

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЛУКИНА ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТАХ
ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ ПО ДАННЫМ
ИМПУЛЬСНОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**

1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
профессор РАН
доктор физико-математических наук
Кулик Леонид Викторович

Новосибирск - 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Органические фотоэлементы	11
1.1.1. Органические полупроводящие вещества.....	11
1.1.2. Морфология активного слоя	13
1.1.3. Светоиндуцированное разделение зарядов	15
1.1.4. Механизмы разделения состояния с переносом заряда	17
1.1.5. Модель «горячего» состояния с переносом заряда.....	17
1.1.6. Диссоциация термализованного состояния с переносом заряда	18
1.1.7. Исследования состояния с переносом заряда	21
1.2. Методы импульсного электронного парамагнитного резонанса	23
1.2.1. Метод электронного спинового эха.....	23
1.2.2. Метод электронного спинового эха вне фазы	25
Глава 2. СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТЕ РЗНТ/РС60ВМ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА ВНЕ ФАЗЫ	28
2.1. Введение.....	28
2.2. Описание эксперимента.....	29
2.2.1. Приготовление образцов	29
2.2.2. Эксперименты импульсного ЭПР.....	29
2.3. Результаты	30
2.3.1. Стационарный ЭПР	30
2.3.2. Электронное спиновое эхо в фазе	31
2.3.3. Электронное спиновое эхо вне фазы.....	34
2.4. Моделирование эволюции ЭСЭ вне фазы.....	36
2.5. Заключение	38

Глава 3. СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТЕ РЗНТ/РС ₇₀ ВМ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА ВНЕ ФАЗЫ	39
3.1. Введение.....	39
3.2. Аналитический расчет интенсивности ЭСЭ вне фазы	40
3.3. Эксперимент	42
3.3.1. Приготовление образцов	42
3.3.2. Эксперименты импульсного ЭПР.....	42
3.4. Результаты экспериментов.....	44
3.4.1. Форма эха.....	44
3.4.2. Эхо-детектированные спектры ЭПР	45
3.4.3. Нутации.....	46
3.4.4. Времена спиновой релаксации	47
3.4.5. Электронное спиновое эхо вне фазы.....	50
3.5. Обсуждение результатов.....	52
3.5.1. Возможное происхождение сигнала ЭСЭ в фазе	52
3.5.2. Моделирование сигнала ЭСЭ вне фазы	53
3.6. Заключение	57
Глава 4. СПИНОВАЯ ДИНАМИКА СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТАХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И РС ₆₀ ВМ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР	59
4.1. Введение.....	59
4.2. Теория.....	61
4.2.1. Спин-коррелированные поляронные пары.....	61
4.2.2. Спин-селективная рекомбинация	65
4.3. Эксперимент	67
4.3.1. Приготовление образцов	67
4.3.2. Эксперименты импульсного ЭПР.....	67
4.4. Обсуждение результатов.....	69

4.4.1.	Светоиндуцированный сигнал в композите RR-PЗНТ/PC ₆₀ BM.....	69
4.4.2.	Моделирование спектров	79
4.4.3.	Светоиндуцированный сигнал в композите RRa-PЗНТ/PC ₆₀ BM	86
4.4.4.	Светоиндуцированный сигнал в композитах различных полупроводящих полимеров и PC ₆₀ BM.....	88
4.5.	Заключение	92
	Заключение	94
	Благодарности.....	95
	Список сокращений и условных обозначений	96
	Список литературы	97

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время очень важным является вопрос о преобразовании солнечной энергии в электрическую, так как потенциальная возможность использования солнечной энергии высока, кроме того, данный вид энергии является экологически чистым. Фотоэлектрический эффект, лежащий в основе работы полупроводниковой фотовольтаической ячейки, состоит в том, что в веществе при облучении светом образуются свободные носители заряда – электроны и дырки, которые собираются на соответствующих электродах. Существующие фотоэлементы, изготавливаемые в основном из неорганических материалов, например, кремния, отличаются достаточно высоким коэффициентом фотоэлектрического преобразования (КФП) (около 20-30% [1]), высокой стоимостью и токсичностью производства. В связи с этим в настоящее время активно развивается область органической фотовольтаики: ведется разработка фотоэлементов на основе органических соединений [2]. Использование органических материалов позволяет производить дешевые фотоэлементы в промышленных масштабах. Кроме того, органические фотоэлементы могут быть изготовлены на гибких подложках, что делает их более удобными в использовании, чем кремниевые. Основными проблемами органических фотоэлементов является низкий КФП (в среднем около 11%, в отдельных случаях до 16.4% [1]) и слишком короткое время жизни без дополнительных технологий защиты. Специальные защитные покрытия [3] позволяют увеличить срок службы органических фотоэлементов до нескольких лет, но являются достаточно дорогими, поэтому существенно увеличивают стоимость фотоэлемента.

Для создания органических фотоэлементов чаще всего используются композиты проводящих полимеров [4–7] и производных фуллерена [8]. Макромолекулы полимера и шарообразные молекулы фуллерена в таких композитах ведут себя как доноры и акцепторы электронов соответственно. В настоящее время ведутся также разработки новых перспективных материалов, в основе которых в большинстве случаев лежат поликонденсированные гетероциклы [9, 10].

Эффективность генерации зарядов светом в активном слое фотоэлемента очень высока (квантовый выход фотоиндуцированного разделения зарядов близок к 100% [11, 12]), но КФП фотоэлемента существенно ниже. КФП ограничивается многими факторами, такими как рекомбинация свободных зарядов до того, как они достигнут электродов, неполное поглощение света, плохая экстракция зарядов на электроды и др. [13].

Актуальность темы исследования

Несмотря на то, что органические фотоэлементы развиваются уже достаточно длительное время и даже нашли свое коммерческое применение, все еще не до конца изучены механизмы процессов, происходящих в активном слое фотоэлемента под действием света. Одной из нерешенных задач является исследование механизма разделения состояния с переносом заряда [14, 15], являющегося промежуточной стадией в реакции светоиндуцированного разделения зарядов, на свободные заряды. Низкая диэлектрическая проницаемость органических веществ приводит к сильному кулоновскому притяжению между зарядами, механизм преодоления которого все еще не ясен. Одна из проблем заключается в сложности экспериментального исследования короткоживущего состояния с переносом заряда. Однако, при понижении температуры до 40-80 К, время жизни состояния с переносом заряда увеличивается настолько, что методы электронного парамагнитного резонанса ЭПР становятся пригодными для его исследования.

Степень разработанности темы

Несмотря на актуальность задачи исследования процесса светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов, достаточно небольшое число исследований посвящено этому вопросу. Причина в основном заключается в сложности регистрации короткоживущего состояния с переносом заряда, являющегося интермедиатом данного процесса. Ранее состояние с переносом заряда исследовалось методом времязрешенного (ВР) ЭПР, однако анализ и интерпретация спектров ВР ЭПР достаточно сложны из-за низкого временного разрешения спектров и сложности самой системы. Был также использован оригинальный способ определить расстояния между поляронами путем измерения кинетики их туннельной рекомбинации методом импульсного лазерного фотолиза. Были предприняты попытки исследовать состояние с переносом заряда методом электронного спинового эха, однако до настоящего времени были получены только сигналы ЭСЭ в фазе, анализ которых без применения дополнительных методов достаточно сложен вследствие наложения различных компонентов сигнала.

Цели диссертационной работы

Целью диссертации является исследование процесса светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, наиболее широко используемых в органической фотовольтаике, а также характеристика состояния с переносом заряда, являющегося интермедиатом данного процесса.

В настоящей работе были решены следующие задачи:

1. Регистрация светоиндуцированного состояния с переносом заряда в композитах различных полупроводящих полимеров и производных фуллеренов PC₆₀BM и PC₇₀BM методом импульсного ЭПР в X и Q-диапазонах СВЧ при криогенной температуре.
2. Определение распределения по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда в композитах P3НТ/PC₆₀BM и P3НТ/PC₇₀BM методом ЭСЭ вне фазы; для композита P3НТ/PC₇₀BM - изучение динамики изменения распределения по расстояниям с течением времени.
3. Определение величин обменного и дипольного взаимодействий в тесно-связанных спин-коррелированных поляронных парах полимер⁺/фуллерен⁻ при помощи спиновых нутаций.
4. Определение скоростей спин-зависимой рекомбинации тесно-связанных спин-коррелированных поляронных пар в композите P3НТ/PC₆₀BM.

Научная новизна работы

1. Впервые был получен сигнал ЭСЭ вне фазы от состояния с переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, что доказывает, что состояние с переносом заряда является спин-коррелированной радикальной парой.
2. Определено распределение по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда, а также динамика его изменения с течением времени.
3. В композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов впервые были обнаружены тесно-связанные спин-коррелированные поляронные пары с ненулевым обменным взаимодействием, а также выделены вклады в светоиндуцированный сигнал ЭПР абсорбционно/эмиссионно поляризованных поляронных пар с пренебрежимо малым магнитным взаимодействием и изменения спиновой поляризации долгоживущих поляронов, вызванное вспышкой лазера.

Теоретическая и практическая значимость работы

Методами импульсного ЭПР получена важная для понимания процесса светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов информация о структуре и свойствах состояния с переносом заряда. Детально описаны компоненты светоиндуцированного сигнала ЭПР данных композитов в фазе и вне фазы, определены распределения по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда и величины магнитных взаимодействий между ними.

Методология и методы исследования

Метод светоиндуцированного ЭПР позволяет регистрировать заряды, возникающие в образце под действием света. Стационарный ЭПР позволяет наблюдать равновесную

концентрацию зарядов при непрерывном освещении, а также уровень темного сигнала без освещения, возникающего из-за наличия в образце различных дефектов [16]. Метод импульсного ЭПР (электронное спиновое эхо, ЭСЭ) при синхронизации измерительной последовательности СВЧ-импульсов с импульсами лазера, используемыми для генерации зарядов, позволяет наблюдать короткоживущие интермедиаты процесса разделения зарядов [17–20]. Существенное преимущество импульсного ЭПР перед стационарным и времяразрешенным методами заключается в возможности выделения различных компонентов в светоиндуцированном сигнале путем применения различных последовательностей СВЧ-импульсов, а также изменения их амплитуды. Метод электронного спинового эха вне фазы, разработанный для изучения процесса фотосинтеза растений и бактерий [21–30], является мощным экспериментальным методом для исследования радикальных пар. При помощи данного метода удастся выделить сигнал спин-коррелированных радикальных пар и определить величину дипольного взаимодействия между радикалами, а, следовательно, и расстояние между ними.

