

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ π -СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА: ЗОНДИРОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

*В. В. Бруевич^a, Т. Ш. Махмудов^a, С. Г. Елизаров^a,
Е. М. Нечволодова^b, Д. Ю. Паращук^{a*}*

^a *Международный учебно-научный лазерный центр
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

^b *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 января 2007 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и оптического поглощения исследован межмолекулярный комплекс с переносом заряда (КПЗ) между сопряженным полимером МЕН-PPV и органическим низкомолекулярным акцептором тринитрофлуореноном (TNF). При смешивании МЕН-PPV с TNF в оптической щели полимера появляется полоса поглощения КПЗ, а в спектрах КР наблюдаются сдвиги характеристических полос полимера, изменения их ширины и интенсивностей. Полученные данные для пленок и растворов аналогичны. Показано, что низкочастотный сдвиг самой интенсивной полосы КР полимера 1580 см^{-1} , которую относят к симметричному валентному колебанию фенильной группы, связан с переносом электронной плотности с π -сопряженной системы полимера на акцептор и достигает 5 см^{-1} , что отвечает переносу заряда порядка $0.1e^-$. Установлено, что даже при малой концентрации акцептора (одна молекула на 10 мономерных звеньев полимера) большинство сопряженных цепей, активных в КР, вовлечено в КПЗ. Предложена геометрия КПЗ, при которой сопряженные фрагменты полимера могут образовывать КПЗ переменного состава МЕН-PPV:TNF=1:X, где $0.1 \leq X \leq 0.5$ в расчете на мономерное звено полимера, причем одна молекула TNF может взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами МЕН-PPV. Показано, что полимерные сопряженные цепи, вовлеченные в КПЗ, могут увеличивать свою планарность и заметно изменять свое взаимодействие с локальным окружением, однако при этом их длина сопряжения, скорее всего, не меняется.

PACS: 82.35.Cd, 78.30.Jw, 78.40.Me

1. ВВЕДЕНИЕ

Сопряженные полимеры интенсивно исследуются в последнее время в качестве активных сред для приложений в фотонике, солнечных фотоэлементах, оптоэлектронике и т. д. Хорошо известна проблема создания узкозонных сопряженных полимеров с оптической щелью менее 2 эВ. Вместе с тем для расширения спектра поглощения сопряженных полимеров в красную и ближнюю ИК-области можно исполь-

зовать свойства донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ), образуемых в основном электронном состоянии [1]. Такие комплексы двух π -сопряженных органических молекул могут иметь полосу поглощения КПЗ в области прозрачности как донора, так и акцептора [2]. Однако межмолекулярные КПЗ сопряженных полимеров, образуемые в основном электронном состоянии, практически не изучались, хотя были сообщения об образовании КПЗ между конечными аналогами полистирола и полипарафенилена — линейными π -сопряженными

*E-mail: paras@polys.phys.msu.ru

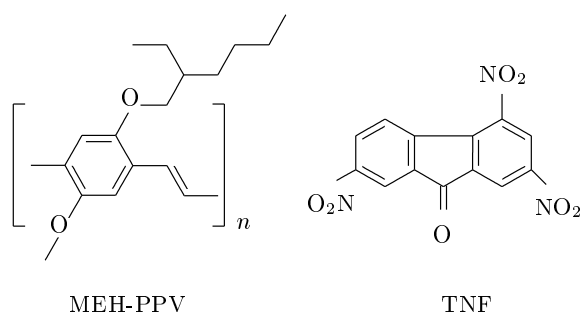


Рис. 1. Структурные формулы МЕН-PPV и TNF

молекулами длиной до 4-х мономерных звеньев — с органической молекулой, обладающей высоким электронным сродством, — тетрацианохинодиметаном (TCNQ) [3, 4]. Здесь донором служил сопряженный олигомер, а акцептором — TCNQ. Недавно было показано [5, 6], что растворимая производная полипарафениленвинилена (МЕН-PPV) может образовывать КПЗ с некоторыми органическими молекулярными акцепторами, в частности с 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) (рис. 1). Было продемонстрировано, что пленки МЕН-PPV/TNF обладают заметным поглощением в красной и ближней инфракрасной областях спектра, причем это поглощение приводит к генерации подвижных зарядов [7].

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) выступает одним из основных методов исследования свойств основного состояния π -сопряженных цепей. Резкий рост сечения КР с увеличением длины π -сопряжения [8] приводит к тому, что в их спектрах КР наблюдается небольшое число полос, частота и форма которых сильно зависят от длины сопряжения. В настоящее время подробно исследованы свойства сопряженных олигомеров и полимеров различных типов, а также их легированных состояний. Показано, что легирование, при котором происходит полный перенос электрона с сопряженной цепи или на нее, приводит к появлению характерных полос поглощения в полосе прозрачности исходной сопряженной цепи и к существенному изменению ее колебательных спектров. В частности, в спектрах резонансного КР (РКР) *p*-легированных PPV [9] и его олигомеров [10] появляются новые полосы. При этом характерные изменения частот валентных связей фенильной группы сопряженной цепи составляют десятки обратных сантиметров. Вместе с тем, изменения основного электронного состояния сопряженных полимеров при частичном переносе заряда, отвечающем образованию КПЗ, практически не изучены.

С другой стороны, донорно-акцепторные КПЗ небольших сопряженных молекул были подробно исследованы ранее. Было показано, что по изменениям колебательных частот донора и акцептора при образовании КПЗ можно оценить величину перенесенного заряда в основном электронном состоянии. Например, в КПЗ между тетрагидрофульваленом (ТТФ) и TCNQ характерный перенесенный заряд с ТТФ на TCNQ составляет величину около $0.6e^-$, что определялось по сдвигам характерных частот КР C—C-связей в ТТФ и TCNQ [11, 12]. При помощи колебательной спектроскопии можно также обнаружить и весьма малый перенос заряда ($\sim 0.1e^-$). Например, исследование спектров КР КПЗ между фуллереном C_{60} и различными ароматическими аминами [13] выявило низкочастотный сдвиг $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивной полосы КР C_{60} на частоте 1470 см^{-1} .

Настоящая работа расширяет нашу предыдущую работу [6] и посвящена исследованию основного состояния π -сопряженных цепей, образующих КПЗ с низкомолекулярным органическим акцептором, методами спектроскопии КР и оптического поглощения. В качестве полимерного донора выбран один из наиболее изученных сопряженных полимеров МЕН-PPV. В качестве акцептора использовался TNF. На примере МЕН-PPV/TNF впервые показана возможность образования донорно-акцепторного КПЗ сопряженного полимера в растворах. Взаимодействие в основном электронном состоянии между МЕН-PPV и TNF приводит к характерным изменениям оптических и КР-спектров смеси полимерного донора и низкомолекулярного акцептора. Эти изменения, изученные в пленках и растворах, описаны в экспериментальной части работы: сдвиги характеристических полос, изменения их ширин и интенсивностей в зависимости от концентрации акцептора. Затем обсуждаются особенности частичного переноса заряда с полимерной сопряженной цепи на относительно небольшую молекулу акцептора в основном электронном состоянии, приведено сопоставление со случаем полного переноса заряда, т. е. с легированными сопряженными полимерами. Показано, что КПЗ сопряженного полимера может иметь переменную стехиометрию. Обсуждается эффект резонансного КР в КПЗ сопряженного полимера, проявление которого оказалось весьма незначительным. Полученные данные указывают на то, что при образовании КПЗ может происходить увеличение планарности сопряженных фрагментов полимера, взаимодействующих с акцептором. Обсуждается, как образование КПЗ может влиять на одну из основ-

ных характеристик π -сопряженных цепей — эффективную длину сопряжения. Проведен качественный анализ изменения эффективного локального окружения полимерных цепей, образующих КПЗ.

