

02

Спектроскопическое и квантово-химическое исследование галогенсодержащих производных поли-N-эпоксипропилкарбазола

© Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, А.К. Нурмаханова, Д.А. Темирбаева

Институт молекулярной нанопотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Казахстан

e-mail: genia_sv@mail.ru, niazibrayev@mail.ru

Поступила в Редакцию 16.03.2018 г.

Приведены результаты исследования оптических свойств проводящих полимеров — производных РЕРС с тяжелыми атомами. Показано, что тяжелый атом в структуре полимерной молекулы приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции. Это является следствием понижения энергии электронных уровней из-за изменения распределения электронной плотности в системе π -электронов в хромофорах 2IPEPC и 3BrPEPC. В спектрах флуоресценции РЕРС с тяжелыми атомами, как и в материнском полимере, можно выделить две полосы. Полоса излучения с максимумом на 380 nm принадлежит мономерным центрам свечения, а длинноволновая с максимумом около 420 nm — эксимерам полимеров. Тяжелый атом изменяет соотношение интенсивностей мономерной и эксимерной полос. Времена жизни флуоресценции в присутствии тяжелого атома также уменьшаются. Квантово-химическая оценка констант внутримолекулярных переходов показала, что в галогенсодержащих РЕРС вероятность синглет-триплетной интеркомбинационной конверсии выше по сравнению с РЕРС. Это приводит к заметно более интенсивной фосфоресценции йод- и бромсодержащих полимеров и сокращению времени жизни свечения. Полученные результаты могут быть использованы при разработке композитных материалов на основе фотопроводящих полимеров для фотоэнергетики и оптоэлектроники.

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46698.74-18

Введение

Полупроводниковые полимеры активно используются как для изготовления устройств молекулярной электроники в качестве проводящих элементов [1], так и в устройствах хранения информации [2]. В последнее время наиболее популярной областью использования таких полимеров является органическая фотовольтаика [3–6].

В работах [7,8] установлено, что в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола (РЕРС), допированных катионным полиметиновым красителем, дополнительным каналом релаксации возбужденных состояний красителя является образование и рекомбинация электрон-дырочных пар (ЭДП), что проявляется в появлении рекомбинационной люминесценции. Было показано, что добавление примеси KI в полимерную пленку приводит к снижению величины магнитного эффекта на рекомбинационную люминесценцию вследствие конкуренции между синглетным и триплетным каналами образования ЭДП. В солнечных ячейках полимерная матрица наряду с участием в генерации и рекомбинации носителей заряда через невозбужденное основное состояние может поглощать солнечное излучение в УФ области спектра. Поэтому важными становятся вопросы трансформации световой энергии через возбужденные электронные состояния используемых материалов.

В настоящей работе приведены результаты исследования возбужденных синглетных и триплетных состояний фотопроводящих полимеров — производных РЕРС с тяжелыми атомами. Интерес к галогенпроизводным РЕРС

связан с тем, что тяжелые атомы в полимерном соединении могут усиливать спин-орбитальное взаимодействие как внутри полимера, так и в примесных молекулах красителя [9]. Это позволит использовать долгоживущие возбужденные триплетные состояния молекул красителя для увеличения вероятности образования ЭДП. Рост числа ЭДП приведет к увеличению фототока в полимерных солнечных ячейках.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны РЕРС и его производные, модифицированные тяжелыми атомами — диiod-РЕРС (2IPEPC) и трибром-РЕРС (3BrPEPC) (рис. 1).

Пленки были приготовлены методом полива из растворов полимеров в хлороформе. Концентрация полимера в пленке была равна 7 mass%. Пленки наносили на подложки из плавленого кварца. Хлороформ марки х.ч. дополнительно очищали методом перегонки.

Спектры поглощения исследуемых полимеров были измерены на спектрофотометре Cary-300 (Agilent). Спектры флуоресценции и фосфоресценции были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Времена жизни возбужденного состояния полимеров измерялись с помощью импульсного спектрофлуориметра с пикосекундным возбуждением с регистрацией в режиме время–коррелированного счета фотонов (Becker&Hickl, Germany). Для возбуждения образцов был использован лазер с $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$.

