

Алиджанов Э.К., Пашкевич С.Н., Летута С.Н., Лантух Ю.Д., Раздобреев Д.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия

E-mail: ekaalid@yandex.ru

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЗАРЯДА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА

Нами исследована эффективность процесса переноса энергии фотовозбуждения в донорно-акцепторных (ДА) системах, сформированных из полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV) с добавлением простых и эндоэдральных фуллеренов. Проведенные нами исследования показали, что в ДА системах, сформированных в виде разбавленных растворов, эффективность переноса энергии на несколько порядков выше теоретически ожидаемой эффективности переноса энергии по диффузионно-контролируемому механизму. На основе сопоставления экспериментально измеренных спектров электронного поглощения толуольных растворов $Y@C_{82}$, C_{60} , C_{70} и спектра люминесценции МЕН-PPV провели оценку соответствующих Фёрстеровских радиусов резонансного переноса энергии. Установили существенное влияние миграции экситонов между звеньями полимера на процесс тушения люминесценции в исследуемых ДА системах. Показано что наиболее эффективной ДА системой является система, сформированная с использованием эндоэдральных фуллеренов.

Ключевые слова: донорно-акцепторные системы, резонансный перенос энергии, полупроводниковый полимер, фуллерены.

Alidzhanov E.K., Lantukh Yu.D., Letuta S.N., Pashkevitch S.N., Razdobreev D.A.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия

E-mail: ekaalid@yandex.ru

THE EXCITATION ENERGY AND CHARGE TRANSFER IN DONOR-ACCEPTOR SYSTEMS BASED ON SEMICONDUCTOR POLYMER

The effectiveness of energy transfer process of photo-excitation in donor-acceptor (DA) systems formed from semiconductor polymer poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) with the addition of simple and endohedral fullerenes were investigated. It is shown that the energy transfer efficiency in the systems formed in the form of dilute solutions is on several orders of magnitude higher than the theoretically expected energy transfer efficiency by the diffusion-controlled mechanism. On the basis of comparison of experimentally measured spectra of electron absorption of $Y@C_{82}$, C_{60} , C_{70} toluene solutions and the MEH-PPV luminescence spectrum the corresponding Förster radii of resonance energy transfer were estimated. For the tested DA systems a significant effect of exciton migration between polymer links on the process of luminescence quenching was established. It is shown that the DA system formed using endohedral fullerenes is most effective.

Key words: donor-acceptor systems, resonance energy transfer, semiconductor polymer, fullerenes.

Исследование процессов переноса энергии возбуждения и заряда в модельных донорно-акцепторных (ДА) системах является важной задачей в связи с большим потенциалом использования таких систем в медицине, молекулярной электронике, фотонике [1]. В качестве акцептора электрона часто используются фуллерены и углеродные нанотрубки [2]. Достоинством фуллереновых наноструктур является их высокая способность к восстановлению. Например, в растворах при редокс-потенциале 1.76 эВ производные фуллерена могут принимать до 6 электронов.

Моделирование процессов межмолекулярного переноса энергии возбуждения и заряда в ДА системах на основе известных математических моделей (диффузионно-контролируемый перенос, индуктивно-резонансный перенос и др.) позволяет получать важную информацию о ключевых характеристиках исследуемых систем (константы скорости переноса энергии, радиус Фёрстера, формирование комплексов с переносом заряда...).

В ДА системах, сформированных на основе π -сопряженных полимеров, резонансный перенос энергии может происходить между сопряженными

ми сегментами полимера. Это значительно увеличивает область миграции экситонов и, соответственно, вероятность передачи энергии акцептору с последующим разделением зарядов [3].

Для заселения возбужденных состояний акцептора скорость переноса возбуждения с донора на акцептор должна превышать суммарную скорость других каналов дезактивации возбужденных состояний донора, которая для большинства органических молекул составляет 10^9 с^{-1} .