2. ОБРАЗЦЫ

МЕН-PPV (Sigma-Aldrich, молярный вес $M = 125.000$ г/моль) растворяли в хлорбензоле при концентрации 2.5–5 г/л в течение 30–180 мин при 60 °С. Исследовали растворы и пленки смесей с молярным соотношением МЕН-PPV:TNF от 1:0.1 до 1:1 в расчете на мономерное звено полимера. Спектры КР измеряли на пленках, полученных методом полива раствора на неподвижную подложку. Оптическая плотность таких пленок на длине волны возбуждения КР 670 нм не превышала единицы. Спектры поглощения измеряли на пленках, полученных методом полива на подложку, вращающуюся со скоростью 1500 об./мин. Максимальная оптическая плотность таких пленок не превышала 0.5.

3. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для измерения спектров оптического поглощения использовали монохроматоры МСД-1 и МДР-4 (ЛОМО). В качестве источника излучения применяли галогенную лампу мощностью 60 Вт с задним отражателем. Спектры поглощения измеряли в диапазоне 400–900 нм. Растворы помещали в тонкую кварцевую кювету с толщиной полости 0.1 мм. Образцы устанавливались непосредственно за выходной щелью монохроматора. Для регистрации прошедшего света использовался широкоапертурный кремниевый фотодиод ФД-24К. Он устанавливался на расстоянии около 1 см за образцом, что позволяло также собирать свет, рассеянный в телесный угол около $\pi/5$ ср. Сбор рассеянного света существен для корректного измерения спектров оптического поглощения пленок МЕН-PPV/TNF [14]. Вклад от фотолюминесценции в спектр оптической толщины МЕН-PPV в такой конфигурации не превышал 1%. Сигнал с фотодиода измерялся при помощи техники синхронного детектирования.

Спектры КР измеряли при помощи двойного монохроматора ДФС52 (ЛОМО), построенного по схеме сложения дисперсий, оснащенного термоэлек-

трически охлаждаемым фотоэлектронным умножителем (R2949, Hamamatsu). В качестве источника возбуждения КР использовали диодный лазер с внешним резонатором, работающий на длине волны 670 нм [15]. Для подавления излучения люминесценции лазерного диода применяли спектральный фильтр, состоящий из дифракционной решетки и целевой диафрагмы. Спектральная ширина линии лазерного излучения по полувысоте составляла 2 см^{-1} , а его мощность на образце — 20 мВт.

Спектры КР пленок и растворов регистрировали в геометрии назад для диапазона частот КР $\nu = 900\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, включающего в себя все наиболее интенсивные полосы МЕН-PPV. В измеряемых спектрах КР присутствовала фоновая компонента, слабо зависящая от длины волны. Поэтому для каждого спектра вычитался фон, который аппроксимировался линейной зависимостью в спектральном диапазоне шириной 150 см^{-1} , включающем одну полосу КР.

Спектральная ширина аппаратной функции спектрометра по полувысоте составляла 6 см^{-1} . Положения пиков, ширины и интенсивности полос определяли из измеренных спектров при помощи метода наименьших квадратов. Аппроксимация проводилась по центральной части полосы шириной 15 см^{-1} гауссовой функцией. Это было сделано для того, чтобы минимизировать влияние спутанных полос и фона. При этом погрешности аппроксимации были существенно ниже случайных экспериментальных погрешностей. Ширины спектральных полос приведены без учета аппаратной функции спектрометра, так как интерес представляет прежде всего их изменение от образца к образцу.

Корректировки данных КР на спектральную чувствительность спектрометра не проводилось. Для определения изменений интенсивностей полос КР МЕН-PPV при добавлении TNF приведенные ниже спектры КР поглощающих образцов (смесей МЕН-PPV/TNF) скорректированы с учетом их спектра поглощения и геометрии сбора КР, поскольку в исследуемом спектральном диапазоне регистрации рассеянного света поглощение изменяется. В геометрии сбора назад измеряемый $S_m(\lambda)$ и истинный $S(\lambda)$ спектры КР связаны следующим образом в рамках одномерного приближения:

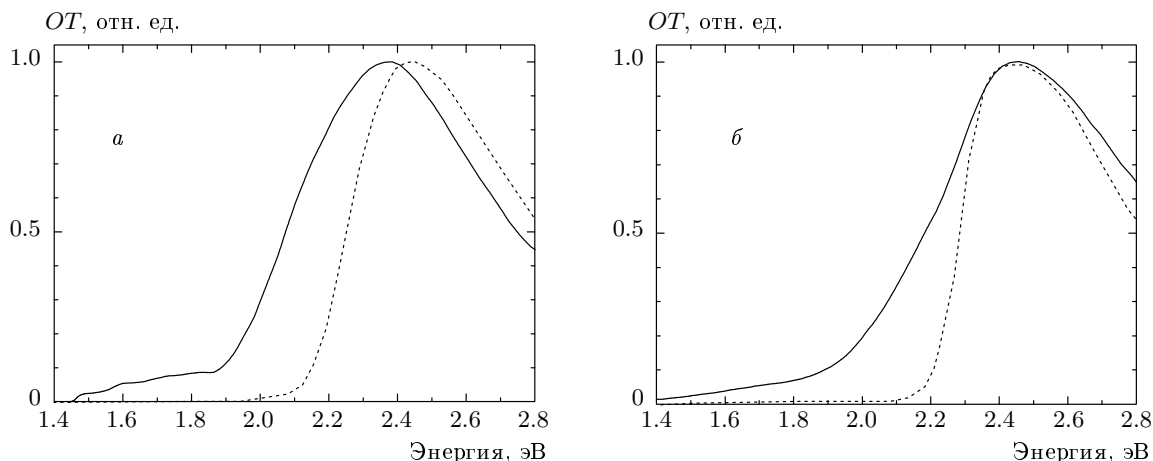


Рис. 2. Спектры поглощения чистого МЕН-РРV и эквимольной смеси МЕН-РРV/ТNF в пленках (а) и растворах (б). Концентрации МЕН-РРV и ТNF в растворах составляли 2.5 г/л. Сплошные линии — МЕН-РРV/ТNF, пунктирные — МЕН-РРV

$$S_m(\lambda) \approx \int_0^D S(\lambda) \exp\left(-\frac{xOT(\lambda_0)}{D}\right) \times \exp\left(-\frac{xOT(\lambda)}{D}\right) dx \approx S(\lambda) \frac{1 - \exp(-OT(\lambda_0) - OT(\lambda))}{OT(\lambda_0) + OT(\lambda)}, \quad (1)$$