Положения, выносимые на защиту.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальное подтверждение спин-коррелированной природы светоиндуцированного состояния с переносом заряда в исследованных композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов.
2. Модель структуры состояния с переносом заряда, учитывающая делокализацию полярона по молекуле полимера и распределение по расстояниям между поляронами в паре.
3. Разложение на составляющие светоиндуцированного сигнала ЭД ЭПР в изученных системах. Наличие спин-коррелированных поляронных пар с ненулевым обменным взаимодействием между поляронами.
4. Определение вклада триплетного канала формирования состояния с переносом заряда в общий квантовый выход разделения зарядов в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ.
5. Оценка связи коэффициента фотоэлектрического преобразования и интенсивности сигнала тесно-связанных СКПП в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность представленных в диссертационной работе выводов и результатов обусловлена комплексным подходом к исследованиям с использованием современного

экспериментального оборудования, а также применением современных методов анализа полученных результатов. Признание значимости результатов работы мировым научным сообществом основано на публикациях в рецензируемых зарубежных журналах и предоставлении докладов на российских и международных конференциях.

Апробация результатов

Материалы диссертации были представлены на следующих международных и российских научных конференциях: The III International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology, SPCT-2018, (Novosibirsk, Russia); 13th International Conference on Organic Electronics – 2017, ICOE-2017, (Saint Petersburg, Russia); IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», 2017, (Novosibirsk, Russia); Spin Chemistry Meeting, 2017, (Schluchsee (Black Forest), Germany); Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES-2016, (Irkutsk, Russia); Humboldt Kolleg Nano-2016, (Kishinev, Moldova); IV International school for young scientists “Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics”, 2016, (Novosibirsk, Russia); . International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, 2016, (Swansea, UK); Charge carrier dynamics at nanoscale, 2016, (Berlin, Germany); III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», 2016, (Черноголовка, Россия); 21-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, 2015,(Омск, Россия); 14th Spin Chemistry Meeting, 2015, (Kolkata, India); European Conference on Molecular Electronics, 2015, (Strasbourg, France); International Summer School “Methods in Molecular Energy Research: Theory and Spectroscopy”, 2015, (Gelsenkirchen, Germany).

Личный вклад соискателя

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в разработке плана исследований, проведении измерений, анализе и обсуждении результатов, а также в написании публикаций по теме диссертационной работы.

Соответствие специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Материалы диссертации соответствуют специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, пунктам паспорта специальности «спиновая динамика элементарных процессов» (п. 1 паспорта специальности) и «переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения» (п. 2 паспорта специальности).

Структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего в себя 150 наименований. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 2 таблицы.

Публикации по теме диссертации.

Основные результаты работы изложены в четырех статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из списка ВАК.

1. **Lukina E.A.**, Popov A.A., Uvarov M.N., Kulik L. V Out-of-Phase Electron Spin Echo Studies of Light-Induced Charge- Transfer States in P3HT/PCBM Composite // The Journal of Physical Chemistry B – 2015 – Vol. 119 – №43 – P. 13543-13548.

2. **Lukina E.A.**, Popov A.A., Uvarov M.N., Suturina E.A., Reijerse E.J., Kulik L. V. Light-induced charge separation in a P3HT/PC70BM composite as studied by out-of-phase electron spin echo spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics – 2016. – Vol. 18 – № 41 – P.28585–28593.

3. **Lukina E.A.**, Suturina E., Reijerse E., Lubitz W., Kulik L. V. Spin dynamics of light-induced charge separation in composites of semiconducting polymers and PC60BM revealed using Q-band pulse EPR – 2017 – Vol. 19 – №33 – P.22141–22152.

4. **Lukina E.A.**, Reijerse E., Lubitz W., Kulik L. V. Spin-dependent recombination of the charge-transfer state in photovoltaic polymer/fullerene blends // Molecular Physics – 2019. – Vol. 117 – № 19 – P.2654–2663.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Органические фотоэлементы

1.1.1. Органические полупроводящие вещества

Все материалы, используемые для изготовления активного слоя органических фотоэлементов, являются сопряженными органическими молекулами с сильно делокализованной обширной π -системой. Химическая структура таких молекул характеризуется чередованием одинарных и двойных химических связей. Часто используются ароматические фрагменты, включая конденсированные кольцевые структуры.

В качестве донорного материала чаще всего применяются различные полупроводящие полимеры [31]. Одними из первых начали применяться в органической электронике модификации полифениленвиниленов, в частности полимер МЕН-PPV (Рисунок 1), использовавшийся в данной работе. Самым популярным донорным полимером в органической фотовольтаике является (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) (РЗНТ, Рисунок 1). Различают региорандомный РЗНТ с случайной ориентацией гексильных заместителей и региорегулярный РЗНТ с из упорядоченной ориентацией. Региорандомный РЗНТ имеет аморфную структуру, а региорегулярный РЗНТ – кристаллическую, что крайне существенно для транспорта зарядов [32]. Существенным недостатком РЗНТ в качестве донорного полимера в активном слое фотоэлемента является неполное перекрывание спектра поглощения РЗНТ и спектра солнечного излучения [33]. С целью увеличения поглощения в области солнечного спектра были разработаны новые полимеры, звенья которых состоят из донорного и акцепторного фрагментов [4, 5]. Среди этого класса полимеров особенно популярны (poly [N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) (PCDTBT) и (Poly({4,8-bis [(2-ethylhexyl)oxy]benzo [1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl} {3-fluoro-2- [(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno [3,4-b]thiophenediyl})) (РТВ7, Рисунок 1). Использование этих полимеров позволило заметно увеличить КПД органических фотоэлементов [5]. Однако, несмотря на очевидные успехи использования полимеров в составе активных сред органических электронных устройств, имеется ряд серьезных проблем и ограничений, некоторые из которых решить крайне сложно. Основной недостаток полимерных материалов - их недостаточная стабильность, влекущая за

собой необходимость применения дополнительных защитных слоев [3]. Стоит отметить также, что синтез большинства описанных проводящих полимеров является трудоёмким, токсичным и дорогим. Учитывая недостатки полимеров, альтернативный подход к поиску новых простых, стабильных и дешевых органических проводящих материалов с небольшим размером молекул становится наиболее заманчивым и перспективным [34–36]. В настоящее время активно ведется разработка как полимерных, так и маломолекулярных донорных материалов для органической электроники.

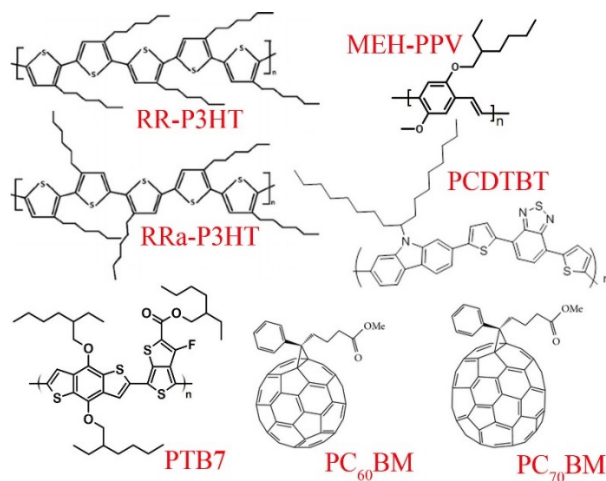


Рисунок 1. Структуры молекул полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, использовавшихся для приготовления композитов, исследованных в данной работе.

Наиболее популярным акцепторным материалом в органической электронике является [6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PC₆₀BM, Рисунок 1) - замещенный фуллерен C₆₀. Было также исследовано большое количество других замещенных фуллеренов, однако существенную популярность приобрел лишь PC₇₀BM (Рисунок 1) – аналог PC₆₀BM, основанный на фуллерене C₇₀ [37]. Его преимущество заключается в лучшем, чем у PC₆₀BM, поглощении света в видимом диапазоне. Предпринимались также попытки найти нефуллереновые акцепторы для органической электроники [9, 38], в частности, использование полимерных материалов, особенностью которых является существенно большее, чем у фуллеренов, поглощение света в видимой области [39]. Перспективной альтернативой фуллеренам считают малые органические молекулы с сопряженной системой связей, содержащие в своем составе несколько сильных акцепторных групп (-C(O)NRC(O)-, -C(O)-, -CF₃ и др.) и проявляющие проводимость n-типа [40, 41]. Такие органические системы имеют ряд преимуществ перед фуллеренами, как в свойствах (лучшее поглощение в видимой области спектра, возможность получения монокристаллов высокой чистоты и др.), так и в доступности их синтеза и модификации. Однако, имеются и недостатки – плохая растворимость и несколько меньший КФП.

1.1.2. Морфология активного слоя

В органических фотоэлементах, в отличие от неорганических полупроводников, разделение зарядов может происходить только на границе раздела фаз донор-акцептор, поэтому КФП первых двухслойных органических фотоэлементов, созданных по аналогии с полупроводниковыми р-п переходами (Рисунок 2, а), была очень низкой[42, 43]. Существенное увеличение эффективности было получено при использовании объемного гетероперехода[44, 45]. В данном случае активный слой фотоэлемента представляет собой хаотично перемешанные между собой фазы донора и акцептора с характерным размером несколько десятков либо сотен нанометров (Рисунок 2, б). В результате поверхность, где может проходить разделение зарядов, значительно увеличивается. Однако существенным недостатком объемного гетероперехода является неконтролируемая морфология активного слоя, приводящая к вероятному отсутствию прямого пути от многих областей композита к нужному электроду. Кроме того, для объемного гетероперехода могут быть характерны достаточно большие размеры аморфных фаз, в которых разделение и транспорт зарядов происходят значительно хуже, чем в кристаллических фазах.

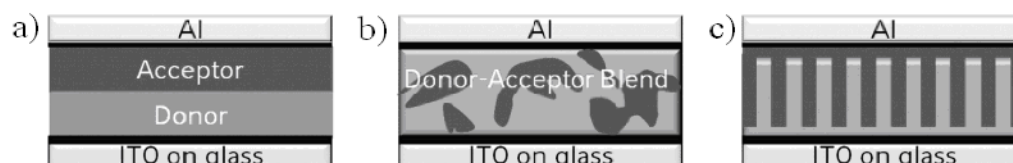


Рисунок 2. Структуры активного слоя: а) двухслойный гетеропереход, б) неупорядоченный объемный гетеропереход, в) упорядоченный объемный гетеропереход.