В настоящей работе представлены результаты исследований эффективности переноса энергии и заряда в донор-акцепторных парах в полимерном композите и оценены акцепторные свойства различных аллотропных форм углеродных наноструктур.

Материалы и методы измерений

В работе изучался межмолекулярный перенос энергии возбуждения в ДА системах, сформированных на основе полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (*МЕН-PPV*), допированного простыми (C_{60} , C_{70}) фуллеренами и эндодральными ($Y@C_{82}$) металлофуллеренами. Исследуемые системы формировались как в виде смеси толуольных растворов ДА компонент ($C \approx 10^{-5} \text{ М}$), так и в виде пленок *МЕН-PPV*, допированных фуллереновыми тушителями.

Эффективности переноса энергии возбуждения и заряда в исследуемых донорно-акцепторных системах оценивали по тушению фотолюминесценции (ФЛ) сопряженного полимера в присутствии тушителя. Моделирование процессов тушения ФЛ пленок *МЕН-PPV* при их допировании C_{60} , C_{70} и $Y@C_{82}$ и проводили по аналитической модели [3], [4], в которой учитывается Фёрстеровский перенос энергии, как между звеньями полимерной цепи, так и между полимером и акцептором. Растворы $Y@C_{82}$, C_{60} , C_{70} в толуоле готовились с концентрацией $C=10^{-4} \text{ М}$. Раствор *МЕН-PPV* в толуоле готовился с концентрацией $C=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (в расчете на молярный вес мономера). В дальнейшем, при необходимости, концентрация этих растворов уменьшалась путем добавления растворителя.

Образцы толуольных растворов *МЕН-PPV* с фуллеренами готовили по следующей схеме.

В исходный раствор органического полимера с концентрацией $C_D=10^{-5} \text{ М}$ добавляли определенное количество раствора тушителя. При этом концентрация тушителей в смеси варьировалась в пределах $C_A=0 \div 10^{-5} \text{ М}$, а концентрация *МЕН-PPV* поддерживалась постоянной.

Образцы пленок *МЕН-PPV*, допированных тушителями, готовили следующим образом. Раствор *МЕН-PPV* в толуоле с концентрацией $C=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ разливали по стеклянным виалам. В каждую виалу добавляли $Y@C_{82}$, C_{60} , C_{70} в пропорции от 0 до 2 % относительно концентрации полимера. Затем по 50 мкл смеси из каждой виалы наносили на предметное стекло с последующим исключением растворителя. Плотность пленки *МЕН-PPV* составляла 1 г/см^3 , что соответствовало концентрации мономеров $2,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Концентрация (C_q) тушителей C_{60} , C_{70} и $Y@C_{82}$ в полученных образцах варьировалась в интервале $0,018 - 0,38 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На спектрофлуориметре SM2300, при спектральной ширине щелей 2 нм, измеряли спектры электронного поглощения и люминесценции сформированных образцов. Оптическая плотность растворов в максимуме спектра поглощения *МЕН-PPV* поддерживалась на уровне 0.5 – 0.7 при толщине кюветы 10 мм. Люминесценция возбуждалась светом длиной волны $\lambda_{EX}=440 \text{ нм}$.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены экспериментальные значения нормированной интегральной интенсивности люминесценции раствора ($C_D=10^{-5} \text{ М}$) *МЕН-PPV* в толуоле в зависимости от концентрации тушителей ($Y@C_{82}$, C_{60} , C_{70}) в координатах Штерна-Фольмера. Штриховыми линиями представлена линейная аппроксимация экспериментальных данных. Тангенс угла наклона полученных линейных зависимостей (коэффициент Штерна – Фольмера) определяет эффективность тушения люминесценции *МЕН-PPV*, следовательно, и эффективность переноса энергии в исследуемых ДА системах. Из представленных результатов видно, что $Y@C_{82}$ является самым эффективным акцептором энергии.