где D — толщина пленки, OT — оптическая толщина, λ — длина волны рассеянного излучения (705–760 нм), λ_0 — длина волны возбуждения (670 нм). Если образец оптически толстый, т.е. $OT \gg 1$, из формулы (1) получаем

$$S(\lambda) \approx S_m(\lambda) [OT(\lambda_0) + OT(\lambda)]. \quad (2)$$

Измерение спектров КР растворов проводилось в оптически толстых образцах, поэтому для корректировки спектров использовалась формула (2). Оптическая толщина поливных пленок на длине волны 670 нм не превышала 2 и заметно менялась по апертуре образца, поэтому формула (2) использовалась для верхней оценки фактора коррекции спектра КР.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Оптическое поглощение

На рис. 2а представлены спектры поглощения пленок чистого МЕН-РРV и эквимольной смеси МЕН-РРV/ТNF в области основной полосы поглощения МЕН-РРV. Край оптического поглощения

ТNF находится около 3.1 эВ. Характерные изменения в спектре поглощения МЕН-РРV при добавлении ТNF заключались в появлении широкой полосы поглощения, простирающейся в ближний ИК-диапазон, и красном смещении всей полосы поглощения МЕН-РРV с центром при 2.5 эВ, достигающим 0.2 эВ на низкочастотном крае (см. рис. 2а). Широкая полоса поглощения была отнесена к донорно-акцепторному КПЗ, образуемому между МЕН-РРV и ТNF [6].

На рис. 2б приведены спектры поглощения растворов смеси МЕН-РРV/ТNF и чистого МЕН-РРV. Видно, что аналогично пленкам спектр поглощения раствора смеси имеет широкий длинноволновый хвост по сравнению с чистым МЕН-РРV. Однако красного сдвига полосы поглощения полимера в растворе смеси МЕН-РРV/ТNF не наблюдается (рис. 2б) в отличие от случая пленки (рис. 2а). Смещение полосы поглощения МЕН-РРV в пленке при смешивании с ТNF может быть связано с изменением эффективной длины сопряжения хромофоров МЕН-РРV и/или различием в локальном диэлектрическом окружении полимера в смеси по сравнению с чистым полимером (см. разд. 5).

4.2. Комбинационное рассеяние

4.2.1. Пленки

На рис. 3 показаны спектры КР пленок чистого МЕН-РРV и эквимольной смеси МЕН-РРV/ТNF. Эти спектры мало отличаются друг от друга. В спектрах хорошо различимы семь полос МЕН-РРV, час-

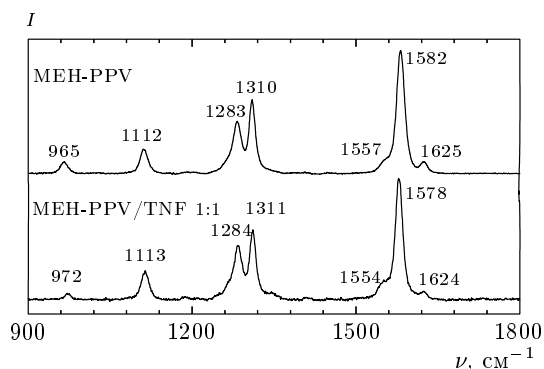


Рис. 3. Спектры КР пленок чистого MEH-PPV и эквимольной смеси MEH-PPV/TNF

тоты которых указаны на рис. 3. Полосы КР TNF практически неразличимы в спектре КР смеси, так как MEH-PPV имеет значительно большее сечение КР, чем TNF.

Наиболее сильные изменения спектра КР MEH-PPV при добавлении TNF наблюдались для двух полос с максимумами на частотах 1582 см^{-1} и 966 см^{-1} . Самую интенсивную полосу КР 1582 см^{-1} относят к симметричному валентному колебанию фенильной группы PPV [16,17]. Полосу 966 см^{-1} приписывают синфазному внеплоскостному деформационному колебанию связей СН винильной группы полимера [18–20]. Для планарной конфигурации полимерной цепи это колебание запрещено в спектре КР [19], но наблюдается в виде интенсивной полосы в ИК-спектрах [18]. Однако полоса 966 см^{-1} наблюдается в спектрах КР как PPV [9,19], так и его растворимых производных [21,22], указывая на то, что конформация полимерной цепи несколько отличается от планарной.

На рис. 4а показаны спектры КР пленок MEH-PPV/TNF в области полосы 1582 см^{-1} при различной молярной концентрации TNF. При ее увеличении эта полоса монотонно сдвигается в сторону меньших частот, максимальный сдвиг составляет 3.5 см^{-1} . При этом наблюдается сужение полосы 1582 см^{-1} . Зависимости ее частоты и ширины от молярного отношения TNF/MEH-PPV представлены на рис. 5а. Низкочастотный сдвиг полосы 1582 см^{-1} MEH-PPV при добавлении TNF наблюдался ранее в пленках при длине волны возбуждения КР 1064 нм и был приписан образованию межмолекулярного КПЗ между MEH-PPV и TNF в основном электронном состоянии [6].

Из характерных изменений спектров КР можно также отметить следующие. Полоса 1557 см^{-1} , на-

блюдаемая в виде плеча более интенсивной полосы с центром при 1582 см^{-1} (рис. 4а), также сдвигается при добавлении TNF. Близкие сдвиги полос 1557 см^{-1} и 1582 см^{-1} вполне ожидаемы, так как они обе отвечают в основном колебанию растяжения–сжатия фенильной группы PPV [20]. Соотношение интенсивностей I_{1557}/I_{1625} систематически возрастает с увеличением концентрации TNF (рис. 4а): интенсивность полосы 1557 см^{-1} растет, а полосы 1625 см^{-1} уменьшается.

У полосы КР MEH-PPV 966 см^{-1} в смеси с TNF изменяется как частота, так и интенсивность (см. рис. 4б). Частота этой полосы монотонно увеличивается с ростом концентрации TNF на величину до 7 см^{-1} . На рис. 4б приведена полоса 966 см^{-1} , нормированная на пиковую интенсивность полосы 1582 см^{-1} . Видно, что относительная интенсивность полосы 966 см^{-1} в смеси MEH-PPV/TNF 1:0.5 уменьшается примерно в 2 раза по сравнению со случаем чистого полимера (см. рис. 5б). Отметим, что аналогичный эффект увеличения частоты полосы 966 см^{-1} при добавлении TNF наблюдался в ИК-спектрах пленок MEH-PPV/TNF [23]. При этом ее интенсивность увеличивалась примерно на 50% в смеси с соотношением компонентов 1:0.4.

