, высокая максимальная концентрация акцептора в смеси РЗНТ:TNF (около 30 г/л, что составляет 3% от объема раствора) позволяет предположить, что если бы порог комплексообразования в этой смеси существовал, он был бы достигнут. Что же касается смеси МЕН-PPV:TCNQ, остается лишь предполагать, что в комплекс вовлечено достаточно большое число молекул акцептора.

Особо следует отметить смесь РЗНТ:F₄-TCNQ, в которой формируется ионный КПЗ. После диссоциации такого комплекса могут образовываться свободные ион-радикалы донора и акцептора, в отличие от случая слабых КПЗ, диссоциация которых приводит к появлению нейтральных молекул донора и акцептора. Разделенные растворителем ион-радикальные пары могут обладать поглощением, близким к поглощению ионного комплекса. Поэтому, по значению поглощения, например в максимуме поглощения иона F₄-TCNQ⁻, можно однозначно определить лишь полную концентрацию ион-радикальных пар (как свободных, так и связанных), а не искомую концентрацию комплекса (связанных пар). Однако, оценка энергии связи ион-радикальной пары по закону Кулона составляет ~0.4 эВ (считая ионы точечными, среднее расстояние между ионами ~1 нм и диэлектрическую проницаемость ~4), и соответственно связанное состояние на многие порядки величины ($\sim e^{-\Delta E/kT} \sim 10^6$) энергетически более выгодно, чем состояние разделенной пары. Следовательно, естественно ожидать, что большая часть ион-радикальных пар в растворе находится в связанном в комплекс состоянии, что подтверждается данными ЯМР- и КР- спектроскопии [164]. Соответственно, можно считать, что поглощение за длинноволновой

границей поглощения полимера пропорционально концентрации комплекса, а, значит, эту смесь можно рассматривать в рамках предложенной модели комплексообразования наряду с остальными смесями. Поскольку при добавлении акцептора наблюдается существенное уменьшение пика поглощения полимера (Рис. 44), естественно предположить, что концентрация КПЗ в смеси при больших концентрациях акцептора высока. Следовательно, мы имеем все основания полагать, что линейная зависимость поглощения от концентрации акцептора в этой смеси свидетельствует об отсутствии эффекта соседних звеньев при комплексообразовании.

Линейный характер зависимостей $\alpha(C_a)$ для смесей МЕН-PPV:TCNQ, РЗНТ:TNF и РЗНТ:F₄-TCNQ не позволил использовать модель эффекта соседних звеньев для аппроксимации. Причина состоит в том, что линейная зависимость $\alpha(C_a)$ не позволяет разделить влияние параметров модели – $\varepsilon \cdot L$, E_0 и E_{ne} , – для этого нужен перегиб кривой или её выход на насыщение. Даже в смеси МЕН-PPV:DNAQ, в которой перегиб зависимости $\alpha(C_a)$ наблюдается, но выражен относительно слабо, погрешность полученного из аппроксимации значения E_{ne} велика ($\sim 60\%$), хотя модельная кривая очень хорошо ложится на экспериментальные данные (см. выше).

Таким образом, вследствие плохой обусловленности задачи, процедура аппроксимации экспериментальных данных для смесей МЕН-PPV:TCNQ, РЗНТ:TNF и РЗНТ:F₄-TCNQ не позволяет получить адекватных значений параметров. Поэтому приходится ограничиться приведенными выше качественными рассуждениями об отсутствии эффекта соседних звеньев ($E_{ne} \sim 0$) в этих смесях, основанными на линейной зависимости $\alpha(C_a)$. Тем не менее, эти рассуждения вместе с результатами аппроксимации данных МЕН-PPV:DNAQ позволяют нам сделать вывод, что строение молекулярного остова донора и акцептора существенно влияет на пороговый характер комплексообразования и эффект соседних звеньев.

4.5 Анализ результатов и их обсуждение.

Таблица 3 суммирует сделанные выше выводы о влиянии различных факторов на энергию связи изолированного КПЗ, E_0 , и добавку к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев, E_{ne} . Приведенные в предыдущем разделе экспериментальные данные говорят о том, что E_0 зависит от электронного сродства акцептора, растворимости и растворителя. В то же время, выраженность эффекта соседних звеньев (значение E_{ne}) не зависит от электронного сродства акцептора, растворимости, растворителя и концентрации полимера, а определяется только строением молекулярного остова донора и акцептора.

Таблица 3. 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 результаты позволяют сделать некоторые выводы о природе эффекта соседних звеньев. Независимость добавки к энергии связи E_{ne} от растворителя позволяет заключить, что эффект не связан с изменением структуры растворителя в результате формирования КПЗ. Таким образом, мы можем исключить из рассмотрения гипотезу сольватации (№ 3), поскольку изменение растворителя должно изменять энергию сольватации молекул донора и акцептора и, следовательно, эффект соседних звеньев в рамках указанной гипотезы. Независимость E_{ne} от концентрации полимера и растворителя свидетельствует о том, что эффект соседних звеньев не связан с межмакромолекулярным взаимодействием. Соответственно, мы можем

исключить гипотезу сшивок (№ 1), поскольку в её рамках увеличение числа контактов между цепями должно усилить эффект соседних звеньев. Независимость E_{ne} от электронного сродства акцептора позволяет предположить, что эффект не связан с уменьшением электронной плотности на закомплексованном сопряженном сегменте ПП и усилением вследствие этого π - π взаимодействия между донором и акцептором (электростатическая гипотеза, № 2). Действительно, увеличение электронного сродства акцептора приводит к большему переносу заряда с полимера на акцептор, что в рамках указанной гипотезы должно приводить к усилению эффекта соседних звеньев.