Полученные значения коэффициентов Штерна – Фольмера (K_{SF}), для исследуемых ДА систем, сведены в таблице 1.

Используя литературные данные о времени жизни синглетного возбужденного состояния МЕН-PPV [5], были рассчитаны константы скорости тушения для соответствующих ДА смесей. Результаты численных оценок также сведены в таблицу 1. Обращает на себя внимание необычно высокие значения полученных констант скорости тушения люминесценции. Оценка предельно допустимого значения константы скорости диффузионно-контролируемого процесса тушения на основе уравнения Смолуховского дает значение $k_d \approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{сек}^{-1}$, что на несколько порядков меньше полученных экспериментально значений k_b .

В растворах с высокой вязкостью значительный вклад в процесс тушения люминесценции ДА систем может давать дистанционный резонансный перенос энергии возбуждения. Проведем оценку эффективности резонансного переноса энергии в исследуемых ДА системах согласно теории Фёрстера. Скорость резонансного переноса энергии с донора (органический полупроводник) на акцептор (фуллерен) определяется величиной интеграла перекрытия нормированного спектра люминесценции флуорофора и спектра десятичной молярной экстинкции тушителя [6]:

$$k_F = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \tau \pi^5 n^4 N r^6} \int_0^\infty f_s(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu) \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (1),$$

где τ – время затухания люминесценции флуорофора, n – показатель преломления среды,

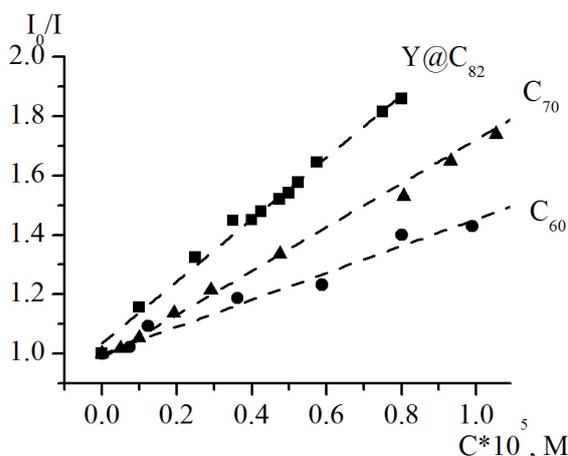


Рисунок 1 – Штерн-Фольмеровские зависимости интенсивности тушения люминесценции растворов МЕН-PPV тушителями - Y@C₈₂, C₇₀, C₆₀

N – число Авогадро, $\varepsilon_A(\nu)$ – молярная экстинкция акцептора энергии, $f(\nu)$ — спектр люминесценции флуорофора, нормированный по площади на единицу в шкале волновых чисел, Q_d – квантовый выход люминесценции флуорофора, $\langle k^2 \rangle$ – усреднённый параметр ориентации дипольных моментов.

Обычно вводят специальную переменную r_F – радиус Фёрстера, ограничивающий область тех расстояний, на которых резонансный перенос энергии более вероятен, чем люминесценция:

$$r_F^6 = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \pi^5 N} \int_0^\infty \frac{f_s(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu)}{n(\nu)^4} \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (2)$$

Корректный учёт всех размерностей приводит к следующему выражению для радиуса Фёрстера [6]:

$$R_F^6 = 5.86 \cdot 10^{-25} \frac{q^0}{n^4} \int_0^\infty f_s(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu) \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (3)$$

Экспериментальные спектры молярной экстинкции толуольных растворов Y@C₈₂, C₆₀, C₇₀ и нормированный спектр люминесценции МЕН-PPV раствора МЕН-PPV приведены на рисунке 2.