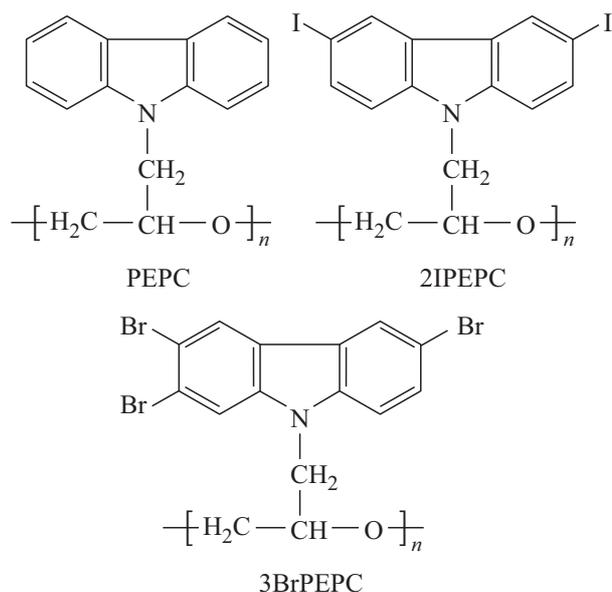


Рис. 1. Структурные формулы полимеров.

Поиск оптимальной конформации осуществляли с помощью методов молекулярной механики, а расчет спектральных характеристик — неэмпирическим методом TD DFT/B3LYP с использованием программного пакета Gaussian 09W Revision-A.02. Расчет проводился для мономерных звеньев исследуемых полимеров в вакууме. Оценка скоростей фотофизических процессов проводилась полумэмпирическим методом INDO/s со спектроскопической параметризацией согласно работам [10,11].

Результаты и обсуждение

Моделирование электронной структуры и фотофизических процессов в молекулах PEPC, 2IPEPC и 3BrPEPC было выполнено для мономерных звеньев с конформацией, установленной методом молекулярной механики. Расчет показал, что наиболее оптимальной и вероятной конформацией мономерного звена исследуемых полимеров является такая, в которой карбазольный цикл выведен из плоскости молекулы и повернут на 9.5° против часовой стрелки. При этом угол наклона между данным фрагментом и эпоксипропиловым остатком равен 114° .

Оценка величины заряда на атомах мономерных звеньев PEPC и его галогенпроизводных по Малликену в мономерных звеньях показала, что положительный заряд сконцентрирован на центральном пиррольном кольце карбазола. Атомы углерода в фенильных циклах заряжены отрицательно, а соседние атомы водорода имеют положительный заряд. Отрицательный заряд расположен на атоме кислорода и двух атомах углерода, при помощи которых мономерные звенья соединяются между собой и образуют полимерное звено. При возбуждении молекулы заряды на атомах углерода, входящих в фенольные кольца, уменьшаются. В то же время отрицательный

Таблица 1. Рассчитанные спектральные характеристики мономерного звена PEPC и его производных