Существует множество работ по оптимизации способа приготовления активного слоя[46]. Было обнаружено, что правильный выбор растворителя, скоростей нанесения активного слоя на подложку и его высушивания, а также отжиг активного слоя при определенной температуре в течение некоторого времени позволяет улучшить морфологию и увеличить КФП фотоэлемента[47]. Однако самой оптимальной структурой активного слоя является упорядоченный объемный гетеропереход (Рисунок 2, в). Было предпринято достаточно много попыток создания подобной структуры различными методами, такими как нанолитография[48], контролируемая кристаллизация молекул полимера на кристаллах молекул акцептора[49], управление формированием морфологии при помощи различных добавок [50], создание наноструктуры методом совместного нанесения донорного полимера и полимера, с которым происходит спонтанное разделение фаз, с последующим вымыванием

этого дополнительного полимера и заполнением освободившегося пространства акцептором[51] и др. Однако найти способ контроля морфологии, подходящий для массового производства и существенно увеличивающий КПД фотоэлементов пока не удалось.

Органический фотоэлемент состоит из нескольких основных слоев (Рисунок 3). На стеклянную подложку наносится слой ITO (indium tin oxide). Это вещество наиболее часто используется в качестве катода, благодаря своей прозрачности в видимом диапазоне и достаточно хорошей проводимости, однако применяются и другие вещества [52], т.к. ITO плохо подходит, например, для использования на гибких подложках. На ITO методом центрифугирования обычно наносится тонкий слой PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), который сглаживает поверхность ITO, защищает активный слой от кислорода и, кроме того, являясь дырочным проводником и блокирующим слоем для электронов, обеспечивает отсутствие прямого контакта между электродами[47]. Далее наносится активный слой – обычно композит проводящего полимера и производного фуллерена. Затем напыляется второй электрод из металла с низкой работой выхода, чаще всего алюминиевый[53]. Сверху фотоэлемент обычно покрывается специальным защитным слоем, предотвращающим доступ к активному слою кислорода, воды и других веществ, способных его разрушить[3]. Такое покрытие позволяет увеличить срок службы органического фотоэлемента до нескольких лет, но делает производство существенно более дорогим. Поэтому важной задачей для химиков является синтез органических веществ, пригодных для использования в качестве доноров и акцепторов в активном слое органических фотоэлементов и при этом достаточно устойчивых к воздействию света, кислорода, воды и других факторов окружающей среды[2].

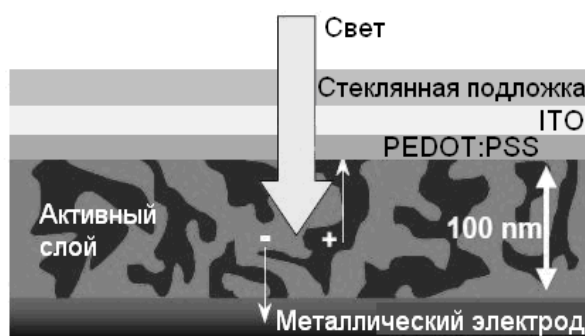


Рисунок 3. Структура органического фотоэлемента. Активный слой расположен между двумя электродами, один из которых – прозрачный. Под действием света происходит образование свободных зарядов, которые затем собираются на электродах, создавая фототок.

Для увеличения эффективности работы фотоэлементов предпринимаются попытки создания устройств и с более сложной архитектурой [42, 54]. Одним из примеров являются так называемые тандемные фотоэлементы, в которых генерация зарядов происходит в двух или более активных слоях, разделенных зоной рекомбинации зарядов. Преимущество подобной структуры в том, что использование различных композитов позволяет добиться эффективного поглощения солнечного света во всем диапазоне. Другим вариантом модификации архитектуры фотоэлемента являются устройства с инвертированной структурой. В классическом органическом фотоэлементе прозрачный электрод выполнен из ИТО, имеющего высокую работу выхода, следовательно, металлический электрод приходится изготавливать из металла с низкой работой выхода, например, из алюминия. Однако алюминий достаточно легко окисляется на воздухе, что ведет к его разрушению, проникновению кислорода в активный слой фотоэлемента и связанной с этим быстрой деградации. В устройстве с инвертированной структурой изменено направление тока через фотоэлемент, что позволяет изготавливать металлический электрод из таких металлов, как золото, серебро, медь, имеющих высокую работу выхода и большую устойчивость к окислению. Однако существенной проблемой устройств с инвертированной структурой является подбор подходящего прозрачного электрода.

1.1.3. Светоиндуцированное разделение зарядов

Процессы светоиндуцированного разделения и рекомбинации зарядов в активном слое органического фотоэлемента (Рисунок 4) описаны во многих литературных источниках [42, 55–57]. Молекула донора или акцептора поглощает квант света и переходит в возбужденное состояние, называемое экситоном. На рисунке 4 для определенности показано формирование экситона на молекуле донора, т.к. поглощение света в видимой области у полупроводящих полимеров значительно больше, чем у производных фуллеренов. Экситон может дрейфовать по молекулам соответствующей фазы в течение ~ 1 пс. Если за время жизни экситон достиг границы раздела фаз донор-акцептор, может произойти перенос заряда на молекулу акцептора. Расстояние, на которое может передаваться возбуждение в органическом веществе, составляет около 10 нм. Это означает, что для генерации заряда после поглощения излучения каждая возбужденная молекула должна находиться на расстоянии несколько нанометров от границы раздела фаз. При достижении экситоном границы раздела фаз и переносе заряда образуется так называемое состояние с переносом заряда, состоящее из положительного полярона на молекуле

полимера и отрицательного полярона на фуллерене (полярон – квазичастица, образованная зарядом и сопровождающей его деформацией структуры материала), расположенных рядом и связанных кулоновским притяжением и магнитными взаимодействиями. Далее может произойти геминальная рекомбинация состояния с переносом заряда в исходное состояние[58] либо расхождение поляронов по соответствующим фазам и образование свободных невзаимодействующих поляронов. Диэлектрическая проницаемость органических материалов очень низкая, около 3-4[59], следовательно, кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в состоянии с переносом заряда должно быть очень сильно. Однако известно, что для многих композитов полупроводящих полимеров и фуллеренов квантовый выход свободных зарядов ~ 1 . Для объяснения этого факта в литературе были предложены различные механизмы разделения зарядов, некоторые из которых будут описаны в разделе 1.1.4 Механизмы разделения состояния с переносом заряда.

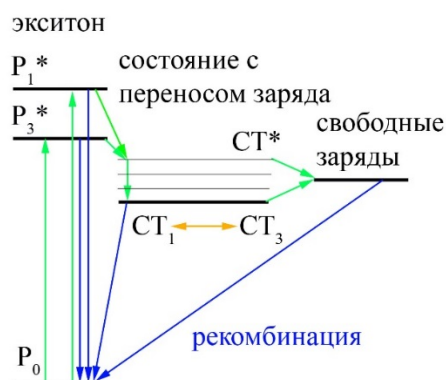


Рисунок 4. Разделение и рекомбинация зарядов под действием света

Далее свободные заряды по соответствующим фазам перемещаются к электродам фотоэлемента под действием электрического поля, возникающего в активном слое фотоэлемента за счет разной работы выхода электродов. При этом электроны должны иметь возможность двигаться по фазе (молекулам) акцептора до катода фотоэлемента, а дырки – по фазе донора до анода. Кроме того, на этом этапе может произойти рекомбинация свободных зарядов[58, 60]. Наконец, происходит экстракция зарядов на электроды и генерация фототока.

1.1.4. Механизмы разделения состояния с переносом заряда

Сложность объяснения процесса разделения зарядов в композитах проводящих полимеров и фуллеренов состоит в том, что их диэлектрическая проницаемость очень мала (около 3-4[59]), следовательно экранирование Кулоновского взаимодействия очень слабое. В результате электрон и дырка в состоянии с переносом заряда должны быть связаны энергией Кулоновского притяжения 0,2-0,5 эВ[59, 61]. При этом известно, что квантовый выход разделения зарядов в композитах проводящих полимеров и фуллеренов близок к 1[11, 12]. Следовательно, существует механизм, помогающий преодолеть Кулоновский барьер, либо уменьшающий его. В литературе предложено множество различных вариантов, но окончательно механизм разделения зарядов не определен.

1.1.5. Модель «горячего» состояния с переносом заряда

Существует предположение, подтвержденное некоторыми экспериментальными исследованиями[62–64], о том, что состояние с переносом заряда изначально образуется в возбужденном электронном состоянии, и успевает диссоциировать на свободные заряды до релаксации в основное состояние[61, 62]. В этом случае дополнительная энергия возбужденного состояния помогает преодолеть Кулоновский барьер. Но релаксация возбужденного состояния в основное происходит за несколько сотен фемтосекунд[65], следовательно, диссоциация состояния с переносом заряда должна происходить за то же время, либо быстрее. Существуют экспериментальные подтверждения того, что состояние с переносом заряда может диссоциировать за время 50 фс[64]. Если возбужденное состояние успеет релаксировать до диссоциации, то в рамках данной теории предполагается, что оно вынуждено будет рекомбинировать, т.к. не имеет достаточно энергии для диссоциации на свободные заряды. Была экспериментально определена сильная зависимость квантового выхода разделения зарядов от энергии возбуждающего света[62]. Полученные результаты подтверждают правильность модели «горячего» состояния с переносом заряда. Прямым способом экспериментальной проверки данной модели было бы измерение зависимости внутренней квантовой эффективности фотоэлемента от длины волны возбуждающего света. Однако точное определение внутренней квантовой эффективности является сложной экспериментальной задачей[66]. Результаты

экспериментов оказываются противоречивыми: в некоторых работах утверждается, что измеренная внутренняя квантовая эффективность зависит от длины волны света[64, 67], что говорит в пользу модели «горячего» состояния с переносом заряда, в других работах, напротив, внутренняя квантовая эффективность не зависит от длины волны света[68], что опровергает предложенную модель.