Соответствующие интегралы перекрытия представленных спектров рассчитывались путем численного интегрирования экспериментальных кривых:

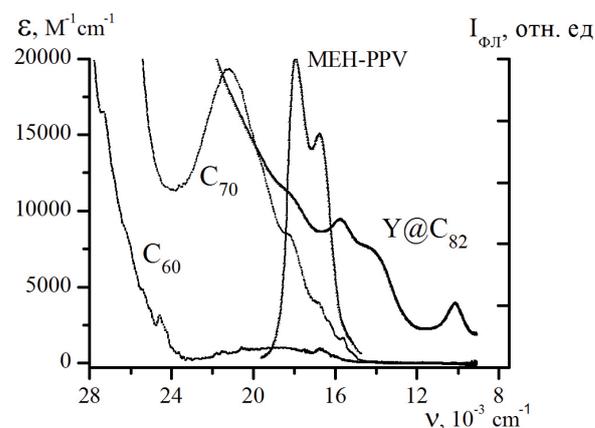


Рисунок 2 – Спектр ФЛ раствора МЕН-PPV и спектры десятичной молярной экстинкции растворов Y@C₈₂, C₆₀, C₇₀ в толуоле

$$\int_{Over} = \int_0^{\infty} F_D(\nu)\epsilon_A(\nu)\nu^{-4} d\nu \quad (4)$$

Результаты расчетов сведены в таблицу 1. Исходя из полученных значений интегралов перекрытия, были рассчитаны характерные Фёрстеровские радиусы резонансного переноса энергии для трех типов ДА смесей. При расчетах использовались следующие литературные данные: квантовый выход ФЛ донора в отсутствии тушителя $q^0=0,2$ [5]; индекс рефракции толуола $n=1,497$; время затухания люминесценции МЕН-PPV $\tau = 1$ нс [5]. Результаты расчетов также сведены в таблицу 1.

Согласно теории резонансного переноса энергии для ДА растворов [7], в случае медленной диффузии реагентов,

$$\frac{R_F^3}{R_t^2 \sqrt{D\tau_0}} \gg 1,$$

дистанционный перенос энергии в системе превалирует над столкновительным. В этом случае скорость резонансного переноса энергии определяется следующим выражением:

$$k_F \approx 4\pi \cdot 0.676 (D\tau_0)^{\frac{3}{4}} R_F^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\tau_0} \quad (5).$$

По формуле (5) выполнена оценка константы скорости резонансного переноса энергии k_F для исследуемых ДА смесей. При этом использовались рассчитанные значения соответствующих Фёрстеровских радиусов (таблица 1) и литературные данные о коэффициенте диффузии молекул в разбавленных растворах МЕН-PPV ($D \approx 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) [8]. Полученные значения

k_F также сведены в таблицу 1. Расчетные значения k_F скорости резонансного переноса энергии также существенно меньше экспериментальных значений k_b .

На следующем этапе исследовалась эффективность переноса энергии возбуждения в пленках МЕН-PPV допированных фуллереновыми структурами. На рисунке 3 приведены экспериментальные значения нормированной интегральной интенсивности люминесценции пленок МЕН-PPV в толуоле в зависимости от концентрации тушителей ($Y@C_{82}, C_{60}, C_{70}$).

Анализ полученных экспериментальных результатов по тушению ФЛ пленок МЕН-PPV проводили согласно аналитической модели тушения ФЛ [3]. В модели учитывается Фёрстеровский перенос энергии, как между полимером и акцептором, так и между звеньями полимерной цепи. В приближении однородного распределения акцептора, концентрация экситонных возбуждений в единичном объеме полимера $N(q)$ задается модельной функцией:

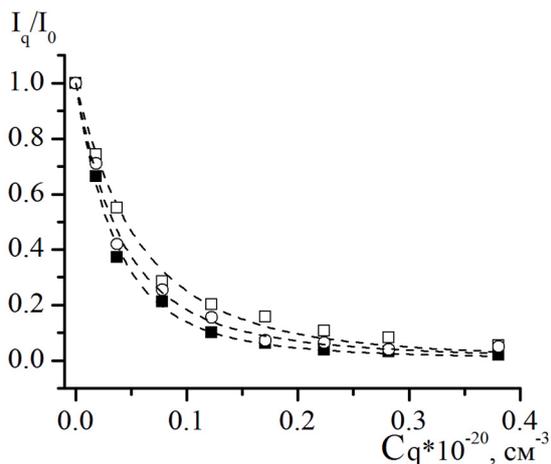


Рисунок 3 – Нормированная интегральная интенсивность люминесценции пленок МЕН-PPV в зависимости от концентрации (q): C_{60} – \circ , C_{70} – \square , $Y@C_{82}$ – \blacksquare . Штриховые линии – аппроксимация экспериментальных точек по модели [3]

Таблица 1

Акцептор энергии	$\int_{ov} * 10^{14}, \text{ М}^{-1}\text{см}^6$	$R_F, \text{ \AA}$	$K_{S-F} * 10^{-5}, \text{ М}^{-1}$	$k_b * 10^{-14}, \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$k_F * 10^{-9}, \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$
$Y@C_{82}$	10,996	37,0	1,04	1,04	1,9
C_{60}	0,842	24,1	0,45	0,45	1,1
C_{70}	5,593	33,1	0,72	0,72	1,6

(6),

$$N(q) = \frac{A}{B^2 - 1} \left\{ \frac{B^2 + (Cq)^2}{1 + C(q)^2} * \exp \left[Cq\pi \left(\frac{1}{B} - 1 \right) + 2Cq \left(\arctg(Cq) - \frac{\arctg\left(\frac{Cq}{B}\right)}{B} \right) \right] - 1 \right\}$$

$$\text{в которой } A = G\tau Q_d, \quad C = \frac{4\pi}{3} r_F^3 \sqrt{Q_d}, \quad B^2 = \frac{r_i^6 4\pi n Q_d}{3r_{min}^3} + 1,$$

где G – частота поглощения фотонов,
 τ – время жизни возбужденного состояния флуорофора,
 Q_d – квантовый выход люминесценции флуорофора,
 r_F – радиус Фёрстера для переноса энергии с полимера на тушитель,
 r_i – радиус Фёрстера для переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера,
 r_{min} – минимальное расстояние между сегментами полимера,
 n – полная концентрация мономерных звеньев,
 q – концентрация тушителя.

В частном случае, когда перенос энергии между сопряженными сегментами полимера идёт максимально эффективно, т. е. при $r_i \rightarrow \infty$ ($B \rightarrow \infty$), для $N(q)$ можно записать асимптотическое выражение:

$$N(q) \xrightarrow{B \rightarrow \infty} \frac{A \exp\{2Cq[\arctg(Cq) - \frac{\pi}{2}]\}}{1 + (Cq)^2} \quad (7)$$

С учетом того, что $N(q)$ в выражениях (1) и (2), а также экспериментально измеренное значение I_q/I_0 пропорциональны, нами проведены аппроксимации экспериментальных зависимостей I_q/I_0 модельными функциями (1) и (2). Для $Y@C_{82}$ наилучшее совпадение с экспериментом дала аппроксимация I_q/I_0 функцией (1) с параметрами: $B = 1,75 \pm 0,95$, $C = (12,9 \pm 1,2) * 10^{-20}$.

Для пленок *МЕН-PPV*, допированных C_{60} и C_{70} , наилучшее совпадение с экспериментом дала аппроксимация функцией (2) с параметрами $C = (5,3 \pm 0,21) * 10^{-20}$ и $C = (6,9 \pm 0,32) * 10^{-20}$ со-

ответственно. Согласно литературным данным [5] квантовый выход люминесценции *МЕН-PPV* составляет $Q_d = 0,2$. Используя полученные значения параметра аппроксимации C , произвели оценку величины радиуса Фёрстера (r_F) для исследуемых ДА систем. Результаты аппроксимации и полученные значения r_F сведены в таблицу 2.