Состояние	E, eV	λ, nm	f	Занятая молекулярная орбиталь	Незанятая молекулярная орбиталь	% вклада
PEPC						
S_1	3.6886	336	0.05	HOMO HOMO-1	LUMO LUMO+1	69 14
S_2	4.2739	290	0.30	HOMO HOMO-1 HOMO-1	LUMO LUMO+1 LUMO	63 20 11
S_3	4.9778	249	0.45	HOMO HOMO-1 HOMO	LUMO+1 LUMO LUMO+2	57 26 16
S_4	5.1023	243	0.06	HOMO-1 HOMO-2 HOMO-1	LUMO LUMO LUMO+2	17 62 18
S_5	5.1425	241	0.02	HOMO-1 HOMO	LUMO+1 LUMO+2	57 36
S_6	5.5936	221	0.12	HOMO HOMO-3	LUMO+2 LUMO	53 31
S_7	5.6936	218	0.51	HOMO HOMO HOMO-1	LUMO+3 LUMO+1 LUMO	60 19 18
S_8	5.9438	209	0.11	HOMO-2 HOMO HOMO-1	LUMO LUMO+3 LUMO+2	44 41 15
S_9	6.0158	206	0.05	HOMO-1 HOMO-3 HOMO	LUMO+2 LUMO LUMO+3	53 20 21
S_{10}	6.0964	203	0.02	HOMO-3 HOMO-2 HOMO-1	LUMO LUMO LUMO+2	60 18 18
2IPEPC						
S_1	3.4364	361	0.025	HOMO HOMO-1	LUMO LUMO+3	69 10
S_2	4.0127	309	0.08	HOMO-1 HOMO HOMO-2	LUMO LUMO+3 LUMO	64 25 12
S_3	4.4820	276	0.11	HOMO HOMO-2	LUMO+2 LUMO	51 45
S_4	4.7228	262	0.001	HOMO-1 HOMO	LUMO+2 LUMO+1	65 17
S_5	4.7780	259	0.74	HOMO-2 HOMO	LUMO LUMO+3	51 38
3BrPEPC						
S_1	3.4072	364	0.03	HOMO HOMO-1	LUMO LUMO+2	70 12
S_2	3.9947	310	0.007	HOMO-1 HOMO	LUMO LUMO+3	62 28
S_3	4.5800	271	0.16	HOMO-2 HOMO-1	LUMO LUMO	68 12
S_4	4.6015	269	0.35	HOMO HOMO-3	LUMO+3 LUMO+2	55 33
S_5	4.7169	262	0.40	HOMO-3 HOMO-1	LUMO+2 LUMO+2	57 27

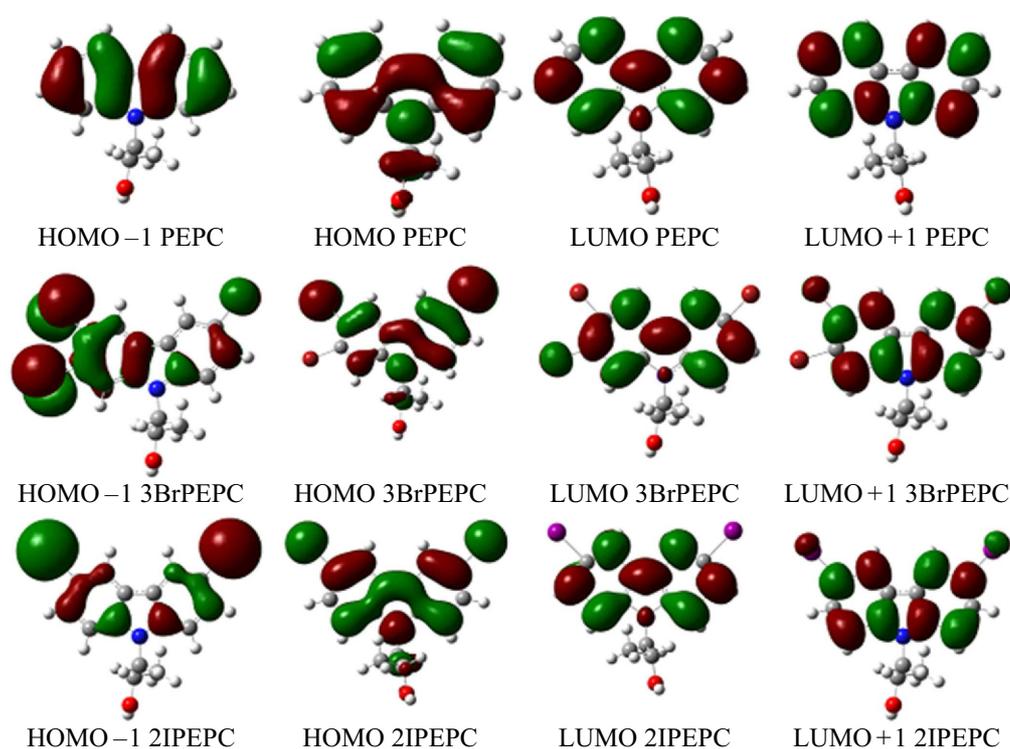


Рис. 2. Распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях PEPC, 2IPEPC и 3BrPEPC.