1.1.6. Диссоциация термализованного состояния с переносом заряда

В случае, если модель «горячего» состояния с переносом заряда не верна, и состояние с переносом заряда успевает релаксировать до того, как диссоциирует, объяснение возможности преодоления Кулоновского барьера становится достаточно трудной задачей. Существуют экспериментальные работы, опровергающие модель «горячего» состояния с переносом заряда[69, 70]. В таком случае необходимо предлагать различные модели, объясняющие появление дополнительной энергии для преодоления кулоновского барьера и разделения зарядов, либо причины уменьшения кулоновского барьера до такой величины, чтобы имеющейся энергии было достаточно для его преодоления. В литературе предложено множество подобных моделей[59], но, т.к. состояние с переносом заряда недостаточно изучено, определить однозначно, какая из моделей верна, в настоящее время не возможно.

Одна из моделей объясняет уменьшение кулоновского барьера за счет делокализации электрона и(или) дырки по одной (Рисунок 5, а) либо нескольким (Рисунок 5, б) молекулам фуллерена и полимера. Экспериментально доказано, что заряд на молекуле полимера делокализован на расстояние около 8-10 мономеров вдоль полимерной цепи[71, 72]. Есть предположения о возможной делокализации заряда и на несколько соседних цепей[73]. Кроме того, существуют работы, показывающие возможность делокализации электрона по нескольким молекулам фуллерена[74, 75]. Делокализация зарядов приводит к увеличению среднего расстояния между ними и, следовательно, к уменьшению кулоновского барьера.

Существует также предположение о том, что на молекулярном уровне энергия взаимодействия зарядов может существенно отличаться от того, что предсказывает теория, основанная на макроскопических представлениях о диэлектрической проницаемости (Рисунок 5, с). Для того чтобы правильно определить энергию, необходимую для разделения зарядов на микроскопическом уровне, необходимо учитывать структуру молекул, их упаковку и

взаимную ориентацию на границе, а также анизотропию поляризуемости молекул и распределения заряда по молекуле. Эти параметры не учитываются в макроскопической диэлектрической проницаемости, но могут существенно влиять на энергию взаимодействия зарядов[59].

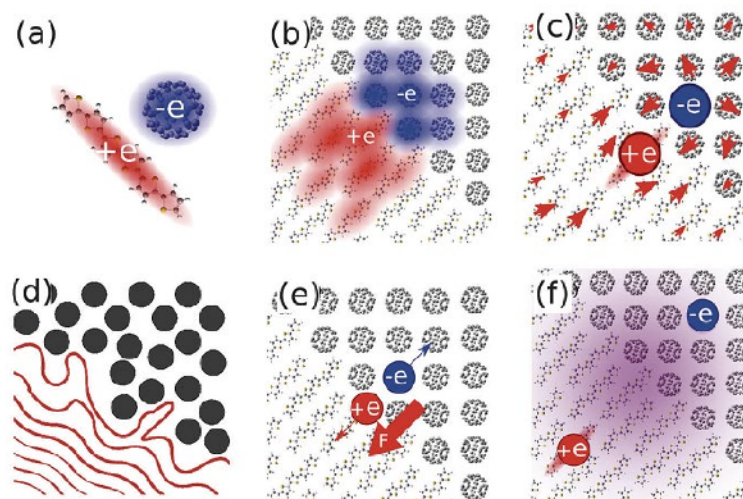


Рисунок 5. Схематическое изображение механизмов разделения состояния с переносом заряда. а) внутримолекулярная и б) межмолекулярная делокализация зарядов, с) нелинейные эффекты диэлектрической проницаемости на молекулярном масштабе, д) неупорядоченность границы раздела фаз, е) внутреннее электрическое поле, создаваемое электродами, ф) делокализация экситона, приводящая к разделению зарядов сразу на большое расстояние. Рисунок взят из работы[59]

В одной из моделей, подтвержденной квантово-химическими расчетами[76–78], показано, что, из-за неупорядоченности молекулярной структуры на границе раздела фаз полимер-фуллерен (Рисунок 5, d), энергия состояний на границе существенно выше, чем в глубине фазы, где структура более приближена к кристаллической, и следовательно заряд может быть сильнее делокализован, и его энергия значительно ниже. Другая связанная с неупорядоченностью границы модель говорит о том, что на границе число возможных состояний зарядов существенно меньше, чем в глубине фазы, где заряды разделены и независимы, поэтому расхождение зарядов вглубь фаз должно приводить к увеличению энтропии и, следовательно, термодинамически выгодно для системы[57]. Так же к особенностям границы раздела фаз можно отнести предположение о возникновении частичного переноса заряда на границе, приводящего к образованию электрических диполей[79]. В этом случае заряд также не может быть сильно делокализован на границе из-за взаимодействия с диполями, и, кроме того, присутствует кулоновское отталкивание от частичных зарядов диполей на границе (Рисунок б). Все это приводит к тому, что заряды отталкиваются от границы вглубь соответствующих фаз.

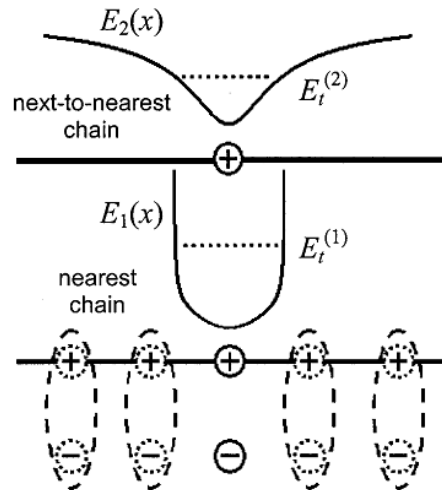


Рисунок 6. Образование диполей на границе раздела фаз полимер – фуллерен, приводящее к уменьшению делокализации зарядов на полимерной цепи, расположенной рядом с границей раздела фаз. Рисунок взят из работы[79].

Внутреннее электрическое поле, создаваемое электродами фотоэлемента, также может способствовать расхождению зарядов от границы раздела фаз донора и акцептора, но только в случае, если граница правильно ориентирована относительно электродов (Рисунок 5, е). Экспериментально была показана возможность увеличения эффективности разделения зарядов при воздействии электрического поля на некоторые композиты аморфных полимеров и фуллеренов[80–82].

Еще одно из предположений – благодаря делокализации экситона перенос заряда, возможно, происходит не прямо на границе раздела фаз, а с некоторого расстояния от границы сразу на молекулы противоположной фазы (Рисунок 5, f)[59, 83]. Такой механизм приводит к тому, что положительный и отрицательный заряды сразу образуются на достаточно большом расстоянии друг от друга и, следовательно, кулоновское притяжения между ними может быть достаточно мало.

1.1.7. Исследования состояния с переносом заряда

Ранее состояние с переносом заряда исследовалось методом времяразрешенного (ВР) ЭПР [73, 84–88]. В ходе этих исследований было достоверно установлено, что состояние с переносом заряда является спин-коррелированной радикальной парой, состоящей из двух слабо взаимодействующих радикалов $\text{P3NT}^{\bullet+}$ и $\text{PC}_{60}\text{BM}^{\bullet-}$. Начальное состояние радикальной пары сразу после переноса заряда синглетное. Из моделирования спектров ВР ЭПР можно определить величины дипольного и обменного взаимодействий между радикалами в состоянии с переносом заряда. Однако анализ и интерпретация спектров ВР ЭПР достаточно сложны из-за низкого временного разрешения спектров и сложности самой системы.

Например, в работе Яна Бехрендса и др. [84] композит $\text{P3NT/PC}_{60}\text{BM}$ был исследован методом ВР ЭПР. При малой задержке между импульсом лазера и измерением спектра ($t=0,8$ мкс) спектр удалось описать моделью радикальной пары с учетом обменного взаимодействия между радикалами 1 МГц. Предполагается, что дипольное взаимодействие так же должно присутствовать в радикальной паре и его величина может быть сравнима с величиной обменного взаимодействия, но т.к. взаимодействия в радикальной паре слабые и спектр ЭПР достаточно широкий, из моделирования не удастся определить точные величины обоих взаимодействий. Но даже такое простое приближение позволило достаточно точно описать форму линии. Тот факт, что на коротких временах вклад в спектр дают только радикальные пары, говорит в пользу теории термализованного состояния с переносом заряда. Спектр на больших временах после импульса лазера ($t=30$ мкс) описывается суммой спектров двух невзаимодействующих радикалов $\text{P3NT}^{\bullet+}$ и $\text{PC}_{60}\text{BM}^{\bullet-}$. Однако переход между этими двумя предельными состояниями описать не удалось. Анализ спектров затруднен тем, что расстояние между радикалами в радикальной паре изменяется с течением времени, следовательно, изменяются и взаимодействия между ними. Кроме того, известно, что катион-радикал полимера делокализован на несколько мономеров вдоль цепи, что делает невозможным применение модели точечных диполей. Вдобавок ко всему из-за рекомбинации и спин-решеточной релаксации с течением времени изменяется амплитуда вклада свободных зарядов.

В работе Кобори и др. [85], посвященных также исследованию композита $\text{P3NT/PC}_{60}\text{BM}$ методом ВР ЭПР, при моделировании спектров ВР ЭПР учитывалась взаимная ориентация молекул полимера и фуллерена, образующих состояние с переносом заряда. Кроме того, принимались во внимания либрационные движения молекул. Но при моделировании спектров

использовались очень короткие времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ($T_1=0,5$ мкс и $T_2=10$ нс). Из измерений времен релаксации методом ЭСЭ были получены значения $T_1=13$ мкс и $T_2=1$ мкс[89], что говорит о некорректности модели Кобори. Среднее расстояние между радикалами в состоянии с переносом заряда, полученное в данной работе составило 1,8 нм.

Ранее были предприняты попытки исследовать состояние с переносом заряда методом электронного спинового эха. До настоящего времени были получены только сигналы ЭСЭ в фазе[17, 90]. Используя модель мгновенной диффузии удалось оценить расстояние между радикалами в состоянии с переносом заряда ~ 4 нм[17].

Оригинальный способ определения расстояния между радикалами в состоянии с переносом заряда был использован в работе Баркера и др.[91]. При температуре 10К энергия теплового движения настолько низкая, что состояния, образовавшиеся после импульса лазера, оказываются замороженными, т.е. зафиксированными в том положении, в котором оказались после разделения зарядов. Измеряя кинетику их туннельной рекомбинации методом импульсного лазерного фотолиза, можно определить расстояния между поляронами. В результате было получено распределение по расстояниям между положительными и отрицательными зарядами, состоящее из двух распределений Гаусса, соответствующих, предположительно, состоянию с переносом заряда и свободным зарядам (Рисунок 7). Если предположить расстояние между радикалами в состоянии с переносом заряда равным 1-2 нм, можно определить среднее расстояние между свободными зарядами 3-4 нм. Кроме того, был определен относительный вклад этих компонентов для различных композитов проводящих полимеров и фуллеренов. Полученные результаты хорошо соотносятся с вкладами в кинетику рекомбинации при комнатной температуре свободных и связанных носителей заряда.