Таким образом, остается гипотеза изменения энергии ВЗМО полимера (№ 4), в рамках которой эффект соседних звеньев обусловлен увеличением торсионной жесткости цепи вблизи образовавшегося КПЗ, ведущим к увеличению энергии ВЗМО закомплексованного сопряженного сегмента и увеличению энергии связи других КПЗ на этом сегменте. Эта гипотеза косвенно подтверждается тем, что выраженность эффекта определяется строением сопряженного молекулярного остова донора и акцептора. Действительно, строение остова определяет перекрытие волновых функций ВЗМО донора и НВМО акцептора и их изменение в результате образования КПЗ, а значит, и распределение электронной плотности по цепи полимера после комплексообразования. В свою очередь, распределение электронной плотности определяет жесткость цепи, а последняя влияет на эффективную длину сопряжения и энергию ВЗМО сопряженного сегмента. Можно предположить, что чем больше перекрытие волновых функций ВЗМО полимера и НВМО акцептора в комплексе, тем существеннее энергия ВЗМО закомплексованного сегмента отличается от энергии ВЗМО свободного сегмента. Соответственно, эффект соседних звеньев будет тем более выражен, чем больше длина сопряженной системы акцептора, и чем ближе она к длине делокализации электрона в полимере (длине сопряженного сегмента), поскольку в последнем случае перекрывание волновых функций

ВЗМО донора и НВМО акцептора может быть наибольшим. Соответственно, можно ожидать, что эффект соседних звеньев будет ярко выражен в смесях с протяженным акцепторами, например производными тетрацена, пентацена, перилендиимида и т.д. Напротив, в смесях с производными фуллерена, которые имеют сферическую форму и не могут обеспечить значительного перекрытия орбиталей с орбиталями полимера, как E_0 , так и E_{ne} должны быть малы. Кроме того, можно предположить, что эффект будет слабо выражен в смесях, в которых донором является ПП с более жесткой цепью, чем МЕН-PPV например, полифлуорен, поскольку изменение жесткости цепи в результате образования КПЗ будет несущественным. Напротив, смеси на основе менее жестких ПП, например PPV, должны проявлять более сильный эффект соседних звеньев. Однако, для проверки выдвинутого предположения необходимо исследование комплексообразования в большем количестве донорно-акцепторных смесей на основе ПП.

4.6 Основные результаты и выводы

В настоящей главе методом спектроскопии поглощения исследовано комплексообразование в различных донорно-акцепторных композициях ПП. Зависимости поглощения КПЗ от концентрации акцептора были проанализированы в рамках предложенной в Главе 3 модели эффекта соседних звеньев при комплексообразовании. Было обнаружено, что эффект соседних звеньев не зависит от электронного сродства акцептора, растворителя, концентрации полимера, а определяется только строением молекулярного остова донора и акцептора. На основании полученных данных предложено, что причиной возникновения эффекта соседних звеньев является увеличение энергии 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. Предположено, что эффект соседних звеньев будет наиболее выражен в

смесях полужестких ПП с акцепторами, обладающими протяженной π -сопряженной системой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

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 (ПП): миграцию экситона по цепи и пороговую зависимость концентрации КПЗ от концентрации акцептора.

2. Исследованы спектры поглощения и ФЛ растворов смесей ПП МЕН-PPV с акцептором TNF в хлорбензоле. Рассчитана зависимость концентрации комплекса с переносом заряда 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 (5 раз). В связи с этим, на основе предложенной модели тушения ФЛ ПП, сделан вывод о неравномерном распределении КПЗ по цепям полимера в растворе смеси МЕН-PPV:TNF. Неравномерное распределение КПЗ по цепям ПП позволяет выбрать из предложенных ранее гипотез, объясняющих пороговый характер комплексообразования в смеси МЕН-PPV:TNF, гипотезу эффекта соседних звеньев (положительной обратной связи).

3. Построена трехпараметрическая аналитическая модель образования КПЗ между полупроводниковым полимером и низкомолекулярным акцептором в растворе при наличии эффекта соседних звеньев. Параметрами модели являются энергия связи изолированного КПЗ, добавка к энергии связи при наличии КПЗ на соседнем сегменте цепи и число доступных для комплексообразования мест на цепи. Модель хорошо описывает комплексообразование в смеси МЕН-PPV:TNF. Таким образом, впервые предложено количественное описание порогового характера

комплексообразования в донорно-акцепторной смеси ПП. Показано, что в рамках предложенной модели эффекта соседних звеньев при комплексообразовании, энергия связи КПЗ между ПП МЕН-PPV и низкомолекулярным акцептором 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 ПП и низкомолекулярным органическим акцептором. Методом Монте-Карло проведено моделирование процесса образования КПЗ между изолированной цепью ПП и молекулами низкомолекулярного акцептора при наличии эффекта соседних звеньев. Показано, что КПЗ распределены по цепи неоднородно и имеют тенденцию к образованию кластеров, причем степень неоднородности распределения определяется добавкой к энергии связи за счет эффекта соседних звеньев.

4. Исследованы спектры поглощения растворов донорно-акцепторных смесей ПП МЕН-PPV и РЗНТ (поли-3-гексил-тиофен) с различными акцепторами: производными флуорена, динитроантрохиноном (DNAQ), 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (TCNQ) и 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (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 ПП.

В заключение, следует отметить, что эффект соседних звеньев может выступать в роле фактора самоорганизации смеси ПП с низкомолекулярным акцептором. Действительно, в Главе 3 было показано, что эффект приводит к появлению на цепи ПП кластеров КПЗ, которые действительно проявляются в тушении ФЛ (Глава 2). При этом неоднородность распределения КПЗ по цепи ПП тем больше, чем больше E_{ne} . Формирование КПЗ ведет к планаризации цепи [8] и увеличению её торсионной жесткости [159], вследствие чего образовавшиеся на цепи ПП в растворе кластеры КПЗ могут быть причиной формирования упорядоченных (кристаллических) доменов закомплексованного ПП в пленке, которые наблюдались в экспериментах по рентгеновскому дифракционному анализу смеси МЕН-PPV:TNF [9]. Соответственно, в рамках используемой модели эффекта соседних звеньев, можно ожидать, что чем больше E_{ne} , тем более неоднородной будет пленка, т.е. тем больше будут размеры закомплексованных и незакомплексованных доменов ПП. Поскольку фотофизика и электронные свойства закомплексованных и незакомплексованных доменов существенно различаются, такие пленки могут обладать интересными свойствами с точки зрения органической электроники.