заряд на атоме азота пиридинового цикла и атомах углерода увеличивается. Это приводит к росту заселенности данных связей и свидетельствует о возможности осуществления внутримолекулярного переноса заряда. Для молекул с тяжелыми атомами были получены аналогичные результаты. Таким образом, наличие тяжелого атома не оказывает заметного влияния на распределение зарядов внутри изучаемых соединений.

При расчете электронной структуры молекулы PEPC был получен спектр поглощения с максимумами на 249, 290 и 336 nm. Силы осцилляторов равны 0.45, 0.3 и 0.05 соответственно. Первая полоса поглощения обусловлена переходом молекулы из состояния S_0 в S_3 , а следующие полосы переходами $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_1$. Переход $S_0 \rightarrow S_1$ имеет очень маленькую интенсивность. Результаты расчета спектральных характеристик PEPC и его производных приведены в табл. 1.

Как видно из данных, оптически разрешенный переход на 336 nm для PEPC, а также слабо разрешенные переходы около 360 nm для 2IPEPC и 3BrPEPC сформированы в основном перераспределением электронной плотности между орбиталями HOMO-LUMO с некоторой примесью соседних орбиталей. Как показал расчет, для мономера PEPC основная часть электронной плотности HOMO-орбитали сконцентрирована вдоль длинной оси карбазольного цикла по связям между углеродными атомами (рис. 2). На орбитали HOMO-1 электронное облако сконцентрировано вдоль короткой оси карбазольного ядра и проходит по связям между атомами углерода. При

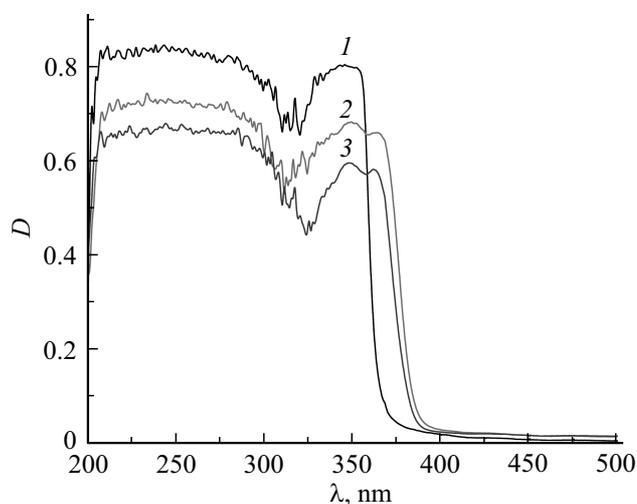


Рис. 3. Измеренные спектры поглощения пленок: 1 — PEPC, 2 — 2IPEPC, 3 — BrPEPC.

возбуждении молекулы происходит концентрирование электронной плотности на атомах, имеющих большую величину заряда.

В присутствии тяжелых атомов наблюдаются небольшие изменения электронной плотности. В частности, атомы йода или брома перетягивают на себя часть электронной плотности в основном состоянии. При поглощении фотона происходит перераспределение электронной плотности по связям атомов углерода и атомами