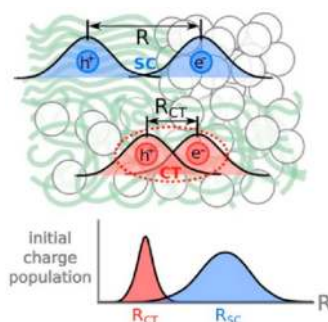


Рисунок 7. Распределение по расстояниям между радикалами. Большие расстояния соответствуют свободным зарядам, маленькие – состоянию с переносом заряда. Рисунок взят из работы [91].

1.2. Методы импульсного электронного парамагнитного резонанса

1.2.1. Метод электронного спинового эха

Метод электронного спинового эха (ЭСЭ) заключается в получении спектров магнитного резонанса путем воздействия на спиновую систему короткими импульсами на резонансной частоте. Можно показать, что при воздействии на спиновую систему СВЧ импульсом длительностью t_p , амплитудой B_1 и частотой ω , удовлетворяющей условию резонанса, суммарная намагниченность образца, создаваемая спинами, поворачивается на угол $\theta = \omega_1 t_p$, где $\omega_1 = \gamma B_1$ (γ – гиромагнитное отношение). В случае, если ω_1 много больше ширины ЭПР спектра системы, все спины образца поворачиваются на приблизительно одинаковый угол θ ; такие импульсы называются неселективными. В обратном случае, если ω_1 много меньше ширины ЭПР спектра системы, СВЧ импульс влияет лишь на некоторую долю спинов вблизи резонансной частоты ω (ширина возбуждаемой области порядка ω_1); такие импульсы называются селективными.

После каждого СВЧ импульса в резонаторе возникает отклик, называемый звоном резонатора. Наличие звона не позволяет регистрировать сигнал ЭПР сразу после СВЧ импульса, детектирование становится возможным лишь после затухания звона. Время затухания звона, называемое мертвым временем, является существенным ограничением применимости методов электронного спинового эха

Наличие мертвого времени не позволяет детектировать спад свободной индукции (возвращение намагниченности в равновесное состояние после поворота одиночным СВЧ-импульсом), т.к. в большинстве систем спад свободной индукции затухает быстрее, чем звон резонатора. В связи с этим возникает необходимость применения специальных импульсных последовательностей с целью разделить по времени моменты приложения СВЧ-импульсов и возникновения измеряемого сигнала. Наиболее часто используемая в ЭСЭ последовательностей СВЧ импульсов $\pi/2 - \tau - \pi$. Эта простейшая двухимпульсная последовательность для измерения ЭСЭ была предложена Е. Ханом в 1950г.; такое эхо называют первичным или хановским. Формируется хановское эхо следующим образом (Рисунок 8). Предположим, что начальная намагниченность в образце направлена по оси z . Тогда первый СВЧ импульс поворачивает ее на угол $\pi/2$ в плоскость xy . Далее, за время задержки между СВЧ импульсами τ , из-за разброса

собственных частот прецессии различных ансамблей спинов, происходит обратимая расфазировка и расплывание намагниченности. Когда на систему воздействует второй СВЧ импульс с углом поворота π , фаза прецессии спинов изменяется и начинается процесс, обратный расфазировке – рефокусировка спинового эха. Через время τ после второго СВЧ импульса все спины собираются в направлении, на π отличающемся от начального направления намагниченности в плоскости xu после поворота ее первым СВЧ импульсом. Спин-спиновая релаксация приводит к необратимой расфазировке спинов, поэтому при увеличении задержки τ между π и $\pi/2$ импульсами сигнал ЭСЭ спадает пропорционально $\exp(-2\tau/T_2)$.

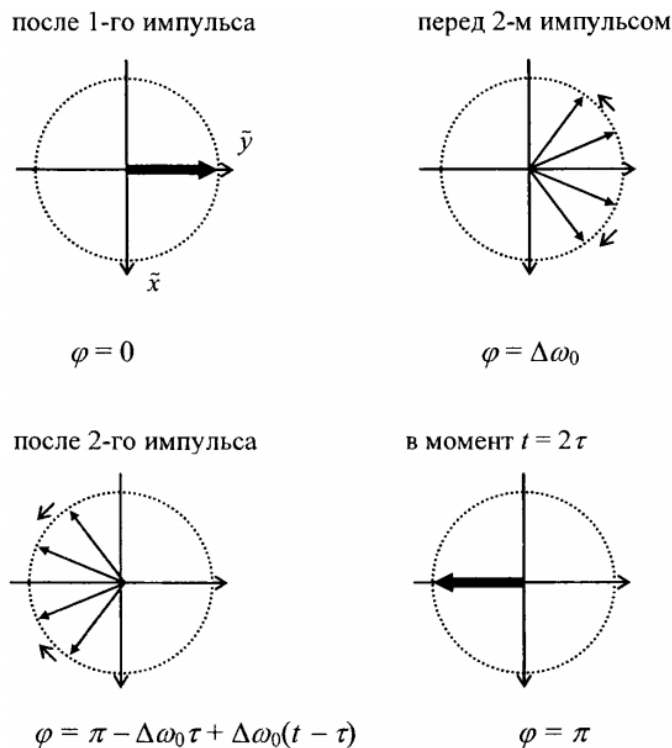


Рисунок 8. Формирование сигнала спинового эха. Рисунок взят из [92].

Форма сигнала эха во временной области определяется усреднением по всем ансамблям спинов с разными собственными частотами ω_0 :

$$f(t) = -\exp(-2\tau/T_2) \int g(\omega_0) \cos\{(\omega_0 - \omega)(t - 2\tau)\} d\omega_0 \quad (1)$$

Если выполнить обратное преобразование Фурье, можно получить из формы эха форму спектра ЭПР $g(\omega_0)$ [92].

1.2.2. Метод электронного спинового эха вне фазы

Метод электронного спинового эха вне фазы является мощным экспериментальным методом для исследования радикальных пар [21, 22]. Ранее этот метод широко применялся для исследования интермедиатов процесса разделения зарядов в фотосинтетических центрах растений [23–26] и фотосинтезирующих бактерий [27–30]. Недавно метод ЭСЭ вне фазы был применен для изучения внутримолекулярного переноса заряда под действием света в искусственных системах донор-разделитель-акцептор [93, 94].

Сигнал эха вне фазы может наблюдаться в радикальных парах при выполнении следующих условий [95]:

- Радикальная пара спин-коррелирована, т.е. начальное состояние синглетное либо триплетное для всех радикальных пар.
- Между радикалами в паре есть магнитное взаимодействие (дипольное либо обменное)
- СВЧ-импульсы возбуждают весь ЭПР спектр системы (неселективное возбуждение)

Можно показать, что при воздействии последовательности СВЧ-импульсов θ - τ - π на спин-коррелированную радикальную пару в синглетном начальном состоянии при наличии взаимодействия между радикалами в паре, кроме обычного сигнала эха в фазе, при определенных угле поворота θ первого СВЧ-импульса может образовываться еще сигнал ЭСЭ вне фазы. Теоретическое описание СКРП, созданное при исследовании фотосинтетических реакционных центров, детально представлено в литературе [96–98]. Здесь будут кратко приведены основные аспекты данной теории.

Спин-гамильтониан спин-коррелированной радикальной пары (2) состоит из Зеемановского взаимодействия каждого из радикалов с магнитным полем, а также дипольного и обменного взаимодействия между спинами поляронов, при наличии сверхтонкого взаимодействия следует также учесть и его. В органических материалах, исследуемых в данной работе, сверхтонкое взаимодействие в пренебрежимо мало из-за сильной делокализации зарядов.

$$H = \mu_B g_{1eff} B_0 S_{1z} + \mu_B g_{2eff} B_0 S_{2z} + J \left(\frac{1}{2} - 2\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \right) + \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \xi - 1) \left(S_z - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) \quad (2)$$

Здесь μ_B – магнетон Бора, B_0 – магнитное поле спектрометра, g_{1eff} и g_{2eff} – эффективные g -факторы радикалов 1 и 2, соответственно, \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 – их спиновые операторы, \mathbf{S} – оператор полного спина $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, J – обменное взаимодействие, D – дипольное взаимодействие, ξ – угол между линией, соединяющей поляроны в паре и внешним магнитным полем.

В случае, если спиновые центры имеют анизотропные g -факторы, их эффективный g -фактор определяется как

$$g_{1,2eff} = g_{1,2x} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{1,2y} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{1,2z} \cos^2 \theta \quad (3)$$

где $g_{1,2(x,y,z)}$ – главные компоненты g -тензора, θ и φ – углы, характеризующие ориентацию молекулы относительно магнитного поля (ось z в лабораторной системе координат).

Собственными векторами и собственными значениями спинового гамильтониана (2) являются

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |T_+\rangle & \omega_1 &= -J + \frac{1}{2}d + \omega \\ |2\rangle &= \cos \psi |S\rangle + \sin \psi |T_0\rangle & \omega_2 &= -\frac{1}{2}d + \Omega \\ |3\rangle &= -\sin \psi |S\rangle + \cos \psi |T_0\rangle & \omega_3 &= -\frac{1}{2}d - \Omega \\ |4\rangle &= |T_-\rangle & \omega_4 &= -J + \frac{1}{2}d - \omega \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2), \quad Q = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2), \quad d = D(\cos^2 \xi - \frac{1}{3}), \\ \Omega^2 &= \left(J + \frac{1}{2}d \right)^2 + Q^2, \quad \text{tg } 2\psi = \frac{2Q}{2J + d} \end{aligned}$$

Рассчитывать эволюцию намагниченности под действием импульсной последовательности удобнее всего при помощи матрицы плотности, при этом населенности p_1 - p_4 уровней $|1\rangle$ - $|4\rangle$ являются диагональными элементами матрицы плотности в собственном базисе. Расчет можно найти в литературе, например в [96]. Полученные в результате расчета компоненты намагниченности M_x и M_y в предположении слабого взаимодействия

$(\Delta\omega^2) \gg [2J + d]^2$ выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{1}{2}(-p_1 + p_2 + p_3 - p_4) \sin 2\theta \sin [2\tau(J - d)] \\ M_y &= (p_4 - p_1) \sin \theta \cos [2\tau(J - d)] \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь M_y – намагниченность в фазе, M_x – вне фазы, p_i ($i=1-4$) – населенности собственных состояний 1-4 перед первым СВЧ импульсом, D и J – константы диполь-дипольного и обменного взаимодействий между радикалами в паре, ζ – угол между линией, соединяющей два радикала пары и магнитным полем, θ – угол поворота первого импульса, τ – задержка между СВЧ импульсами.