Дальнейшее изучение комплексообразования в смесях ПП с низкомолекулярным акцептором представляется целесообразным как в фундаментальном, так и в практическом аспекте. Действительно, в то время как комплексообразование в низкомолекулярных смесях хорошо изучено, КПЗ с участием макромолекул изучены достаточно слабо. При наличии у макромолекулы протяженной π -электронной системы, ситуация усложняется за счет делокализации электрона по цепи и появления коллективных эффектов, в частности эффекта соседних звеньев, рассмотренного в настоящей работе. Комплексообразование в таких смесях практически не изучено и представляет интерес с фундаментальной точки зрения. Наиболее

интересным представляется исследование смесей ПП с акцепторами, имеющими протяженную сопряженную систему, в том числе с ПП с высоким электронным сродством (акцепторные ПП). Отметим, что, по нашим данным, исследования КПЗ между двумя полупроводниковыми полимерами ранее не проводилось.

Представляется целесообразным расширить модель комплексообразования, сформулированную в настоящей работе для разбавленных растворов донорно-акцепторных смесей, на случай концентрированных растворов. Такое расширение модели позволит исследовать роль эффекта соседних звеньев в формировании пленки донорно-акцепторной смеси ПП, а также проанализировать связь между свойствами раствора и морфологией пленки, которая крайне важна для разработки жидкофазных методов получения тонких пленок для устройств органической электроники. Таким образом, можно надеяться, что развитие предложенных в настоящей работе подходов позволит получить новую информацию о весьма сложных системах – растворах и пленках смесей ПП с низкомолекулярными органическими акцепторами, которая может быть использована для улучшения характеристик электронных устройств на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

- (1) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 591-595.
- (2) Small, C. E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C. M.; Tsang, S. W.; Lai, T. H.; Reynolds, J. R.; So, F. High-Efficiency Inverted Dithienogermole-Thienopyrrolodione-Based Polymer Solar Cells. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 115-120.
- (3) National Renewable Energy Laboratory, Best Record Solar Cell Efficiencies Chart, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, 2014.
- (4) Bakulin, A. A.; Pshenichnikov, M. S.; van Loosdrecht, P. H. M.; Golovnin, I. V.; Paraschuk, D. Y. In *Physics of Nanostructured Solar Cells*; Badescu, V., Paulescu, M., Eds.; Nova Science Publishers: 2010, p 463-504.
- (5) Bakulin, A. A.; Elizarov, S. G.; Khodarev, A. N.; Martyanov, D. S.; Golovnin, I. V.; Paraschuk, D. Y.; Triebel, M. M.; Tolstov, I. V.; Frankevich, E. L.; Arnautov, S. A. et al. Weak Charge-Transfer Complexes Based on Conjugated Polymers for Plastic Solar Cells. *Synth. Met.* **2004**, *147*, 221-225.
- (6) Parashchuk, O. D.; Bruevich, V. V.; Paraschuk, D. Y. Association Function of Conjugated Polymer Charge-Transfer Complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6021 - 6026.
- (7) Ozimova, A. E.; Bruevich, V. V.; Dittrich, T.; Paraschuk, D. Y. Enhanced Photostability and Red-Nir Photosensitivity of Conjugated Polymer Charge-Transfer Complexes. *Macromol. Symposia* **2010**, *296*, 138-143.
- (8) Bruevich, V. V.; Makhmutov, T. S.; Elizarov, S. G.; Nechvolodova, E. M.; Paraschuk, D. Y. Raman Spectroscopy of Intermolecular Charge Transfer Complex between a Conjugated Polymer and an Organic Acceptor Molecule. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 104905/104901-104909.
- (9) Parashchuk, O. D.; Grigorian, S.; Levin, E. E.; Bruevich, V. V.; Bukunov, K.; Golovnin, I. V.; Dittrich, T.; Dembo, K. A.; Volkov, V. V.; Paraschuk, D. Y. Acceptor-Enhanced Local Order in Conjugated Polymer Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1298-1303.
- (10) Duong, D. T.; Wang, C.; Antono, E.; Toney, M. F.; Salleo, A. The Chemical and Structural Origin of Efficient p-Type Doping in P3HT. *Org. Electron.*, 2013, *14*, 1330-1336.
- (11) Elizarov, S. G.; Ozimova, A. E.; Paraschuk, D. Y.; Arnautov, S. A.; Nechvolodova, E. M. Laser Light Scattering as a Probe of Phase Separation in Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films. *Proc. SPIE* **2006**, *6257*, 293-302.
- (12) Gélinas, S.; Paré-Labrosse, O.; Brosseau, C.-N.; Albert-Seifried, S.; McNeill, C. R.; Kirov, K. R.; Howard, I. A.; Leonelli, R.; Friend, R. H.; Silva, C. The Binding Energy of Charge-Transfer Excitons Localized at Polymeric Semiconductor Heterojunctions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7114-7119.