Различное оптическое поглощение компонентов КР-спектра с частотами $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, появляющееся в смеси MEH-PPV/TNF (рис. 2), дает незначительный вклад в уменьшение относительной интенсивности полосы 966 см^{-1} . Оценка этого вклада не превышает 10%, что следует из формулы (2).

На рис. 5 представлены наиболее существенные изменения КР-спектров в пленках смесей MEH-PPV/TNF в зависимости от молярной доли TNF. Приведены частоты полос 966 см^{-1} и 1582 см^{-1} , ширина полосы 1582 см^{-1} , а также относительная интенсивность I_{966}/I_{1582} . Видно, что эти параметры изменяются монотонно с увеличением доли TNF и насыщаются при соотношении MEH-PPV:TNF $\approx 1:0.5$.

Отметим, что все наблюдаемые изменения в спектрах КР пленок MEH-PPV при добавлении TNF для возбуждения на длине волны 670 нм были такими же, как и для возбуждения на длине волны 1064 нм [6], при котором поглощение смеси, по крайней мере, на порядок меньше.

4.2.2. Растворы

Для идентификации изменений интенсивностей полос MEH-PPV при смешивании с TNF в растворе использовали наиболее интенсивную полосу хлор-

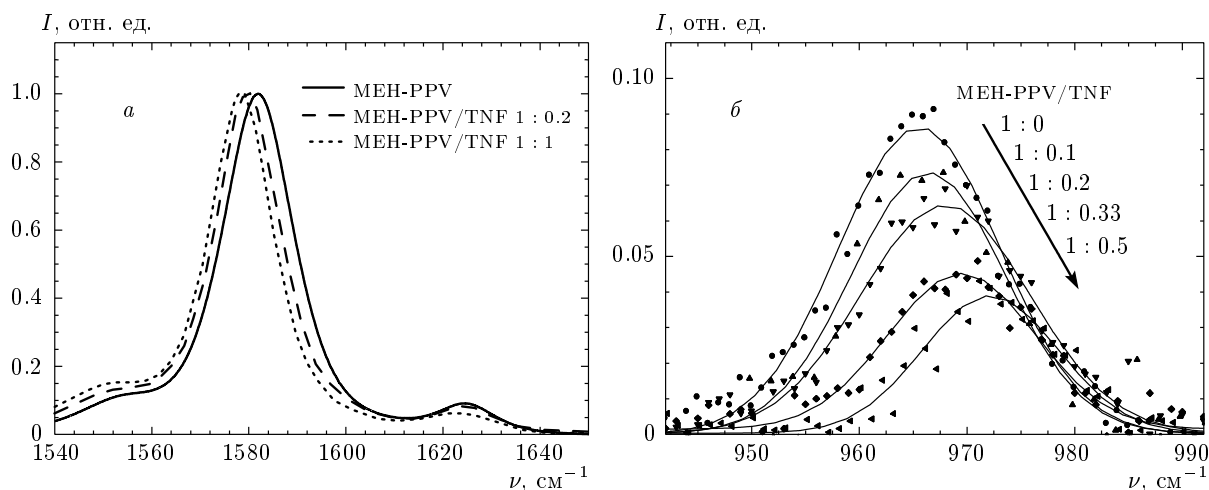


Рис. 4. Спектры КР пленок смесей MEH-PPV/TNF с различными молярными соотношениями компонент, нормированные на пиковую интенсивность полосы 1582 см⁻¹: 1582 (а), 966 (б) см⁻¹

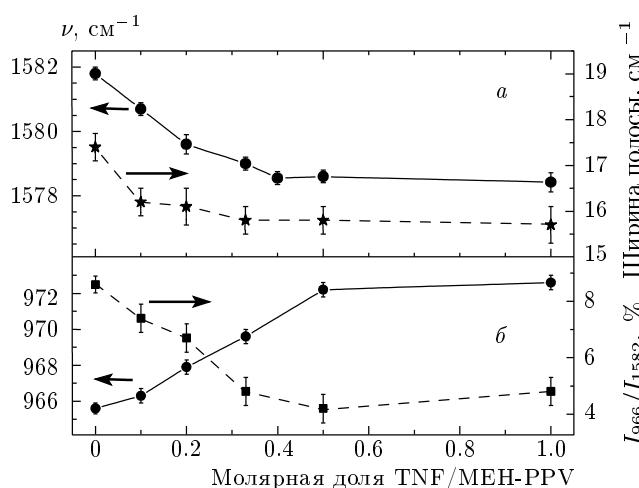


Рис. 5. Зависимости основных параметров полос КР 1582 см⁻¹ (а) и 966 см⁻¹ (б) в пленках смеси MEH-PPV/TNF от молярного отношения TNF/MEH-PPV

бензола 1003 см⁻¹ в качестве реперной. Действительно, малая концентрация растворенного MEH-PPV не должна влиять на спектр КР самого хлорбензола и полоса 1003 см⁻¹ не перекрывается с полосами MEH-PPV и TNF.

На рис. 6 изображены спектры КР растворов MEH-PPV и MEH-PPV/TNF. В спектре раствора смеси так же, как и в спектрах пленок, видны только полосы MEH-PPV, которые оказались намного интенсивнее полос TNF. Видно, что все полосы MEH-PPV, кроме полосы 966 см⁻¹, в несколько раз

интенсивнее в растворе смеси, чем в растворе чистого MEH-PPV. Это увеличение интенсивности следует отнести на счет эффекта резонансного КР, так как длина волны возбуждения КР 670 нм соответствует сильному поглощению смеси MEH-PPV/TNF и области прозрачности чистого MEH-PPV (рис. 2).

На рис. 7 представлены спектры КР растворов MEH-PPV и MEH-PPV/TNF в области полос 1580 см⁻¹ и 966 см⁻¹. Аналогично пленкам в растворе MEH-PPV/TNF наблюдается уменьшение частот полос с максимумами 1557 см⁻¹ и 1585 см⁻¹. Отметим, что величина сдвига в растворе больше и достигает 5 см⁻¹. Кроме того, в отличие от пленок происходит уширение полосы 1585 см⁻¹ (см. рис. 7а и таблицу). Аналогично пленкам при добавлении TNF частота полосы 966 см⁻¹ возрастает и ее интенсивность уменьшается. При этом сдвиг полосы 966 см⁻¹ составлял около 3.5 см⁻¹, что почти в два раза меньше, чем в пленках, а ее относительная интенсивность I_{966}/I_{1585} уменьшалась почти в 3 раза, что существенно больше, чем в пленках. Уменьшение интенсивности и увеличение частоты полосы 966 см⁻¹, наблюдаемые как в растворах, так и в пленках, по-видимому, являются характерными особенностями образования КПЗ между MEH-PPV и TNF.

В таблице приведены характерные изменения спектров КР MEH-PPV в растворе MEH-PPV/TNF. Значения, приведенные в таблице, получены из представленных выше спектров КР.