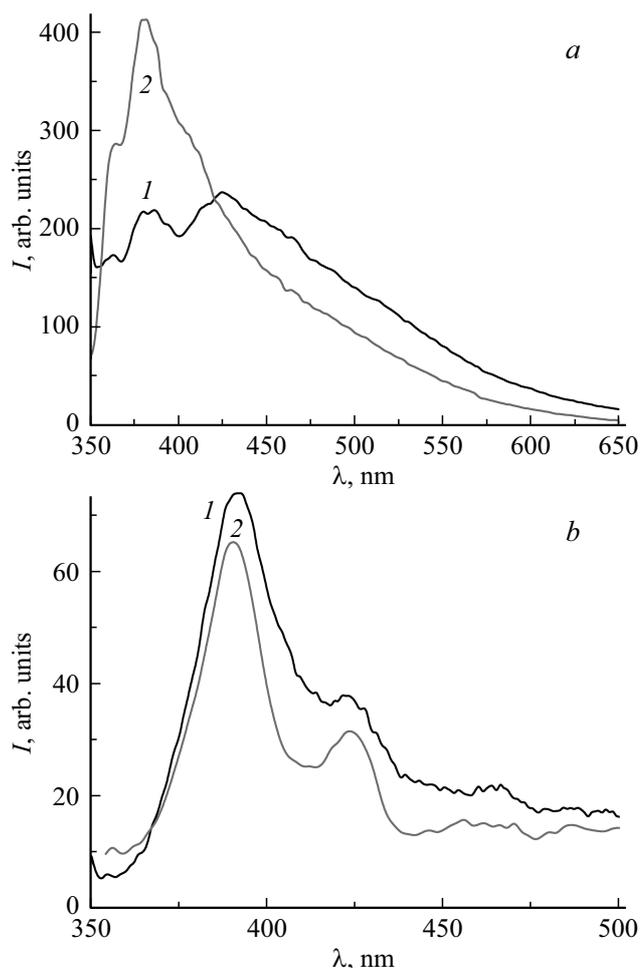


Рис. 4. Спектры флуоресценции пленок (а) РЕРС при различных температурах, $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм: 1 — 293 К, 2 — 77 К; (б): 1 — 3BrРЕРС, 2 — 2BrРЕРС при $T = 293$ К.

водорода, входящими в карбазольный остаток. При этом тяжелые атомы задействованы слабо.

Экспериментально полученные спектры поглощения полимерных пленок РЕРС и его производных представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, спектры поглощения исследуемых полимеров расположены в виде широких полос в УФ области спектра. В спектре поглощения РЕРС можно выделить две полосы почти одинаковой интенсивности — в области 320–360 нм с максимумом около 340 нм и полосой от 200 до 300 нм. Край спектра поглощения приходится на 364 нм. Спектр поглощения совпадает с данными, приведенными другими авторами [12–14]. В присутствии тяжелого атома наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения полимеров почти на 20 нм и проявление максимумов на 361 и 364 нм. При этом поглощение в области 200–300 нм практически не изменяется.

При сравнении экспериментальных и рассчитанных спектров поглощения можно сказать, что коротковолновая полоса поглощения для всех трех полимеров на 200–300 нм сформирована в основном переходами с

Таблица 2. Времена жизни флуоресценции полимерных пленок, $T = 77$ К

Образец	$\lambda_{\text{рег}}, \text{nm}$	τ, ms
2BrPEPC	590	5
3BrPEPC	555	5
PEPC	505	9

основного состояния S_0 на возбужденные состояния S_3 и выше. В их формировании преимущественно задействованы переходы между молекулярными орбиталями НОМО-1, НОМО-2, НОМО и ЛУМО+1. То есть поглощение в коротковолновой области связано с переходами из более глубоких молекулярных орбиталей карбазольной части РЕРС, энергия которых различается на 0.3–0.4 eV (табл. 1). Это формирует практически непрерывное поглощение [15]. Полосы поглощения в области 320–360 нм формируют переходы молекулы из S_0 в состояния S_1 и S_2 [16]. Как видно из данных табл. 1 и рис. 3, данные переходы являются менее разрешенными и связаны с орбиталями НОМО–ЛУМО. Аналогичные данные были получены и при расчете мономеров 2BrPEPC и 3BrPEPC. Различия в силе осцилляторов переходов $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ и выше наиболее заметны в случае добавления тяжелых атомов в структуру мономера, что видно из экспериментального спектра поглощения.

На основании расчетных и экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что при добавлении тяжелого атома происходит длинноволновый сдвиг полос поглощения, что является следствием понижения энергии возбуждения из-за смещения распределения электронной плотности в системе π -электронов в хромофорах 2BrPEPC и 3BrPEPC.

При исследовании спектрально-люминесцентных характеристик полимерных пленок РЕРС были получены спектры, показанные на рис. 4, а.

Как видно из рисунка, в спектре флуоресценции пленок РЕРС наблюдается несколько пиков. Для пленки РЕРС при комнатной температуре основной максимум расположен на 426 нм с плечом около 380 и 364 нм. Понижение температуры приводит к увеличению интенсивности свечения полимера на 364 и 380 нм, а также к снижению интенсивности свечения на 426 нм. Последняя полоса проявляется в виде плеча на кривой флуоресценции. Анализируя полученные данные, можно сказать, что излучение с максимумом на 360 и 380 нм является излучением мономерных центров, в то время как длинноволновая полоса излучения около 420 нм связана с образованием эксимеров [17]. Понижение температуры пленки приводит к снижению эффективности их образования, что является известным явлением [18]. В результате этого интенсивность мономерного свечения возрастает.