Из формулы (5) видно, что если начальное состояние радикальной пары синглетное, то p_1 и p_4 равны 0, следовательно, сигнал эха в фазе отсутствует. В то же время, p_2 и p_3 не равны 0, следовательно, присутствует сигнал вне фазы, причем он зависит от угла поворота первого СВЧ импульса как $\sin 2\theta$, т.е. максимум сигнала достигается при использовании импульсной последовательности $\pi/4 - \tau - \pi$. Такая зависимость от угла поворота необычна, т.к. обычное спиновое эхо в фазе зависит от угла поворота как $\sin \theta$ и, следовательно, имеет максимум при $\theta = \pi/2$.

Интенсивность сигнала ЭСЭ вне фазы при увеличении времени задержки между СВЧ-импульсами осциллирует с частотой, определяемой диполь-дипольным и обменным взаимодействиями радикалов в паре. Таким образом, Фурье преобразование временной зависимости сигнала ЭСЭ вне фазы позволяет напрямую определить величины этих взаимодействий. Из величины диполь-дипольного взаимодействия легко вычислить расстояние между радикалами в паре по формуле $D = -2g_1g_2\mu_B^2/r^3$. Это делает метод ЭСЭ вне фазы уникальным и практически единственным прямым экспериментальным методом для определения расстояния между короткоживущими интермедиатами реакций разделения зарядов в природных и синтетических реакционных центрах фотосинтеза[96].

Глава 2. СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТЕ РЗНТ/РС60ВМ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА ВНЕ ФАЗЫ

2.1. Введение

Электронное спиновое эхо вне фазы является мощным экспериментальным методом для исследования радикальных пар[21, 22]. Ранее данный метод широко применялся для исследования СКРП в реакционных центрах фотосинтеза растений[23–26] и фотосинтезирующих бактерий[27–30].

В композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов, в частности РЗНТ/РС₆₀ВМ, радикальной парой является состояние с переносом заряда. Ранее для исследования состояния с переносом заряда в этом или аналогичных композитах применялся в основном метод ВР ЭПР. Однако теоретический анализ ЭСЭ в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ показал, что вклад в сигнал ЭПР дают не только синглетно-поляризованные СКПП, но и слабо взаимодействующие А/Э поляризованные поляроны[99, 100]. Предположительно, А/Э поляризация возникает в процессе спиновой эволюции в ходе разделения зарядов. Кроме того, вклад в сигнал времяразрешенного ЭПР и ЭСЭ в фазе может вносить перенос поляризации с СКПП на долгоживущие поляроны, локализованные в энергетических ловушках и выступающие в роли так называемых спинов-наблюдателей. Существует несколько возможных механизмов переноса поляризации[94, 101]: 1) комбинация Зеемановских взаимодействий, а также спин-спинового обменного и дипольного взаимодействий в трехспиновой системе СКПП/спин-наблюдатель; 2) дублет-триплетное взаимодействие между спином-наблюдателем и триплетом, который может образоваться вследствие рекомбинации СКПП или синглет-триплетной конверсии экситона. Данные эффекты существенно усложняют анализ сигналов времяразрешенного ЭПР и ЭСЭ в фазе, однако практически не дают вклада в сигнал ЭСЭ вне фазы.

Таким образом, исследование состояния с переносом заряда РЗНТ⁺/РС₆₀ВМ⁻ методом ЭСЭ вне фазы представляется важной экспериментальной задачей, решение которой позволит приблизиться к пониманию структуры и свойств состояния с переносом заряда и, следовательно, к пониманию механизма разделения зарядов.

2.2. Описание эксперимента

2.2.1. Приготовление образцов

Производная фуллерена [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) была приобретена в Aldrich, региорегулярный poly(3-hexylthiophene) (PЗНТ) – в BASF (Sepiolid P200). Структуры молекул представлены на Рисунок 1. Оба вещества были использованы без дальнейшей очистки. Для приготовления образца PЗНТ и PC₆₀BM (массовое соотношение 1:1) были растворены в хлорбензоле (растворитель предварительно обезгажен и ампула заполнена аргоном) и перемешаны механически, а затем с помощью ультразвуковой мешалки QSonica Microson XL2000. Затем было проведено несколько циклов обезгаживания, после чего растворитель был откачан. Образец был подвергнут обжигу при давлении 10⁻² торр и температуре 150°C в течение 10 минут, затем залит этанолом и заморожен. Замороженный этанол помогал предотвратить осыпание образца с внутренних стенок ампулы под действием лазерных импульсов во время измерений. Кроме того, в этанол был заморожен конец стеклянного световода, что обеспечивало лучшее освещение образца. Между измерениями образец хранился в жидком азоте, чтобы предотвратить деградацию.

2.2.2. Эксперименты импульсного ЭПР

Все измерения были выполнены на импульсном ЭПР спектрометре Bruker Elexsys E 580 в X-диапазоне (рабочая частота СВЧ около 9,63 ГГц) при температуре 65 К. Использовался 5 мм диэлектрический резонатор ER4118X-MD-5W1 и криостат Oxford ESR 900. Температура устанавливалась при помощи температурного контроллера Oxford ITC 503 и дополнительно контролировалась по показаниям прибора ER4131VT. Температура 65 К устанавливалась за счет интенсивной откачки азота из криостата.

Для измерения ЭСЭ генерация зарядов в образце осуществлялась с помощью Nd:YAG лазера Surelite-10 с длиной волны 532 нм, продолжительностью импульса 10 нс и частотой импульсов 10 Гц. Интенсивность света, достигающего образца, составляла около 0,6 мДж. После вспышки лазера на образец воздействовали последовательно неселективных СВЧ

импульсов длительностью 8 нс и 16 нс с задержкой τ между ними. В некоторых экспериментах были использованы селективные $\pi/2$ и π СВЧ-импульсы длительностью 40 нс и 80 нс соответственно. Последовательность СВЧ импульсов была синхронизована с импульсом лазера, задержка между ними могла варьироваться от 280 нс до 99 мс. Для подавления звона резонатора и спада свободной индукции, вызванного вторым СВЧ импульсом, было использовано двухшаговое фазовое циклирование [102], т.е. определялась разность сигналов эха, измеренных с положительным и отрицательным знаком первого импульса. При этом сигнал эха удваивался, а звона резонатора и спад свободной индукции, не зависящие от фазы первого импульса, вычитались.

2.3. Результаты

2.3.1. Стационарный ЭПР

Были измерены спектры стационарного ЭПР композита РЗНТ/РС60ВМ при температуре 80 К в темноте и при непрерывном освещении галогеновой лампой (Рисунок 9). Наличие слабого темнового сигнала может быть вызвано тем, что, несмотря на обезгаживание, в образце мог остаться кислород, выступающий как акцептор электронов. Светоиндуцированный сигнал аналогичен опубликованным ранее [89, 103].

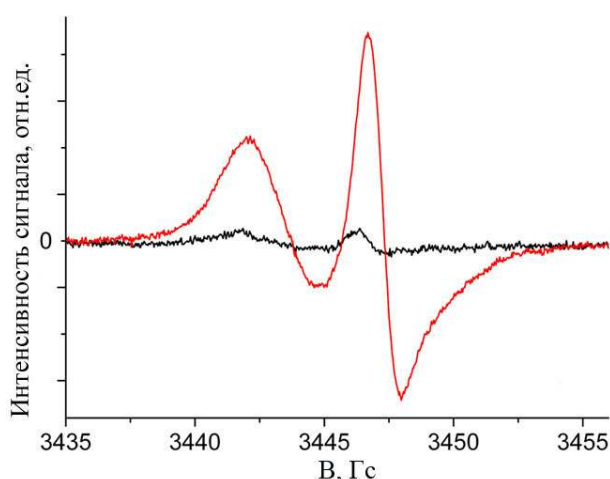


Рисунок 9. Спектры стационарного ЭПР композита РЗНТ/РС₆₀ВМ, измеренные в темноте и при освещении галогеновой лампой. Мощность СВЧ была выбрана так, чтобы избежать насыщения, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 1 Гс, температура 80 К.

2.3.2. Электронное спиновое эхо в фазе

Были измерены эхо-детектированные спектры ЭПР в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ. При синхронизации с лазером измерения проводились с задержками T_{DAF} 280 нс, 2,28 мкс и 99 мс между импульсом лазера и последовательностью СВЧ-импульсов (Рисунок 10 а). Из-за использования коротких неселективных импульсов линии уширены и невозможно выделить отдельные вклады от поляронов РЗНТ^{•+} и РС₆₀ВМ^{•-}. Кроме того, были измерены формы эха при тех же значениях T_{DAF} (Рисунок 10 б). Видно, что форма эха достаточно сложная, что связано, вероятно, с резкими изменениями спектра стационарного ЭПР по полю (Рисунок 9).

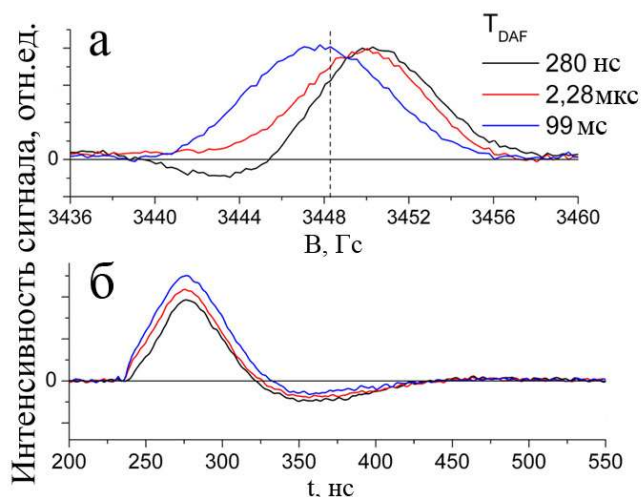


Рисунок 10. Эхо-детектированные спектры ЭПР (а) и форма эха (б) в фазе для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ, измеренные при задержках между импульсом лазера и последовательностью неселективных СВЧ импульсов 280 нс; 2,28 мкс и 99 мс (черная, красная и синяя линии, соответственно). Пунктиром обозначено поле 3448.3 Гс, в котором были измерены формы эха.