Таким образом, характер основных изменений спектров КР и поглощения смесей MEH-PPV/TNF

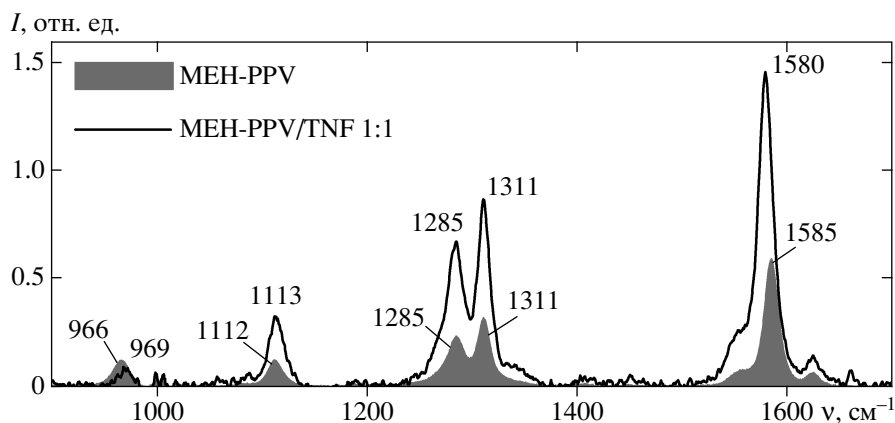


Рис. 6. Спектры КР MEH-PPV (2.5 г/л) и эквимолярной смеси MEH-PPV/TNF (2.5 г/л MEH-PPV и TNF) в растворах. Спектры нормированы на полосу хлорбензола 1003 см^{-1} , затем интенсивности полос растворителя вычтены. Спектр раствора MEH-PPV/TNF скорректирован на его спектр поглощения (рис. 2б) согласно формуле (2)

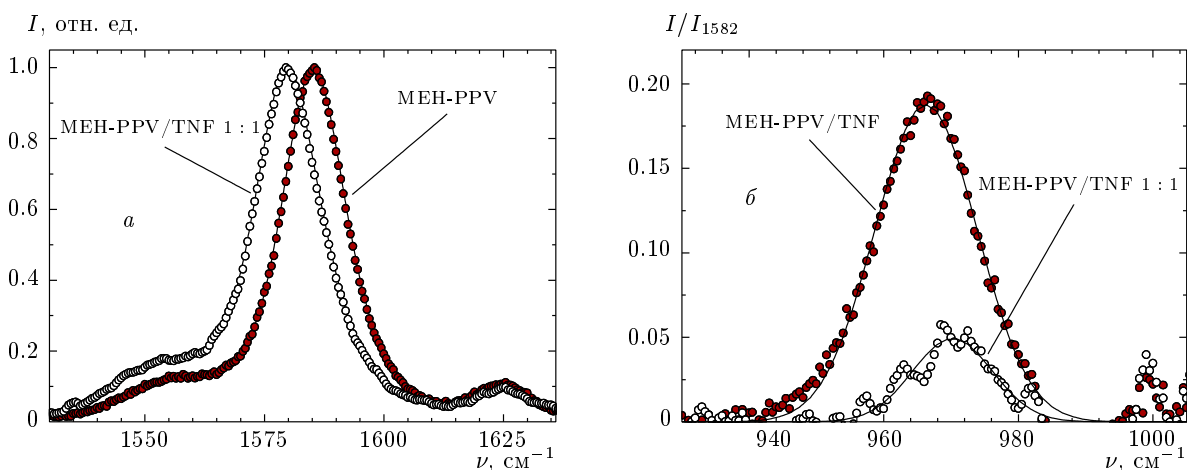


Рис. 7. Спектры КР растворов MEH-PPV (2.5 г/л) и эквимолярной смеси MEH-PPV/TNF (по 2.5 г/л MEH-PPV и TNF): полоса в области 1580 см^{-1} (а), полоса 966 см^{-1} (б). Спектры нормированы на пиковую интенсивность полосы в области 1580 см^{-1}

Параметры полос КР 966 см^{-1} и 1585 см^{-1} растворов MEH-PPV и эквимолярной смеси MEH-PPV/TNF

Образец	Положение пика, см^{-1}		Ширина полосы ^{а)} 1585 см^{-1}	$\frac{I_{966}^b}{I_{1585}}$, %
	966 см^{-1}	1585 см^{-1}		
MEH-PPV	966.6 ± 0.3	1584.9 ± 0.3	15.8 ± 0.3	18.0 ± 1.0
MEH-PPV/TNF	970.0 ± 0.4	1579.8 ± 0.3	18.7 ± 0.4	5.6 ± 1.0

Примечание. ^{а)} по полувысоте, ^{б)} значения рассчитаны по пиковым интенсивностям с учетом коррекции на спектр поглощения образца согласно формуле (2).

при увеличении концентрации TNF оказывается общим для пленок и растворов: появление полосы поглощения ниже края основного поглощения МЕН-PPV; уменьшение частоты полосы КР в области 1580 см^{-1} ; уменьшение относительной интенсивности полосы КР 966 см^{-1} и увеличение ее частоты. Вместе с тем, выявлено и существенное различие случаев пленок и растворов: в пленках МЕН-PPV/TNF наблюдался красный сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV, тогда как в растворах он отсутствовал.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Комплексы с переносом заряда в растворах и пленках

При смешивании МЕН-PPV и TNF в полосе прозрачности смеси появляется широкая полоса поглощения, наблюдаемая как в пленках, так и в растворах. Интенсивность этой полосы поглощения, нормированная на интенсивность основной полосы поглощения МЕН-PPV, примерно одинакова в растворах и в пленках. В спектрах КР смесей МЕН-PPV/TNF наблюдался низкочастотный сдвиг самой интенсивной полосы МЕН-PPV, достигающий 3.5 см^{-1} в пленках и 5 см^{-1} в растворах. Эти изменения в спектрах КР и оптического поглощения пленок были приписаны донорно-акцепторному КПЗ, образуемому между МЕН-PPV и TNF в основном электронном состоянии [5, 6]. Поскольку указанные выше изменения спектров КР и поглощения смесей МЕН-PPV/TNF аналогичны в пленках и растворах, можно сделать вывод, что КПЗ образуется также и в растворах. Насколько нам известно, межмолекулярные КПЗ сопряженного полимера в растворе ранее не наблюдались.

Согласно Малликену [1], в простейшей модели межмолекулярного КПЗ происходит перенос части электронной плотности с высшей заполненной молекулярной орбитали донора (МЕН-PPV) на низшую вакантную молекулярную орбиталь акцептора (TNF) в основном электронном состоянии. При этом можно ожидать, что уменьшение электронной плотности на связывающей высшей заполненной молекулярной орбитали МЕН-PPV приведет к уменьшению колебательных частот валентных С–С-связей. Это объясняет наблюдаемый низкочастотный сдвиг самой интенсивной полосы КР МЕН-PPV.