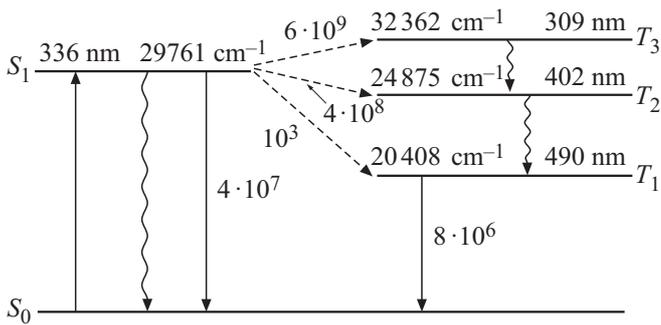


Рис. 5. Схема электронных состояний и внутримолекулярных переходов в мономерном звене РЕРС. Константы скоростей представлены в s^{-1} .

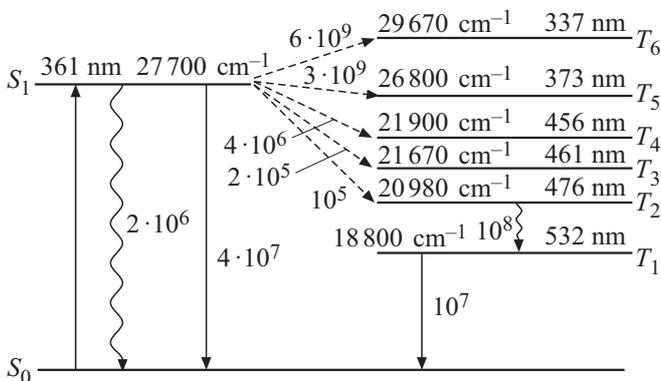


Рис. 6. Схема электронных состояний и внутримолекулярных переходов в мономерном звене 3BrPEPС. Константы скоростей представлены в s^{-1} .

Для полимеров с тяжелыми атомами наблюдается батохромный сдвиг полосы флуоресценции (рис. 4, *b*). При этом происходит изменение соотношений интенсивности свечения мономерных и эксимерных центров. Так, более интенсивным становится максимум на 390 nm, а свечение около 422 nm проявляется в виде плеча спектра. При этом интенсивность флуоресценции пленок 3BrPEPС и 2IPEPС почти в 3 раза меньше интенсивности свечения РЕРС. Времена жизни быстрой флуоресценции, зарегистрированные на 420 nm, равны 4 ns для РЕРС, 1.1 ns для 2IPEPС и 1.6 ns для 3BrPEPС.

При исследовании влияния тяжелого атома на скорости фотофизических процессов в пределах мономерных звеньев РЕРС проводилась оценка констант скоростей излучательного процесса (сплошные линии), внутренней конверсии (волнистые линии) и интеркомбинационной конверсии (пунктирные линии). Для молекулы РЕРС была получена схема, показанная на рис. 5.

Из рисунка видно, что молекула, поглощая свет с $\lambda = 340$ nm, переходит в состояние S_1 . Далее она может либо перейти в состояние S_0 , либо перейти в близлежащие триплетные состояния T_2 и T_3 . Затем, посредством безызлучательной релаксации на уровень T_1 , возможно испускание кванта фосфоресценции. Добав-

ление тяжелого атома в структуру полимера приводит к понижению энергии триплетных состояний мономера (рис. 6). При этом увеличиваются также вероятность интеркомбинационных переходов из состояния S_1 и вероятность излучательного распада состояния T_1 . Это значит, что в исследуемых полимерах весьма вероятно существование фосфоресценции. Для молекулы 2IPEPС рассчитанное положение триплетных уровней сдвигается незначительно в красную область (около 5 nm), а скорости переходов имеют значения того же порядка, что и для 3BrPEPС.