- (13) Singh, S.; Pandit, B.; Basel, T. P.; Li, S.; Laird, D.; Vardeny, Z. V. Two-Step Charge Photogeneration Dynamics in Polymer/Fullerene Blends for Photovoltaic Applications. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 205206.
- (14) Clarke, T. M.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736-6767.
- (15) Bakulin, A. A.; Rao, A.; Pavelyev, V. G.; van Loosdrecht, P. H. M.; Pshenichnikov, M. S.; Niedzialek, D.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Friend, R. H. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors. *Science* **2012**, *335*, 1340-1344.
- (16) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Inganäs, O. In *Semiconductors and Semimetals*; Uli Würfel, M. T., Eicke, R. W., Eds.; Elsevier: 2011; Vol. 85, p 261-295.
- (17) Dou, L.; You, J.; Hong, Z.; Xu, Z.; Li, G.; Street, R. A.; Yang, Y. 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6642-6671.
- (18) Bhowmik, B. B.; Bhattacharyya, A. Solvent Effect on the Charge-Transfer Complex of Chloranil with Pyrene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1986**, *42*, 1361-1364.
- (19) Ayad, M. M. A Spectrophotometric Study of Charge Transfer Complexes of Thianthrene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1994**, *50*, 671-676.
- (20) Venuvanalingam, P.; Singh, U. C.; Subbaratnam, N. R. Molecular Complexes of p-Benzoquinonechlorimides with Aromatic π -Donors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1981**, *37*, 505-510.
- (21) 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.
- (22) Scheblykin, I. G.; Yartsev, A.; Pullerits, T.; Gulbinas, V.; Sundstrom, V. Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 6303-6321.
- (23) Laquai, F.; Park, Y.-S.; Kim, J.-J.; Basché, T. Excitation Energy Transfer in Organic Materials: From Fundamentals to Optoelectronic Devices. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1203-1231.
- (24) Becker, K.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K. Efficient Intramolecular Energy Transfer in Single Endcapped Conjugated Polymer Molecules in the Absence of Appreciable Spectral Overlap. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 680-681.
- (25) Wang, J.; Wang, D.; Miller, E. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Photoluminescence of Water-Soluble Conjugated Polymers: Origin of Enhanced Quenching by Charge Transfer. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5153-5158.
- (26) Wang, J.; Wang, D. L.; Moses, D.; Heeger, A. J. Dynamic Quenching of 5-(2'-Ethyl-Hexyloxy)-p-Phenylene Vinylene (Meh-Ppv) by Charge Transfer to a C-60 Derivative in Solution. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2553-2557.

(27) Zheng, M.; Bai, F.; Li, F.; Li, Y.; Zhu, D. Э. The Interaction between Conjugated Polymer and Fullerenes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 599-603.

(28) 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.

(29) 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.

(30) 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

(31) Sosorev A. Yu., Kashtanov G.S., Zapunidi S.A and Paraschuk D.Yu. Absorption Spectroscopy of Charge-Transfer Complexes between a Conjugated Polymer and Low-Molecular-Weight Acceptor // 3d International Symposium “Molecular Photonics”, Russia, St. Petersburg, Repino, June 24-29, 2012

(32) Сосорев 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 нанокompозиты», Московская область, пансионат «Союз», 21-26 октября 2012 г.

(33) Паращук О.Д., Сосорев 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.

(34) 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.

(35) 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

(36) 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.

(37) 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

(38) 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

(39) Sosorev, A. Y.; Parashchuk, O. D.; Zapunidi, S. A.; Kashtanov, G. S.; Paraschuk, D. Y. Intrachain Aggregation of Charge-Transfer Complexes in Conjugated Polymer:Acceptor Blends from Photoluminescence Quenching. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6972-6978.

(40) Sosorev, A.; Zapunidi, S. Neighbor Effect in Complexation of a Conjugated Polymer. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10913-10919.

(41) Sosorev, A. Y.; Paraschuk, D. Y. Charge-Transfer Complexes of Conjugated Polymers. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 650-673.

(42) Heeger, A. J. Interview - in Profile: Alan J. Heeger, Professor of Physics, University of California at Santa Barbara, and 2000 Nobel Laureate in Chemistry. *Adv. Mater.* **2002**, *vol. 14*, p. 627.

(43) Li, Q.; Hua, R.; Chou, K. C. Electronic and Conformational Properties of the Conjugated Polymer MEH-PPV at a Buried Film/Solid Interface Investigated by Two-Dimensional IR–Visible Sum Frequency Generation. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2315-2318.

(44) Dykstra, T. E.; Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Gierschner, J.; Claudio, G.; Bittner, E. R.; Knoester, J.; Scholes, G. D. Conformational Disorder and Ultrafast Exciton Relaxation in PPV-Family Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *113*, 656-667.

(45) Winder, C.; Matt, G.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. Sensitization of Low Bandgap Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Thin Solid Films* **2002**, *vol. 403*, p. 373-379.

(46) Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Burn, P. L.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; Mackay, K. D.; Marks, R. N. Light-Emission from Poly(Para-Phenylene Vinylene) - a Comparison between Photoluminescence and Electroluminescence. *Synth. Met.* **1991**, *vol. 43*, p. 3135-3141.

(47) Bader, M. A.; Marowsky, G.; Bahtiar, A.; Koynov, K.; Bubeck, C.; Tillmann, H.; Horhold, H.-H.; Pereira, S. Poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives: New Promising Materials for Nonlinear All-Optical Waveguide Switching. *J. Opt. Soc. Am. B* **2002**, *vol. 19*, p. 2250-2262.

(48) Burn, P. L.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. Studies on the Efficient Synthesis of Poly(Phenylenevinylene) (PPV) and

Poly(Dimethoxy Phenylenevinylene) (Dimethoxy-PPV). *Synth. Met.* **1991**, vol. 41, p. 261-264.

(49) Hagler, T. W.; Pakbaz, K.; Voss, K. F.; Heeger, A. J. Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene. *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)* **1991**, vol. 44, p. 8652-8666.

(50) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, vol. 11, p. 15-26.

(51) Ruseckas, A.; Wood, P.; Samuel, I. D. W.; Webster, G. R.; Mitchell, W. J.; Burn, P. L.; Sundström, V. Ultrafast Depolarization of the Fluorescence in a Conjugated Polymer. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 115214.

(52) Grage, M. M. L.; Wood, P. W.; Ruseckas, A.; Pullerits, T.; Mitchell, W.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W.; Sundstrom, V. Conformational Disorder and Energy Migration in MEH-PPV with Partially Broken Conjugation. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 7644-7650.

(53) Muller, J. G.; Atas, E.; Tan, C.; Schanze, K. S.; Kleiman, V. D. The Role of Exciton Hopping and Direct Energy Transfer in the Efficient Quenching of Conjugated Polyelectrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4007-4016.