С другой стороны, это уменьшение частоты могло бы быть следствием увеличения эффективной длины сопряжения полимера и/или межмолекуляр-

ных взаимодействий, поскольку в пленках смесей наблюдается также красный сдвиг края оптического поглощения полимера (рис. 2а). Хорошо известно, что характерным признаком увеличения длины сопряженной цепи служит красное смещение ее основной полосы оптического поглощения. Аналогичным образом могут проявлять себя и межмолекулярные взаимодействия. Однако в растворах смесей красного сдвига полосы поглощения не наблюдалось (рис. 2б). Поскольку сдвиг полосы КР МЕН-PPV в области 1580 см^{-1} имел место и в пленках, и в растворах смеси, можно сделать вывод, что изменение длины сопряжения или межмолекулярных взаимодействий не является основной причиной этого сдвига.

Из исследований легированных PPV [9, 10, 20, 24], где величина перенесенного заряда кратна заряду электрона, известно, что валентные колебания фенильного кольца весьма чувствительны к изменению плотности π -электронов сопряженной цепи. Так, при p -легировании PPV частоты валентных колебаний фенильного кольца изменяются примерно на 30 см^{-1} [9, 10, 24]. Из этих данных можно сделать вывод, что сдвиг на $3.5\text{--}5\text{ см}^{-1}$ полосы в области 1580 см^{-1} , наблюдаемый в пленках и растворах смесей МЕН-PPV/TNF, соответствует уменьшению электронной плотности на сопряженной цепи примерно на $0.1e^-$.

5.2. Резонансное комбинационное рассеяние в комплексе с переносом заряда

Длина волны возбуждения КР 670 нм попадает в полосу поглощения КПЗ (рис. 2). Резонансные условия возбуждения КР для КПЗ означают, что эффективность КР может существенно возрасти по сравнению со случаем чистого полимера. Действительно, в спектрах растворов смесей МЕН-PPV/TNF интенсивности полос МЕН-PPV выше интенсивностей соответствующих полос чистого МЕН-PPV примерно в три раза (см. рис. 6), что следует отнести на счет эффекта РКР.

Можно полагать, что эффект резонансного возрастания интенсивности КР в пленках МЕН-PPV/TNF такого же порядка, как и в растворе. Хотя измерения абсолютных интенсивностей КР в спектрах пленок не проводилось, сильный эффект РКР мог бы проявляться в изменениях относительных интенсивностей и форм полос спектра КР. Например, если лишь некоторая часть сопряженных цепей МЕН-PPV участвует в образовании КПЗ, то только эти цепи должны проявляться в

спектре КР, как это обычно наблюдается в спектрах РКР сопряженных полимеров. Тем не менее, спектры КР пленок МЕН-PPV/TNF при возбуждении на длине волны 670 нм оказались очень близки по положениям полос и относительным интенсивностям к спектрам, полученным в работе [6] при возбуждении на длине волны 1064 нм, для которой оптическое поглощение КПЗ, по крайней мере, на порядок величины меньше, чем на 670 нм. Следовательно, эффект РКР для длины волны 670 нм, по-видимому, существенно не сказывается на положении и форме полосы в области 1580 см^{-1} .

Можно предположить, что эффект РКР не очень значителен, в силу того что вектор дипольного момента перехода, отвечающего поглощению КПЗ, почти перпендикулярен направлению цепи полимера, которому соответствует наибольшая компонента ее тензора КР. Это предположение основано на том, что для КПЗ сопряженных молекул характерна конфигурация плоскостей донора и акцептора «лицом к лицу» [25], в которой дипольный момент перехода КПЗ почти перпендикулярен плоскостям донора и акцептора [2, 26].

5.3. Особенности частичного переноса заряда с сопряженной цепи

Из рис. 4 видно, что полосы КР полимера 966 см^{-1} и 1580 см^{-1} при добавлении акцептора сдвигаются как целое, причем в пленках полоса 1580 см^{-1} при этом сужается (рис. 5). Существенно, что сдвиг и сужение наблюдаются и при малых концентрациях TNF (рис. 5). Отметим, что монотонные сдвиги полос КР МЕН-PPV с добавлением TNF качественно отличаются от изменений спектров КР при легировании PPV. Изменение уровня легирования приводит не к сдвигам, а к перераспределению интенсивностей между полосами, соответствующими легированным и нелегированным сопряженным цепям [27].

Поскольку эффект РКР существенно не сказывается на формах и положениях наблюдаемых полос КР, их сдвиг, наблюдаемый в пленках уже при малых концентрациях TNF, предполагает, что большинство полимерных цепей, активных в КР, вовлечено во взаимодействие с акцептором. В противном случае наблюдалось бы асимметричное уширение полосы в области 1580 см^{-1} при добавлении акцептора, отвечающее суперпозиции полос КР от вошедших в КПЗ и свободных цепей МЕН-PPV.

При добавлении одной молекулы TNF на десять мономерных звеньев МЕН-PPV происходит замет-

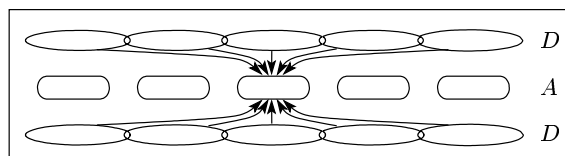


Рис. 8. Схема возможной геометрии КПЗ между сопряженным фрагментом МЕН-PPV (*D*) и молекулами TNF (*A*) при МЕН-PPV:TNF=1:0.5. Стрелки указывают перемещение плотности сопряженных π -электронов на одну молекулу TNF через «точки стока» электронной плотности

ный сдвиг и сужение полосы КР 1582 см^{-1} (рис. 5а). Это может означать, что в среднем каждая молекула акцептора взаимодействует с 10 мономерными звеньями полимера. Полагают, что сопряженные полимеры можно представить в виде набора сопряженных фрагментов, длина которых для МЕН-PPV составляет 2–9 мономерных звеньев [28]. Естественно предположить, что эффективная длина сопряжения задает число мономерных звеньев полимера, которые могут взаимодействовать с одной молекулой акцептора. Действительно, эффективная длина сопряжения определяет характерную длину делокализации π -электронов, что позволяет всем π -электронам сопряженного фрагмента взаимодействовать с одной молекулой TNF. При этом длина молекулы TNF такова, что ее молекулярные орбитали могут перекрываться с молекулярными орбиталями только одного мономерного звена МЕН-PPV. Таким образом, область контакта молекулы TNF с сопряженным фрагментом МЕН-PPV задает «точку стока» плотности π -электронов с полимера на акцептор (рис. 8). Среднее число мономерных звеньев в сопряженном фрагменте около 5 [28], поэтому взаимодействие с 10 звеньями полимера может быть обеспечено, если одна молекула акцептора будет взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами (рис. 8). Допустим, что при образовании КПЗ плоскость сопряженного фрагмента МЕН-PPV ориентирована по отношению к плоскости TNF «лицом к лицу». Тогда молекула TNF сможет взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами МЕН-PPV, если она будет находиться между ними (рис. 8), образуя две «точки стока». Отметим, что межмолекулярные донорно-акцепторные КПЗ такой конфигурации формируются для небольших сопряженных молекул (см., например, [29]).