Для подтверждения этого были измерены спектры фосфоресценции полимерных пленок (рис. 7, *a*). Спектр фосфоресценции РЕРС (кривая 1) представляет собой широкую полосу с максимумом на 490 nm, которая сдвигается в длинноволновую область для макромолекул с тяжелыми атомами.

Максимум спектра фосфоресценции 3BrPEPС проявляется около 550 nm, в то время как для 2IPEPС этот параметр приходится на 590 nm. Зарегистрирован-

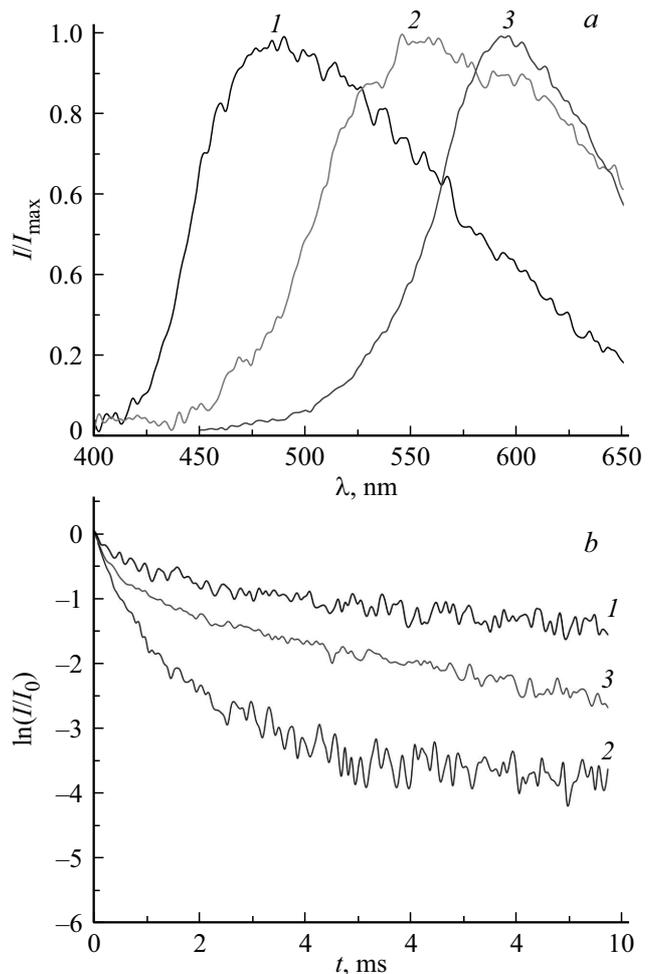


Рис. 7. (а) Нормированные спектры фосфоресценции пленок: 1 — РЕРС, 2 — 2IPEPС, 3 — 3BrPEPС. $T = 293$ K, $\lambda_{ex} = 340$ nm. (б) Кинетики фосфоресценции пленок: 1 — РЕРС, 2 — 2IPEPС, 3 — 3BrPEPС. $T = 77$ K, $\lambda_{ex} = 340$ nm.

ные максимумы фосфоресценции близки по значению энергии с рассчитанным положением состояния T_1 . При понижении температуры пленок до 77 К наблюдался рост интенсивности фосфоресценции без изменения положения полосы свечения. Кинетика фосфоресценции полимерных пленок показана на рис. 7, b. Времена жизни, вычисленные из долговременной части кривых затухания, приведены в табл. 2.

Как видно из рисунка, наличие тяжелого атома приводит к уменьшению времени жизни фосфоресценции. При этом τ_{ph} уменьшается в ряду РЕРС–3ВrРЕРС–2ИРЕРС. Следует отметить, что длительность свечения для всех образцов уменьшается с понижением температуры. С ростом величины тяжелого атома эта разница возрастает.