(54) Habuchi, S.; Onda, S.; Vacha, M. Mapping the Emitting Sites within a Single Conjugated Polymer Molecule. *Chem. Commun.* **2009**, 0, 4868-4870.

(55) Onda, S.; Kobayashi, H.; Hatano, T.; Furumaki, S.; Habuchi, S.; Vacha, M. Complete Suppression of Blinking and Reduced Photobleaching in Single MEH-PPV Chains in Solution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2827-2831.

(56) Collini, E.; Scholes, G. D. Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature. *Science* **2009**, 323, 369-373.

(57) Kannan, B.; Castelino, K.; Majumdar, A. Design of Nanostructured Heterojunction Polymer Photovoltaic Devices. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1729-1733.

(58) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, **1995**, 270, 1789-1791.

(59) Janssen, R. A. J.; Christiaans, M. P. T.; Sariciftci, N. S.; Moses, D.; Heeger, A. J. Photoinduced Absorption Spectroscopy of Oligothiophene/C60 Mixtures in Films and Solutions. *Synth. Met.* **1995**, 70, 1345-1346.

(60) Lee, C. H.; Yu, G.; Moses, D.; Heeger, A. J. Dynamics of Photoexcited Carriers in Poly(p-Phenylenevinylene) and Its Soluble Derivative. *Synth. Met.* **1995**, 69, 429-430.

(61) Drori, T.; Sheng, C. X.; Ndobe, A.; Singh, S.; Holt, J.; Vardeny, Z. V. Below-Gap Excitation of π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Implications for Bulk Organic Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 037401/037401-037404.

(62) Bakulin, A. A.; Khodarev, A. N.; Martyanov, D. S.; Elizarov, S. G.; Golovnin, I. V.; Paraschuk, D. Y.; Arnautov, S. A.; Nechvolodova, E. M. Charge Transfer Complexes of a Conjugated Polymer. *Doklady Chemistry* **2004**, 398, 204-206.

(63) Panda, P.; Veldman, D.; Sweelssen, J.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Meskers, S. C. J. Charge Transfer Absorption for π -Conjugated Polymers and Oligomers Mixed with Electron Acceptors. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5076-5081.

(64) Benson-Smith, J. J.; Goris, L.; Vandewal, K.; Haenen, K.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C-61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/PCBM Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 451-457.

(65) Mulliken, R. S. Molecular Compounds and Their Spectra. 2. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811-824.

(66) Salzmann, I.; Heimel, G.; Duhm, S.; Oehzelt, M.; Pingel, P.; George, B. M.; Schnegg, A.; Lips, K.; Blum, R.-P.; Vollmer, A. et al. Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 035502.

(67) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Mullan, C. L.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A.; Bowron, D. T.; Teat, S. J. Solid and Liquid Charge-Transfer Complex Formation between 1-Methylnaphthalene and 1-Alkyl-Cyanopyridinium Bis{(Trifluoromethyl)Sulfonyl}Imide Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1842-1853.

(68) Kurylo, M. J.; Jurinski, N. B. Charge Transfer Complexes in Solution. II. Determination of Ionization Potentials of Alcohols. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1083-1087.

(69) Chen, E. C. M.; Wentworth, W. E. Comparison of Experimental Determinations of Electron Affinities of π -Charge Transfer Complex Acceptors. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3183-3191.

(70) П.Г. Сенников; А.Н. Егорочкин. Электронная спектроскопия комплексов с переносом заряда как метод изучения внутримолекулярных взаимодействий в органических и элементоорганических соединениях *Успехи химии* **1982**, *51*, 561-585.

(71) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Inganäs, O. Polarization Anisotropy of Charge Transfer Absorption and Emission of Aligned Polymer:Fullerene Blend Films. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035212.

(72) Tvingstedt, K.; Vandewal, K.; Zhang, F.; Inganäs, O. On the Dissociation Efficiency of Charge Transfer Excitons and Frenkel Excitons in Organic Solar Cells: A Luminescence Quenching Study. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21824-21832.

(73) Foster, R.; Fyfe, C. A. Simultaneous Determination of Several Charge-Transfer Complex Association Constants Using Nuclear Magnetic Resonance. *Nature* **1967**, *213*, 591-592.

(74) Калихман И. Д.; Черкашин М. И.; Берлин А. А. Комплексы с переносом заряда полимеров с системой сопряжения с низкомолекулярными акцепторами. *Высокомолекулярная химия* **1971**, *13*, 1456-1462.