При увеличении молярной концентрации TNF свыше 0.1 также происходит плавный сдвиг всей по-

лосы КР 1582 см^{-1} (рис. 4а). Это означает, что один сопряженный фрагмент полимера может взаимодействовать с несколькими молекулами TNF. Если каждая молекула TNF принимает на себя электронную плотность δ , то в первом приближении плотность π -электронов на сопряженном фрагменте полимера уменьшится на величину δN , где N — число молекул TNF, взаимодействующих с данным фрагментом. Максимальная молярная доля молекул TNF, взаимодействующих с МЕН-PPV, не превышает величины 0.5, что следует из насыщения сдвигов в спектрах КР (рис. 5) и поглощения [14] пленок МЕН-PPV/TNF, наблюдаемого с ростом концентрации TNF. Если при большой концентрации TNF каждое звено МЕН-PPV взаимодействует с молекулой TNF, то соотношение 1:0.5 находится в согласии с предположением об одновременном взаимодействии одной молекулы TNF с двумя сопряженными фрагментами (рис. 8). Следовательно, стехиометрия КПЗ в расчете на мономерное звено полимера может иметь вид $1 : X$ (МЕН-PPV:TNF), где $X \leq 0.5$. Минимальное значение X , отвечающее нашим экспериментальным данным, составляет $X = 0.1$.

5.4. Планаризация сопряженных фрагментов полимера

При добавлении TNF к МЕН-PPV в спектрах КР как растворов, так и пленок заметно меняется полоса 966 см^{-1} , отвечающая внеплоскостному деформационному колебанию связей C—H винильной группы: ее интенсивность уменьшается, а частота возрастает (рис. 5). Из литературных данных (см., например [19]) известно, что колебательная мода 970 см^{-1} , наблюдаемая как интенсивная полоса в спектре ИК-поглощения PPV и его олигомеров, в результате нарушения плоскостности винильной группы может проявляться в спектре КР. В этой же работе указывается на уменьшение частоты данной моды при переходе от олигомеров к полимеру, при котором, как считают авторы, происходит нарушение плоскостности сопряженной цепи. Полоса 966 см^{-1} отчетливо видна в спектрах КР растворов и пленок чистого МЕН-PPV (рис. 4б, 7б), указывая на некоторую непланарность конформации сопряженной цепи полимера, нарушающую C_{2h} -симметрию. Поэтому уменьшение относительной интенсивности полосы 966 см^{-1} I_{966}/I_{1582} и увеличение ее частоты, наблюдаемые как в пленках, так и в растворе смесей МЕН-PPV/TNF, предполагают, что сопряженные фрагменты полимера становятся более планарными при образовании КПЗ.

Если сопряженная цепь становится более планарной, то можно было бы ожидать увеличения эффективной длины сопряжения полимера. Увеличению эффективной длины сопряжения должно соответствовать красное смещение полосы оптического поглощения полимера. В смесях МЕН-PPV/TNF красное смещение полосы поглощения МЕН-PPV наблюдалось только в пленках, тогда как в растворах его не было (рис. 2). Следовательно, увеличение планарности в данном случае не приводит к увеличению эффективной длины сопряжения.

Нарушение C_{2h} -симметрии полимерной цепи, проявляющееся в появлении полосы КР 966 см^{-1} , может быть связано с двумя типами отклонения от планарности: торсионными деформациями и изгибами ее плоскости. Торсионные деформации полимерной цепи уменьшают перекрытие орбиталей p -электронов и, следовательно, существенно влияют на эффективную длину сопряжения. Поэтому увеличение планарности, связанное с уменьшением торсионных деформаций, должно сопровождаться возрастанием длины сопряжения цепей МЕН-PPV, взаимодействующих с TNF. Тем не менее, в растворах смесей не наблюдалось какого-либо смещения полосы поглощения полимера, которое можно было бы связать с изменением длины сопряжения. Вместе с тем можно предположить, что изгибные деформации плоскости сопряженной цепи могут влиять на перекрытие орбиталей p -электронов существенно слабее, поэтому такая деформация могла бы объяснить улучшение планарности сопряженной цепи без изменения ее эффективной длины сопряжения.

5.5. Красный сдвиг полосы поглощения полимера в пленках

Наблюдаемый красный сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV в пленках смесей может быть связан как с изменением длины сопряжения, так и с изменением локального диэлектрического окружения полимерных цепей, образующих КПЗ. Обсудим обе эти возможности.

5.5.1. Изменение длины сопряжения

Предположим, что сдвиг полосы поглощения МЕН-PPV при добавлении TNF в пленках вызван увеличением длины сопряжения полимера. На это может указывать увеличение отношения интенсивностей полос КР I_{1550}/I_{1625} [17], наблюдаемое в пленках МЕН-PPV/TNF (рис. 4а). Кроме того, увели-

чение эффективной длины сопряжения обычно сопровождается низкочастотным сдвигом валентных C–C-колебаний сопряженной цепи [30, 31]. Принято считать, что уменьшение колебательных частот и красные сдвиги спектров оптического поглощения, наблюдаемые при охлаждении, связаны в основном с увеличением длины сопряжения [22, 32, 33]. Наши измерения сдвигов спектров КР и оптического поглощения пленок МЕН-PPV при охлаждении указывают, что красному сдвигу края поглощения МЕН-PPV на 40 мэВ отвечает сдвиг полосы КР 1582 см^{-1} на 2 см^{-1} [34]. Аналогичные сдвиги при охлаждении наблюдались для пленок симметрично замещенного аналога МЕН-PPV [22].

Следовательно, если красный сдвиг края поглощения МЕН-PPV примерно на 0.2 эВ в пленках МЕН-PPV/TNF обусловлен в основном увеличением длины сопряжения полимера, то этому сдвигу должен отвечать низкочастотный сдвиг полосы КР 1582 см^{-1} , составляющий как минимум несколько обратных сантиметров. Разумно ожидать, что этот сдвиг будет аддитивен сдвигу, обусловленному частичным переносом заряда с полимера на акцептор. Тогда сдвиг полосы в области 1580 см^{-1} должен быть существенно больше в пленке, чем в растворе, где признаков изменения эффективной длины сопряжения при образовании КПЗ не наблюдается. Однако наблюдаемый сдвиг в пленке не превышает 4 см^{-1} , тогда как в растворе он составляет 5 см^{-1} . Таким образом, если степень переноса заряда между МЕН-PPV и TNF в растворе и в пленках примерно одинаковы, на что указывают наши экспериментальные данные, то изменение длины сопряжения вряд ли может быть основной причиной красного сдвига полосы поглощения полимера в пленках смесей. Отметим, что увеличение эффективной длины сопряжения могло бы объяснить такой красный сдвиг, если предположить, что оно сопровождается уменьшением степени переноса заряда между МЕН-PPV и TNF. Исследование этой возможности находится вне рамок настоящей работы.