Сигнал при $T_{\text{DAF}}=99$ мс рассматривался как базовая линия, и вычитался из сигналов, измеренных при меньших задержках. Предполагается, что он принадлежит долгоживущим термализованным поляронам, а короткоживущие интермедиаты, наблюдение которых является основной задачей данной работы, либо рекомбинировали, либо разделились на свободные поляроны. Данное предположение обосновано тем, что при больших задержках T_{DAF} отсутствует сигнал вне фазы, из чего можно сделать вывод об отсутствии СКПП. Кроме того, форма спектра при $T_{\text{DAF}}=99$ мс совпадает с формой эхо-детектированного спектра ЭПР при стационарном освещении (данные не представлены), что также говорит о том, что система приходит к равновесному состоянию.

При $T_{DAF}=2,28\text{мкс}$ спектр в фазе значительно отличается от равновесного сигнала при $T_{DAF}=99\text{мс}$. Сигнал короткоживущих СКПП к этому моменту времени уже исчезает, но, по всей видимости, присутствует сигнал от слабо взаимодействующих светоиндуцированных частиц, а также изменение сигнала долгоживущих поляронов, речь о которых пойдет ниже в главе Глава 4.

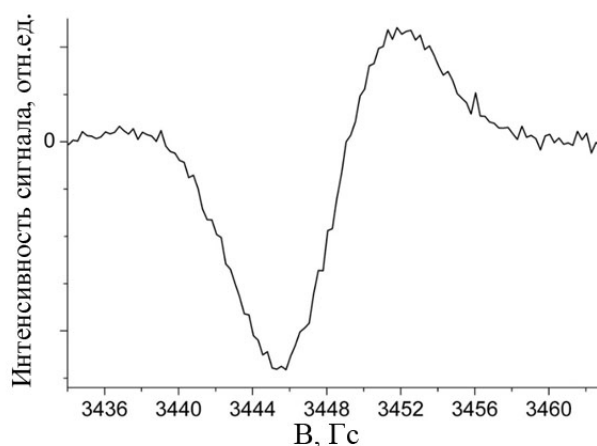


Рисунок 11. Индуцированный вспышкой лазера эхо-детектированный спектр ЭПР в фазе в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ, полученный как разность эхо-детектированных спектров, измеренных с задержками 280 нс и 99 мс между импульсом лазера и последовательностью СВЧ импульсов $8\text{нс}-\tau = 120\text{нс} - 16\text{нс}$.

При анализе индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ (Рисунок 11), образовавшегося при возбуждении образца импульсами лазера, хорошо видно, что сигнал поляризован, преобладает эмиссия, которая усиливается при понижении температуры. Причину возникновения эмиссионной поляризации в данной работе определить не удалось.

С использованием селективных импульсов было измерено время спин-спиновой релаксации T_2 (Рисунок 12). Использование селективных импульсов позволяет избежать эффекта мгновенной диффузии, заключающегося в ускорении спин-спиновой релаксации при наличии магнитного взаимодействия между спинами и проявляющегося при возбуждении всего спектра неселективными импульсами [104, 105]. В результате аппроксимации полученной экспериментальной кривой экспоненциальной зависимостью было определено время $T_2=870\text{нс}$.

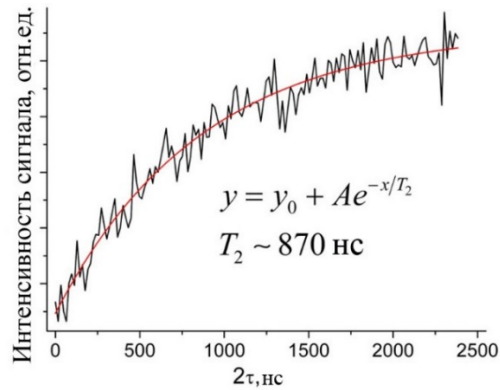


Рисунок 12. Спады индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ в фазе при увеличении задержки τ между СВЧ импульсами в двухимпульсной последовательности. Сигнал измерен в положении, соответствующем максимальной эмиссии в индуцированном вспышкой лазера сигнале. Красной линией показана аппроксимация экспоненциальной зависимостью с характерным временем спин-спиновой релаксации состояния с переносом заряда 870 нс.

Была измерена эволюция сигнала при увеличении задержки между импульсом лазера и последовательностью неселективных СВЧ-импульсов (сигнал измерен в поле, соответствующем максимальной эмиссии, Рисунок 13). Полученная кривая хорошо аппроксимируется двумя экспонентами с временами спада 4.6 мкс и 25 мкс. Предположительно, одно из этих времен соответствует спин-решеточной релаксации, а второе – гибели состояния с переносом заряда.

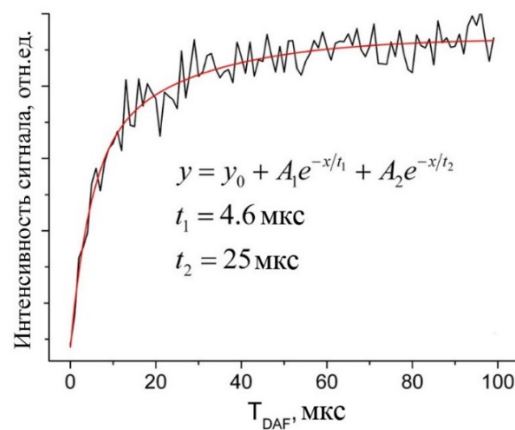


Рисунок 13. Эволюция индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ в фазе при увеличении задержки между импульсом лазера и измерительной последовательностью СВЧ импульсов. Измерения проводились с использованием неселективных СВЧ импульсов в положении, соответствующем максимальной эмиссии в индуцированном вспышкой лазера сигнале. Красной линией показана аппроксимация эксперимента би-экспоненциальной зависимостью с характерными временами 4.6 мкс и 25 мкс.

2.3.3. Электронное спиновое эхо вне фазы

Были измерены эхо-детектированные спектры ЭСЭ вне фазы при различных T_{DAF} . Видно, что на коротких временах T_{DAF} есть сигнал вне фазы (Рисунок 14 а), а на более длинных временах он исчезает. Исчезновение сигнала может определяться либо гибелью поляронной пары (рекомбинация или разделение на свободные поляроны), либо исчезновение корреляции между спинами поляронов. Для определения величины магнитного взаимодействия необходимо было измерить эволюцию сигнала ЭСЭ вне фазы при увеличении задержки между СВЧ импульсами, однако напрямую это сделать не удалось из-за низкой интенсивности сигнала и нестабильности настройки фазы сигнала ЭСЭ.

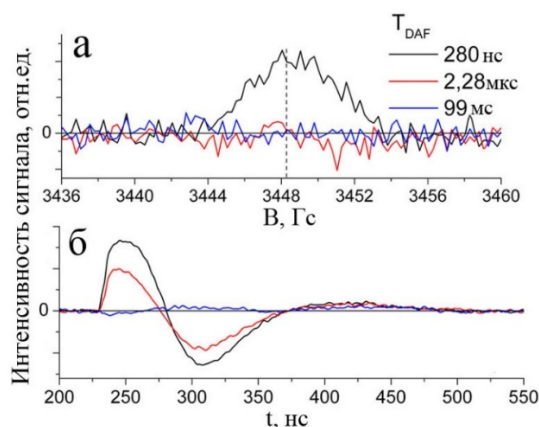


Рисунок 14. Эхо-детектированные спектры ЭПР (а) и форма эха (б) вне фазы для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ, измеренные при задержках между импульсом лазера и последовательностью СВЧ импульсов ($8 \text{ нс} - \tau = 120 \text{ нс} - 6 \text{ нс}$) 280 нс; 2,28 мкс и 99 мс (черная, красная и синяя линии, соответственно). Пунктиром обозначено поле 3448.3 Гс, в котором были измерены формы эха.

Для решения данной проблемы были измерены формы эха при различных τ в поле, соответствующем максимуму сигнала вне фазы. Для примера представлены измерения при $\tau = 120 \text{ нс}$ (Рисунок 14 б). Затем была сделана дополнительная корректировка фазы, заключающаяся в пересчете фазы сигнала при $T_{\text{DAF}} = 99 \text{ мс}$ таким образом, чтобы его интеграл был равен 0 (как при идеальной настройке), затем фаза сигнала при меньших T_{DAF} исправлялась на ту же величину. Таким образом удавалось скомпенсировать небольшое спливание фазы. Была проведена серия измерений форм эха в зависимости от τ при 3 различных значениях T_{DAF} : 280 нс (минимальная возможная задержка), 2,28 мкс и 99 мс (базовая линия). Анализ формы эха вне фазы показал, что при $T_{\text{DAF}} = 99 \text{ мс}$ интеграл сигнала вне фазы равен 0, а сам сигнал пренебрежимо мал. Его наличие вызвано, скорее всего, резкими особенностями спектра

стационарного ЭПР композита РЗНТ/РС₆₀ВМ[18]. При минимальном $T_{\text{DAF}}=280\text{нс}$ сигнал эха вне фазы достаточно большой и при этом не симметричный, т.е. интегрально не равен нулю. При промежуточном значении $T_{\text{DAF}}=2,28\text{мкс}$ есть ненулевой сигнал эха вне фазы, однако он антисимметричен и интеграл от него равен нулю. Этот сигнал не принадлежит спин-коррелированной поляронной паре, т.к. дает нулевой вклад в эхо-детектированный спектр. В настоящий момент природа этого сигнала точно не известна. Возможно, он принадлежит А/Э поляризованным поляронным парам.

В результате спад сигнала ЭСЭ вне фазы был вычислен путем численного интегрирования сигнала формы эха при различных τ и $T_{\text{DAF}}=280\text{нс}$ (Рисунок 15). Ширина интегрирования составляла 120нс, при этом центр окна интегрирования совпадал с максимумом сигнала ЭСЭ в фазе и с нулем сигнала ЭСЭ вне фазы.