- (75) Saito, G.; Yoshida, Y. Development of Conductive Organic Molecular Assemblies: Organic Metals, Superconductors, and Exotic Functional Materials. *Bull. Chem. Soc. of Japan* **2007**, *80*, 1-137.
- (76) Mulliken, R. S.; Person, W. B. Molecular Compounds and Their Spectra .21. Some General Considerations. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, p. 3409.
- (77) McConnell, H.; Ham, J. S.; Platt, J. R. Regularities in the Spectra of Molecular Complexes. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 66-70.
- (78) В.П. Парини, 31, 822 (1962) Органические комплексы с переносом заряда. *Успехи химии* **1962**, *31*, 822.
- (79) Ng, T.-W.; Lo, M.-F.; Fung, M.-K.; Zhang, W.-J.; Lee, C.-S. Charge-Transfer Complexes: Charge-Transfer Complexes and Their Role in Exciplex Emission and near-Infrared Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5226-5226.
- (80) Eldaroti, H. H.; Gadir, S. A.; Refat, M. S.; Adam, A. M. A. Preparation, Spectroscopic and Thermal Characterization of New Charge-Transfer Complexes of Ethidium Bromide with Π -Acceptors. In Vitro Biological Activity Studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, *109*, 259-271.
- (81) El-Habeeb, A. A.; Al-Saif, F. A.; Refat, M. S. Charge Transfer Complex of Some Nervous and Brain Drugs – Part 1: Synthesis, Spectroscopic, Analytical and Biological Studies on the Reaction between Haloperidol Antipsychotic Drugs with π -Acceptors. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1034*, 1-18.
- (82) Duymus, H.; Arslan, M.; Kucukislamoglu, M.; Zengin, M. Charge Transfer Complex Studies between Some Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs and π -Electron Acceptors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *65*, 1120-1124.
- (83) Arslan, M.; Duymus, H. Spectroscopic Studies of Charge Transfer Complexes between Colchicine and Some Π Acceptors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *67*, 573-577.
- (84) Amin, A. S.; Ahmed, I. S. Colorimetric Procedure for the Microdetermination of the Antibilharzial Drug Praziquantel and Its Applications to Pharmaceutical Formulations. *Microchimica Acta* **2001**, *137*, 35-40.
- (85) Levy, M.; Cohen-Bosidan, F. Studies of Electron Transfer Initiation of Polymerization by Pyrene and Anthracene Anions. *Polymer* **1960**, *1*, 517-518.
- (86) Hill, D. J. T.; O'Donnell, J. J.; O'Sullivan, P. W. The Role of Donor-Acceptor Complexes in Polymerization. *Progr. Polym. Sci.* **1982**, *8*, 215-275.
- (87) Zhu, L.; Yi, Y.; Li, Y.; Kim, E.-G.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. Prediction of Remarkable Ambipolar Charge-Transport Characteristics in Organic Mixed-Stack Charge-Transfer Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2340-2347.
- (88) Nikitenko, V. R.; Tameev, A. R.; Vannikov, A. V. Mechanism of Enhanced Mobility and Conductivity at Donor–Acceptor Organic Interfaces. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 589-594.
- (89) Nikitenko, V. R.; Tameev, A. R.; Vannikov, A. V.; Lachinov, A. N.; Bassler, H. Bipolar Space Charge Formation and Switching Effect in Thin Polymer Films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 153307.

- (90) Heeger, A. J.; Garito, A. F. In *One-Dimensional Conductors*; Schuster, H. G., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: 1975; Vol. 34, p 151-183.
- (91) Jérôme, D. Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting (TMTSF)₂PF₆. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5565-5592.
- (92) Gill, W. D. Drift Mobilities in Amorphous Charge-Transfer Complexes of Trinitrofluorenone and Poly-N-Vinylcarbazole. *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 5033-5040.
- (93) Weiser, G. Densities of Complexed and Uncomplexed Molecules in Amorphous Films of Trinitrofluorenone and Poly-N-Vinylcarbazole. *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 5028-5033.
- (94) Ванников А. В.; Гришина А. Д. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*; Издательство "Наука": Москва, 1984.
- (95) Simionescu, C. I.; Grigoras, M. Macromolecular Donor—Acceptor Complexes. *Progr. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 907-976.
- (96) Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386.
- (97) Zhou, Q.; Swager, T. M. Fluorescent Chemosensors Based on Energy Migration in Conjugated Polymers: The Molecular Wire Approach to Increased Sensitivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593-12602.
- (98) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G. Conducting Polymers: Halogen Doped Polyacetylene. *Journal Chem. Phys.* **1978**, *69*, 5098-5104.
- (99) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. X-Ray-Diffraction Studies of the Three-Dimensional Structure within Iodine-Intercalated Poly(3-Octylthiophene). *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 159-168.
- (100) Méndez, H.; Heimel, G.; Opitz, A.; Sauer, K.; Barkowski, P.; Oehzelt, M.; Soeda, J.; Okamoto, T.; Takeya, J.; Arlin, J.-B. et al. Doping of Organic Semiconductors: Impact of Dopant Strength and Electronic Coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7751-7755.
- (101) Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-Alkylthiophenes). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518-4524.
- (102) dos Santos, D. A.; Brédas, J. L. Interaction of Oxygen with Poly(Paraphenylene Vinylene): A Theoretical Study. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 486-487.
- (103) Guerrero, A.; Boix, P. P.; Marchesi, L. F.; Ripolles-Sanchis, T.; Pereira, E. C.; Garcia-Belmonte, G. Oxygen Doping-Induced Photogeneration Loss in P3ht:Pcbm Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *100*, 185-191.
- (104) Schafferhans, J.; Baumann, A.; Wagenpfahl, A.; Deibel, C.; Dyakonov, V. Oxygen Doping of P3HT:PCBM Blends: Influence on Trap States,

Charge Carrier Mobility and Solar Cell Performance. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1693-1700.

(105) Kehrer, L. A.; Winter, S.; Fischer, R.; Melzer, C.; von Seggern, H. Temporal and Thermal Properties of Optically Induced Instabilities in P3HT Field-Effect Transistors. *Synth. Met.* **2012**, *161*, 2558-2561.

(106) Передереева С. И.; Орлов И. Г.; Черкашин М. И. Полимерные Комплексы С Переносом Заряда. *Успехи химии* **1975**, *44*, 602-621.

(107) Lee, C. H.; Yu, G.; Moses, D.; Pakbaz, K.; Zhang, C.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Sensitization of the Photoconductivity of Conducting Polymers by C₆₀ - Photoinduced Electron-Transfer. *Phys. Rev. B – Cond. Matt.* **1993**, *48*, 15425-15433.

(108) Janssen, R. A. J.; Christiaans, M. P. T.; Hare, C.; Martin, N.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F.. Photoinduced Electron-Transfer Reactions in Mixed Films of π -Conjugated Polymers and a Homologous Series of Tetracyano-P-Quinodimethane Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8840-8845.

(109) Vandewal, K.; Gadisa, A.; Oosterbaan, W. D.; Bertho, S.; Banishoeib, F.; Severen, I. V.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D.; Manca, J. V. The Relation between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *vol. 18*, p. 2064-2070.

(110) Tvingstedt, K.; Vandewal, K.; Gadisa, A.; Zhang, F.; Manca, J.; Inganäs, O. Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11819-11824.