5.5.2. Изменение локального окружения

Предложенная структура КПЗ (рис. 8), в которой одна молекула акцептора взаимодействует с двумя сопряженными цепями, предполагает, что образование КПЗ может заметно влиять на взаимодействие сопряженной цепи с ее локальным окружением. В пленках это межцепные взаимодействия и взаимодействия с молекулами акцептора. В растворах к этим взаимодействиям цепи с локальным окру-

жением добавляются взаимодействия с молекулами растворителя. Разумно ожидать, что эффект изменения диэлектрического локального окружения при образовании КПЗ более всего выражен в пленках. Действительно, в растворе взаимодействие полимера с молекулами растворителя, по-видимому, преобладает над взаимодействием с молекулами акцептора и межцепным взаимодействием. Тогда красный сдвиг полосы поглощения полимера при добавлении акцептора, наблюдаемый только в пленках, можно отнести на счет более выраженного взаимодействия сопряженной цепи, образующей КПЗ, с локальным окружением.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методами спектроскопии КР и оптического поглощения исследовано основное электронное состояние полимерных π -сопряженных цепей, образующих донорно-акцепторный КПЗ с низкомолекулярным органическим акцептором на примере системы МЕН-PPV/TNF. Показано, что взаимодействие в основном электронном состоянии между сопряженными цепями полимера и молекулами акцептора приводит к характерным изменениям спектров оптического поглощения и КР смесей по сравнению со спектрами исходных компонент. Изменения в спектрах КР полимера аналогичны в пленках и растворах и состоят в сдвигах характеристических полос, изменениях их ширины и интенсивностей. Изменения оптических спектров поглощения смесей включают в себя появление полосы КПЗ в оптической щели полимера как в растворах, так и в пленках, а также красный сдвиг основной полосы поглощения полимера, наблюдаемый только в пленках.

Полученные данные предполагают, что максимальный перенос электронной плотности с сопряженного сегмента полимера на молекулы акцептора в основном электронном состоянии КПЗ составляет примерно $0.1e^-$. При этом сопряженные фрагменты полимера, вовлеченные в КПЗ, могут стать более планарными. Показано, что если степень переноса заряда в растворах и пленках примерно одинакова, то эффективная длина сопряжения полимерных цепей заметно не изменяется при образовании КПЗ, несмотря на то что наблюдаемое поведение характеристической колебательной моды полимера 966 см^{-1} свидетельствует об увеличении их планарности. Существенно, что даже при малых концентрациях акцептора (10 % мол.)

большая часть сопряженных полимерных цепей, наблюдаемых в КР, вовлечена в КПЗ. Предложена геометрия КПЗ, в которой сопряженные фрагменты полимера могут образовывать КПЗ переменного состава МЕН-PPV:TNF=1:X, где $0.1 \leq X \leq 0.5$ в расчете на мономерное звено полимера, причем одна молекула TNF может взаимодействовать с двумя сопряженными фрагментами МЕН-PPV. Показано, что полимерные сопряженные цепи, вовлеченные в КПЗ, могут заметно изменять свое взаимодействие с локальным окружением, однако при этом их длина сопряжения, по-видимому, не меняется.

Работа выполнена при поддержке ЕОАРД/МНТЦ (грант № 2666Р) и РФФИ (грант № 04-02-16658). Авторы благодарят Д. С. Мартынова за обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 811 (1952).
2. S. P. McGlynn, Chem. Rev. **58**, 1113 (1958).
3. S. Hotta and K. Waragai, Synth. Met. **32**, 395 (1989).
4. B. Xu, D. Fichou, G. Horowitz, and F. Garnier, Synth. Met. **42**, 2319 (1991).
5. А. А. Бакулин, А. Н. Ходарев, Д. С. Мартынов и др., ДАН **398**, 774 (2004).
6. D. Yu. Paraschuk, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev et al., Письма в ЖЭТФ **81**, 583 (2005).
7. А. А. Бакулин, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev et al., Synth. Met. **147**, 221 (2004).
8. М. М. Сущинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, Наука, Москва (1969), с. 258.
9. S. Lefrant, E. Perrin, J. P. Buisson et al., Synth. Met. **29**, 91 (1989).
10. A. Sakamoto, Y. Furukawa, and M. Tasumi, J. Phys. Chem. **98**, 4635 (1994).
11. R. P. Van Duyne, T. W. Cape, M. R. Suchanski, and A. R. Siedle, J. Phys. Chem. **90**, 739 (1986).
12. A. Giraldo, R. Bozio, C. Pecile, and J. Torrance, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **86**, 287 (1982).
13. M. Ichida, T. Sohda, and A. Nakamura, Chem. Phys. Lett. **310**, 373 (1999).
14. S. G. Elizarov, A. E. Ozimova, D. Yu. Paraschuk et al., Proc. SPIE **6257**, 293 (2006).
15. В. В. Бруевич, С. Г. Елизаров, Д. Ю. Парашук, КЭ **36**, 399 (2006).
16. F. H. Long, D. Mcbranch, T. W. Hagler et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **256**, 121 (1994).
17. E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery et al., Phys. Rev. B **60**, 16519 (1999).
18. D. D. C. Bradley, R. H. Friend, H. Lindemberger, and S. Roth, Polymer **27**, 1709 (1986).
19. A. Sakamoto, Y. Furukawa, and M. Tasumi, J. Phys. Chem. **96**, 1490 (1992).
20. I. Orion, J. P. Buisson, and S. Lefrant, Phys. Rev. B **57**, 7050 (1998).
21. H. S. Woo, S. C. Graham, D. A. Halliday et al., Phys. Rev. B **46**, 7379 (1992).
22. F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi et al., J. Chem. Phys. **119**, 9777 (2003).
23. И. В. Головин, частное сообщение.
24. M. Baitoul, J. Wery, S. Lefrant et al., Phys. Rev. B **68**, 195203 (2003).
25. M. Saheki, H. Yamada, H. Yoshioka, and K. Nakatsu, Acta Cryst. **32**, 662 (1976).
26. A. Brillante and M. R. Philpott, J. Chem. Phys. **72**, 4019 (1980).
27. M. Baitoul, J. Wery, J. P. Buisson et al., Polymer **41**, 6955 (2000).
28. R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann et al., Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).
29. B. Dodson, R. Foster, A. A. S. Bright et al., J. Chem. Soc. B, 1283 (1971).
30. E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, and B. Horowitz, Phys. Rev. B **36**, 1535 (1987).
31. B. Tian, G. Zerbi, and K. Mullen, J. Chem. Phys. **95**, 3198 (1991).
32. J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin et al., Synth. Met. **82**, 159 (1996).
33. D. Yu. Paraschuk, S. A. Arnautov, A. N. Shchegolkhin, and V. M. Kobryanskii, Письма в ЖЭТФ **64**, 613 (1996).
34. В. В. Бруевич, М. О. Осотов, Е. М. Нечволодова, and Д. Ю. Парашук, *Int. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2007)*, Minsk (2007), Technical Digest, I10-2.