Полученные значения Фёрстеровских радиусов для пленочных ДА систем коррелируют со значениями r_F , полученными для соответствующих ДА растворов.

Эта корреляция указывает на схожесть механизмов переноса энергии в растворах и в полимерных пленках. Большую величину константы скорости бимолекулярного тушения люминесценции, полученную при исследовании переноса энергии в ДА растворах, вероятно, следует связывать с возможностью миграции экситонного возбуждения по полимерной цепочке на расстояния до 10^{-20} нм [4]. Такой процесс миграции в состоянии повысить эффективность резонансного переноса энергии в полимерных ДА системах на несколько порядков по сравнению с низкомолекулярными системами.

Для пленочных ДА систем с простыми фуллеренами процесс миграции экситонов между звеньями полимера ($B \rightarrow \infty$) существенно влияет

Таблица 2

Акцептор энергии	$C^* 10^{-20}$	B	$R_F, \text{ \AA}$
$Y@C_{82}$	12,9	1,75	40,0
C_{60}	5,3	$\rightarrow \infty$	30,4
C_{70}	6,9	$\rightarrow \infty$	33,1

на процесс тушения ФЛ. В случае пленочных ДА систем с эндодральными фуллеренами ($B=1.75$) на тушение ФЛ преимущественно оказывает влияние процесс резонансного переноса энергии между звеньями полимера и молекула-

ми $Y@C_{82}$. Наиболее эффективной ДА системой из всех исследуемых образцов является система, сформированная с использованием эндодральных фуллеренов.

20.07.2018

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Оренбургской области (проект 18-42-560005) с использованием оборудования и установок ЦКП ИМНТ ОГУ

Список литературы:

1. Ding, Y.; Zhu, W.-H.; Xie, Y. Development of ion chemosensors based on porphyrin analogues. // Chem. Rev. 2017, 117, pp. 2203–2256.
2. V. D. Mihailetschi, H. X. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly (3-Hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells // Adv. Funct. Mater.-2006, Vol. 16, № 5.-pp. 699-708.
3. S. A. Zapumidi, Yu. V. Krylova, and D. Yu. Parashuk. Analytical model for photoluminescence quenching via Forster resonant energy transfer in a conjugated polymer doped by energy acceptors// Phys. Rev. B. - 2009.- V.79. -P. 205208(1-9).
4. V. I. Arkhipov, and H. Bassler. Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers. // Pphys. Stat. Sol. (a) -2004. Vol. 201. -№ 6, pp. 1152–1187.
5. Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Parashuk D.Y. Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation // Synth. Met.-2004.-Vol. 147.-№. 1-3.-pp. 287-291.
6. Lakowicz J. R., Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, 3rd ed.,: 2006, P.954.
7. Gösele U., Hauser M., Klein U.K.A., Frey R.) Diffusion and longrange energy transfer. // Chem. Phys. Lett., 1975, Vol. 34, pp. 519-522.
8. Y.C. Li, C.Y. Chen, Y.X. Chang, P.Y. Chuang, J.H. Chen, H.L. Chen, C.S. Hsu, V.A. Ivanov, P.G. Khalatur, S.A. Chen, Scattering Study of the Conformational Structure and Aggregation Behavior of a Conjugated Polymer Solution. // Langmuir, 2009, Vol. 25, pp. 4668-4677.

Сведения об авторах:

Алиджанов Эскендер Куртаматович, доцент кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области биохимической физики

Лантух Юрий Дмитриевич, доцент кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области оптики, спектроскопии

Легута Сергей Николаевич, профессор кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области оптики, биофизики

Пашкевич Сергей Николаевич, доцент кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, директор Института микро- и нанотехнологий, доцент, специалист в области физики полупроводников

Раздобреев Дмитрий Анатольевич, старший преподаватель кафедры биофизики и физики конденсированного состояния Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, специалист в области химии твердого тела

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, д. 13