(111) Goris, L.; Haenen, K.; Nesladek, M.; Poruba, A.; Vanecek, M.; Wagner, P.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; De Schepper, L. In *Conference on Organic Optoelectronics and Photonics*; SPIE - Int. Soc. Optical Engineering: Strasbourg, France, 2004; Vol. 5464, p 372-381.

(112) Drori, T.; Holt, J.; Vardeny, Z. V. Optical Studies of the Charge Transfer Complex in Polythiophene/Fullerene Blends for Organic Photovoltaic Applications. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 075207.

(113) Piliego, C.; Loi, M. A. Charge Transfer State in Highly Efficient Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4141-4150.

(114) Holt, J.; Singh, S.; Drori, T.; Zhang, Y.; Vardeny, Z. V. Optical Probes of Π -Conjugated Polymer Blends with Strong Acceptor Molecules. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195210.

(115) Golovnin, I. V.; Bakulin, A. A.; Zapunidy, S. A.; Nechvolodova, E. M.; Paraschuk, D. Y.. Dramatic Enhancement of Photo-Oxidation Stability of a Conjugated Polymer in Blends with Organic Acceptor. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 243311.

(116) Bakulin, A. A.; Zapunidy, S. A.; Pshenichnikov, M. S.; van Loosdrecht, P. H. M.; Paraschuk, D. Y. Efficient Two-Step Photogeneration of Long-Lived Charges in Ground-State Charge-Transfer Complexes of Conjugated Polymer Doped with Fullerene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7324-7330.

- (117) Yang, X.; Loos, J. Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353-1362.
- (118) Yang, X. N.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 579-583.
- (119) Gao, J.; Roehling, J. D.; Li, Y.; Guo, H.; Moule, A. J.; Grey, J. K. The Effect of 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Charge Transfer Dopants on the Conformation and Aggregation of Poly(3-Hexylthiophene). *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5638-5646.
- (120) Parashchuk, O. D.; Laptinskaya, T. V.; Paraschuk, D. Y. Macromolecular Dynamics of Conjugated Polymer in Donor-Acceptor Blends with Charge Transfer Complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3775-3781.
- (121) Paraschuk, D. Y.; Elizarov, S. G.; Khodarev, A. N.; Shchegolikhin, A. N.; Arnautov, S. A.; Nechvolodova, E. M. Weak Intermolecular Charge Transfer in the Ground State of a π -Conjugated Polymer Chain. *JETP Letters* **2005**, *81*, 467-470.
- (122) Vandewal, K.; Gadisa, A.; Oosterbaan, W. D.; Bertho, S.; Banishoeib, F.; Van Severen, I.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D.; Manca, J. V. The Relation between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2064-2070.
- (123) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3^d Ed. Springer Science & Business Media, **2006**.
- (124) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703-2707.
- (125) Gettinger, C. L.; Heeger, A. J.; Drake, J. M.; Pine, D. J. A Photoluminescence Study of Poly(Phenylene Vinylene) Derivatives: The Effect of Intrinsic Persistence Length. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1673-1678.
- (126) Becker, K.; Da Como, E.; Feldmann, J.; Scheliga, F.; Thorn Csanyi, E.; Tretiak, S.; Lupton, J. M. How Chromophore Shape Determines the Spectroscopy of Phenylene-Vinylenes: Origin of Spectral Broadening in the Absence of Aggregation. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4859-4864.
- (127) Camacho, R.; Thomsson, D.; Sforazzini, G.; Anderson, H. L.; Scheblykin, I. G. Inhomogeneous Quenching as a Limit of the Correlation between Fluorescence Polarization and Conformation of Single Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1053-1058.
- (128) Bjorgaard, J. A.; Kose, M. E. Amplified Quenching of Conjugated Polymer Nanoparticle Photoluminescence for Robust Measurement of Exciton Diffusion Length. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 203707.
- (129) Ran, C.; Wang, M.; Gao, W.; Ding, J.; Shi, Y.; Song, X.; Chen, H.; Ren, Z. Study on Photoluminescence Quenching and Photostability Enhancement of MEH-PPV by Reduced Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23053-23060.

- (130) P. Christova; K. Todorova; I. Timtcheva; G. Nacheva; A. Karshikoff; Nikolov, P. Fluorescence Studies on Denaturation and Stability of Recombinant Human Interferon-Gamma *Z. Naturforsch. C* **2003**, 58c, 288.
- (131) Feng, J.; Mack, S.; Shan, G.; Gee, S.; Hammock, B. D.; Kennedy, I. M. C₆₀ nanoparticle quenching used as a biological label. *Proc. SPIE*, 2003; Vol. 4967, p. 156-163.
- (132) Sun, Y.-P.; Bunker, C. E.; Ma, B. Quantitative Studies of Ground and Excited State Charge Transfer Complexes of Fullerenes with N,N-Dimethylaniline and N,N-Diethylaniline. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9692-9699.
- (133) Walters, K. A., University of Florida, PhD Thesis, 2000.
- (134) Plate N.A., L. A. D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Peculiarities, Theory and Experimental Approaches. *Chichester: Wiley* **1995**.
- (135) Noah, O. V.; Litmanovich, A. D.; Platé, N. A. The Quantitative Approach to the Composition Heterogeneity of the Products of Reactions of Polymers. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1974**, 12, 1711-1725.
- (136) Platé, N. A.; Noah, O. V. A Theoretical Consideration of the Kinetics and Statistics of Reactions of Functional Groups of Macromolecules. *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 31, 133-173.
- (137) Keller, J. B. Reaction Kinetics of a Long Chain Molecule. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2584-2586.
- (138) Lazare, L. Reaction Kinetics of a Long Chain Molecule. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 727-729.
- (139) McQuarrie, D. A.; McTague, J. P.; Reiss, H. Kinetics of Polypeptide Denaturation. *Biopolymers* **1965**, 3, 657-663.
- (140) Silberberg, A.; Simha, R. Kinetics of Reversible Reactions on Linear Lattices with Neighbor Effects. *Biopolymers* **1968**, 6, 479-490.
- (141) T. Alfrey, J.; Lloyd, W. G. Kinetics of High-Polymer Reactions: Effects of Neighboring Groups. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 318-321.
- (142) Bakulin, A. A.; Martyanov, D.; Paraschuk, D. Y.; van Loosdrecht, P. H. M.; Pshenichnikov, M. S. Charge-Transfer Complexes of Conjugated Polymers as Intermediates in Charge Photogeneration for Organic Photovoltaics. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 482, 99-104.
- (143) Rothberg, L. J.; Yan, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Kwock, E. W.; Miller, T. M. Photophysics of Phenylenevinylene Polymers. *Synth. Met.* **1996**, 80, 41-58.
- (144) Hwang, I.; Scholes, G. D. Electronic Energy Transfer and Quantum-Coherence in π -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 610-620.
- (145) Shibano, Y.; Imahori, H.; Sreearunothai, P.; Cook, A. R.; Miller, J. R. Conjugated "Molecular Wire" for Excitons. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1492-1496.
- (146) Nesterov, E. E.; Zhu, Z.; Swager, T. M. Conjugation Enhancement of Intramolecular Exciton Migration in Poly(p-Phenylene Ethynylene)s. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10083-10088.