Заключение

Таким образом, при исследовании возбужденных синглетных состояний в фотопроводящих полимерах РЕРС и его производных с тяжелыми атомами установлено, что тяжелый атом в структуре полимерной молекулы приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения. Это является следствием понижения энергии возбуждения из-за смещения распределения электронной плотности в системе π -электронов в хромофорах 2ИРЕРС и 3ВrРЕРС. При этом коротковолновая полоса поглощения для всех трех полимеров на 200–300 нм сформирована в основном переходом между основным и высоковозбужденными состояниями S_3 и выше, в формировании которых преимущественно задействованы переходы между молекулярными орбиталями НОМО-1, НОМО и LUMO+1. Полоса поглощения в области 320–360 нм связана с переходами между состояниями $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$. При этом рассчитанная интенсивность длинноволновой полосы поглощения уменьшается в случае добавления тяжелых атомов в структуру мономера, что видно и в экспериментальном спектре поглощения.

Спектры люминесценции (как флуоресценции, так и фосфоресценции) пленок галогенсодержащих РЕРС также батохромно сдвинуты относительно РЕРС. При этом происходит изменение соотношений интенсивности свечения мономерных и эксимерных центров. Так, более интенсивным становится максимум на 390 нм, а свечение около 422 нм проявляется в виде плеча спектра. Времена жизни флуоресценции в присутствии тяжелого атома также уменьшаются, что связано с увеличением вероятности интерконверсии в близлежащие триплетные состояния 3ВrРЕРС и 2ИРЕРС. Это было подтверждено при оценке величины констант фотофизических процессов. Показано, что для РЕРС высока вероятность как флуоресценции, так и фосфоресценции. При этом в галогенсодержащих РЕРС вероятность интеркомбинационной конверсии выше, что приводит к заметно более интенсивной фосфоресценции и сокращению ее времени жизни.

Настоящая работа выполнена в рамках научно-исследовательских грантов BR05236691 и AP05133724, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Авторы выражают благодарность Н.А. Давиденко за предоставление полимеров.

Список литературы

- [1] Арсланов В.В. // Усп. химии. 2000. Т. 69. № 10. С. 963.
- [2] Давиденко И.И. Информационные среды. Киев: Киевский университет, 2010. 280 с.
- [3] Zhao W., Qian D., Zhang Sh., Li S., Inganäs O., Gao F., Hou J. // Adv. Mat. 2016. V. 28. N 23. P. 4734. doi 10.1002/adma.201600281
- [4] Singh-Rachford T.N., Castellano F.N. // Coordination Chem. Rev. 2010. V. 254. N 21–22. P. 2560. doi 10.1016/j.ccr.2010.01.003
- [5] Keshtov M.L., Kuklin S.A., Khokhlov A.R., Konstantinov I.O., Nekrasova N.V., Xie Zhi-yuan, Biswasd S., Sharma G.D. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 1626. doi 10.1039/C7NJ03981F.
- [6] Li Zh., Xu X., Zhang W., Meng X., Geneze Z., Ma W., Mammo W., Yartsev A., Andersson M.R., Janssen R.A.J. // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. P. 2212. doi 10.1039/C7EE01858D
- [7] Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A., Ishchenko A.A., Davidenko N.A. // High Energy Chem. 2013. V. 47. N 2. P. 41. doi 10.1134/S0018143913020069
- [8] Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A., Ishchenko A.A., Davidenko N.A. // Opt. Spectr. 2013. V. 114. N 1. P. 66. doi 10.1134/S0030400X13010128
- [9] McGlynn S.P., Azumi T., Kinoshita M. Molecular Spectroscopy of the Triplet State. Prentice-Hall, 1969. 434 p.; Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
- [10] Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 213 с.
- [11] Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. N 2. P. 207. doi 10.1134/S0030400X17020242
- [12] Hari S.N. Advanced Functional Molecules & Polymers: Electronic and Photonic Properties. Taylor and Francis group, 2001. 386 p.
- [13] Wang Zi-Han, Lee H., Cu H.-N. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 023512. doi 10.1063/1.3678453
- [14] Bruno A., De Girolamo Del Mauro A., Nenna G. // J. Photonics for Energy. 2013. V. 3. P. 2. doi 10.1117/1.JPE.3.033599
- [15] Pope M., Swenberg Ch. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. N.Y.: Oxford University Press, 1999. 1360 p.; Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т.2. 464 с.
- [16] Скрышевский Ю.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1227.
- [17] Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хазель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62 (6). С. 597. doi 10.1070/RC1993v062n06ABEN000032
- [18] Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.: Мир, 1988. 435 с.