- (147) Da Como, E.; Borys, N. J.; Strohriegl, P.; Walter, M. J.; Lupton, J. M. Formation of a Defect-Free π -Electron System in Single β -Phase Polyfluorene Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3690-3692.
- (148) Wang, D. P.; Yuan, Y.; Mardiyati, Y.; Bubeck, C.; Koynov, K. From Single Chains to Aggregates, How Conjugated Polymers Behave in Dilute Solutions. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6217-6224.
- (149) Хохлов А. Р. , Кучанов С. И., *Лекции по физической химии полимеров*. Москва: "Мир", 2000.
- (150) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use to Test Density Functional Theory. *J. Chem. Theor. Comput.* **2005**, *1*, 415-432.
- (151) Braun, K.-F.; Hla, S. W. Charge Transfer in the TCNQ-Sexithiophene Complex. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 064707/064701-064707.
- (152) Nguyen, T. Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J. Conjugated Polymer Aggregates in Solution: Control of Interchain Interactions. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068-4078.
- (153) Huang, W. Y.; Huang, P. T.; Han, Y. K.; Lee, C. C.; Hsieh, T. L.; Chang, M. Y. Aggregation and Gelation Effects on the Performance of Poly(3-Hexylthiophene)/Fullerene Solar Cells. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7485-7489.
- (154) Peet, J.; Cho, N. S.; Lee, S. K.; Bazan, G. C. Transition from Solution to the Solid State in Polymer Solar Cells Cast from Mixed Solvents. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8655-8659.
- (155) Loiudice, A.; Rizzo, A.; Biasiucci, M.; Gigli, G. Bulk Heterojunction Versus Diffused Bilayer: The Role of Device Geometry in Solution P-Doped Polymer-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1908-1915.
- (156) Ebihara, Y.; Vacha, M. Relating Conformation and Photophysics in Single MEH-PPV Chains. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12575-12578.
- (157) Chang, R.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Liang, K. K.; Chang, C. H.; Hayashi, M.; Yu, J.; Lin, S. H.; Chang, E. C.; Chuang, K. R. et al. Experimental and Theoretical Investigations of Absorption and Emission Spectra of the Light-Emitting Polymer MEH-PPV in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 142-152.
- (158) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature Of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- (159) Osotov, M. O.; Bruevich, V. V.; Paraschuk, D. Y. Thermal Vibrational Disorder of a Conjugated Polymer in Charge-Transfer Complex. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 094906.
- (160) Pavelyev, V. G.; Parashchuk, O. D.; Krompiec, M.; Orekhova, T. V.; Perepichka, I. F.; van Loosdrecht, P. H. M.; Paraschuk, D. Y.; Pshenichnikov, M. S. Ultrafast Charge Dynamics in Charge-Transfer Complexes between a Conjugated Polymer and Molecular Fluorene Acceptors *J. Phys. Chem. C* **2014**, *submitted*.
- (161) Traiphol, R.; Sanguansat, P.; Sriksirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T. Spectroscopic Study of Photophysical Change in Collapsed Coils of Conjugated

Polymers: Effects of Solvent and Temperature. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1165-1172.

(162) Райхардт, К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. М: Мир, 1991.

(163) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.

(164) Gao, J.; Niles, E. T.; Grey, J. K. Aggregates Promote Efficient Charge Transfer Doping of Poly(3-Hexylthiophene). *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2953-2957.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении, я хотел бы выразить искреннюю благодарность всем преподавателям, студентам, аспирантам и сотрудникам кафедры общей физики и волновых процессов, кафедры физики полимеров и кристаллов, а также всего физического факультета МГУ за удивительно теплую и дружелюбную атмосферу, окружавшую меня во время выполнения работы.

Особенную признательность я выражаю моему руководителю Д. Ю. Парашуку за интересные научные задачи, обсуждение результатов и неоценимую помощь на всех этапах работы; О. Д. Парашук за помощь в освоении методики эксперимента и существенное участие в его проведении, а также за плодотворные дискуссии и неоценимую помощь на всех этапах работы; С. А. Запуниди за многочисленные дискуссии и неоценимую помощь в выполнении теоретической части работы; Г. С. Каштанову и Н. Голодилину за существенное участие в проведении эксперимента; И. В. Головнину и В. А. Дьякову за помощь в проведении эксперимента; В. В. Бруевичу за критическое обсуждение результатов работы; Т. В. Лаптинской, В. А. Иванову и И. И. Потемкину за многочисленные консультации по физике полимеров и помощь в организационных вопросах; А. Д. Литмановичу и Я. В. Кудрявцеву за обсуждение модели эффекта соседних звеньев, а также всей нашей научной группе за плодотворное обсуждение задач, методики и результатов работы.

Также, я от всей души благодарю всю мою семью за постоянную поддержку, помощь и вдохновение на новые исследования.