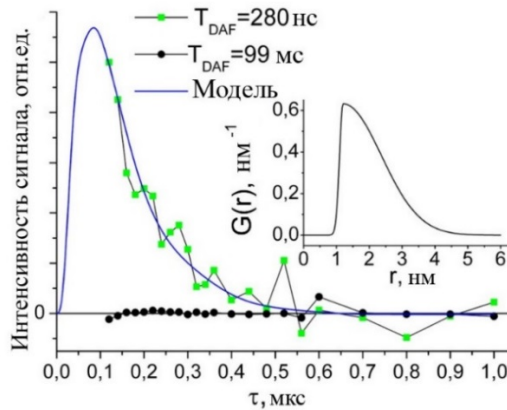


Рисунок 15. Спад сигнала ЭСЭ вне фазы, полученный интегрированием форм эха, измеренных при различных задержках τ между СВЧ импульсами в двухимпульсной последовательности. Зелеными квадратами показан сигнал при $T_{\text{DAF}}=280\text{нс}$, черными точками – базовая линия при $T_{\text{DAF}}=99\text{нс}$. Моделирование, показанное синей линией, было сделано с использованием распределения по расстояниям между поляронами, показанного на вставке и представляющего собой две половины распределения Гаусса с общим центром и разной шириной.

Было измерено время жизни сигнала ЭСЭ вне фазы от состояния с переносом заряда при увеличении задержки между импульсом лазера и последовательностью СВЧ-импульсов (Рисунок 16). Полученное время составило 550 нс. При этом в скорость спада сигнала могли давать вклад как спин-решеточная релаксация, так и гибель поляронных пар. Разделить эти процессы и понять, какой из них в большей степени ответственен за гибель сигнала, в настоящее время не представляется возможным.

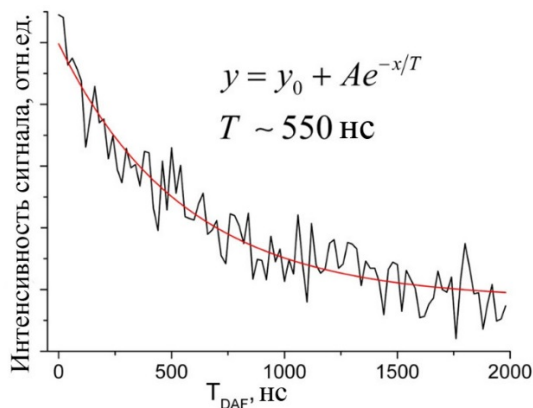


Рисунок 16. Эволюция индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ вне фазы при увеличении задержки между импульсом лазера и измерительной последовательностью СВЧ импульсов. Сигнал измерен в положении, соответствующем максимуму сигнала ЭСЭ вне фазы. Красной линией показана аппроксимация эксперимента экспоненциальной зависимостью с характерным временем 550 нс.

2.4. Моделирование эволюции ЭСЭ вне фазы

Для описания зависимости сигнала ЭСЭ вне фазы от задержки τ между СВЧ импульсами была предложена следующая модель состояния с переносом заряда (Рисунок 17). Как известно, полярон на молекуле полимера делокализован на несколько мономеров [71, 72]. Для простоты предположим, что полярон равномерно распределен по участку полимерной цепи длиной $L = 4$ нм. Это достаточно грубое приближение, но и оно делает модель значительно более приближенной к реальности, чем модель точечного диполя. Полярон на фуллерене предполагается локализованным в пределах одной молекулы, поэтому для его описания подходит модель точечного диполя. $C_{60}BM^{\bullet-}$ предполагается расположенным симметрично относительно центра распределения положительного полярона на расстоянии r от него. Обменное взаимодействие между поляронами предполагается равным нулю.

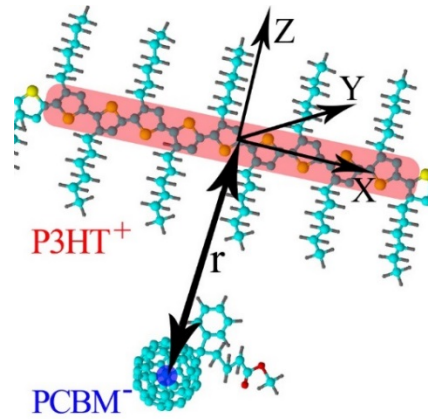


Рисунок 17. Модель состояния с переносом заряда. Предполагается, что полярон на полимерной цепи делокализован на расстояние $L=4$ нм; полярон на молекуле PCBM описывается моделью точечного диполя. Показаны главные оси тензора диполь-дипольного взаимодействия.

Так как приближение точечных диполей в такой модели не выполняется, дипольное взаимодействие между поляронами описывается с помощью тензора D_{ij} ($i, j = x, y, z$):

$$D_{ij} = g_1 g_2 \mu_B^2 \left\langle \frac{\delta_{ij}}{R^3} - 3 \frac{R_i R_j}{R^5} \right\rangle \quad (6)$$

где R - вектор, соединяющий спины. Из-за распределения спиновой плотности по R производится усреднение. Если известны главные значения тензора дипольного взаимодействия, можно вычислить дипольную частоту по формуле:

$$\omega_D = 2\pi \left(\frac{D_{zz}}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) + \frac{D_{yy} - D_{xx}}{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \quad (7)$$

где θ и φ – полярный и азимутальный углы, определяющие направление внешнего магнитного поля B_0 в системе координат, соответствующей главным осям D -тензора. Следует отметить, что второе слагаемое в данной формуле отражает отклонение спиновой плотности от аксиально-симметричной.

Кроме того, было учтено распределение по расстоянию r между поляронами $G(r)$, возникающее из-за неупорядоченности структуры исследуемого композита. В такой модели интенсивность эха вне фазы $M_x(\tau)$ может быть вычислена по формуле

$$M_x(\tau) = \int G(r) dr \int \sin[\omega_D(\theta, \varphi, r)\tau] \sin \theta d\theta d\varphi \quad (8)$$

Распределение по расстояниям между поляронами в СКПП предполагалось состоящим из двух половин распределения Гаусса с общим центром и разной шириной: $G(r) = \exp(-(r - r_0)^2/a^2)$ при $r < r_0$, $G(r) = \exp(-(r - r_0)^2/b^2)$ при $r > r_0$. В результате моделирования сигнала (выполнено Поповым Александром Александровичем, лаборатория ХФСР, ИХКГ СО РАН) были получены параметры распределения $r_0 = 1.2$ нм, $a = 0.25$ нм, $b = 2.75$ нм (Рисунок 15). Возможны и другие варианты формы распределения, т.к. низкий сигнал-шум имеющихся данных не позволяет выполнить более детальное моделирование. В противоположность бактериальным и растительным фотосистемам, в которых, благодаря фиксированному расстоянию между спинами, наблюдаются четко выраженные осцилляции эха вне фазы [23–30], в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ эти осцилляции отсутствуют. Это связано с тем, что предполагаемое распределение $G(r)$ достаточно широкое, что приводит к быстрому затуханию эха вне фазы с ростом τ .

2.5. Заключение

Были измерены индуцированные вспышкой лазера сигналы ЭСЭ в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ. При использовании селективных импульсов было измерено время спин-спиновой релаксации состояния с переносом заряда $T_2 = 870$ нс. Измерены характерные времена затухания индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ в фазе с увеличением T_{DAF} 4.6 мкс и 25 мкс. Предположительно, одно из этих времен соответствует спин-решеточной релаксации, а второе – гибели состояния с переносом заряда.

Впервые был измерен сигнал ЭСЭ вне фазы от индуцированный вспышкой лазера СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ. Для моделирования эволюции данного сигнала при увеличении задержки между СВЧ-импульсами была предложена модель структуры состояния с переносом заряда, учитывающая делокализацию полярона по молекуле полимера и распределение по расстояниям между поляронами в паре. Было определено распределение, состоящее из двух частей распределения Гаусса с общим центром и разной шириной. Среднее расстояние между поляронами составило 2-3 нм. Время жизни сигнала ЭСЭ вне фазы составило 550 нс, что соответствует либо гибели СКПП (рекомбинация, либо разделение на свободные заряды), либо времени потери когерентности между поляронами в СКПП (спин-решеточная релаксация). В данной модели не учитывалось обнаруженное позднее и описанное в данной работе в главах 2 и 3 наличие А/Э поляризованных поляронных пар и ненулевого обменного взаимодействия в тесно-связанных СКПП.

Глава 3.
СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТЕ
РЗНТ/РС₇₀ВМ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННОГО
СПИНОВОГО ЭХА ВНЕ ФАЗЫ

3.1. Введение

Метод ЭСЭ вне фазы является уникальным экспериментальным методом, позволяющим определить величины обменного и дипольного взаимодействий между радикалами в короткоживущей радикальной паре и, следовательно, вычислить расстояние между радикалами.

В предыдущей главе данной диссертации было описано первое применение метода ЭСЭ вне фазы для исследования СКПП в самом популярном в органической фотовольтаике композите РЗНТ/РС₆₀ВМ[18]. Было показано, что, в отличие от фотосинтетических СКРП, СКПП в данном композите не имеет фиксированного расстояния между поляронами в паре, а характеризуется распределением по расстояниям между поляронами. Кроме того, было показано, что требуется учитывать делокализацию положительного заряда по полимерной цепи[71, 72], являющуюся важным механизмом уменьшения Кулоновского притяжения между поляронами[106].

В данной главе представлено исследование методом ЭСЭ вне фазы еще одного популярного в органической фотовольтаике композита, состоящего из полупроводящего полимера РЗНТ и производного фуллерена РС₇₀ВМ, являющегося широко используемым фуллереновым акцептором[37, 107, 108]. ЭПР сигнал его аниона достаточно широкий[109–111], что упрощает анализ формы эха во временной области, в то время как узкая линия аниона РС₆₀ВМ напротив усложняет его[18].

Была измерена модуляция ЭСЭ вне фазы при различных задержках после вспышки лазера, что позволило пронаблюдать эволюцию состояния с переносом заряда с течением времени. Расстояние между поляронами было определено с помощью модели, предложенной в работе[18] для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ. Было показано, что вклад А/Э поляризованных поляронов в ЭСЭ вне фазы может быть вызван частичной селективностью СВЧ-импульсов, влекущей за собой неравномерное возбуждение ЭПР спектра. Кроме того, был предсказан теоретически и проверен экспериментально способ зануления вклада А/Э поляризованных поляронов в ЭСЭ вне фазы путем усреднения сигнала по всему ЭПР спектру системы.

3.2. Аналитический расчет интенсивности ЭСЭ вне фазы

Спин-гамильтониан радикальной пары в магнитном поле (2) для краткости запишем в виде:

$$\hat{H} = \omega_1 \hat{S}_{1z} + \omega_2 \hat{S}_{2z} + \Gamma \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} \quad (9)$$

где $\omega_1 = g_{1\text{эфф}} \beta B_0$ и $\omega_2 = g_{2\text{эфф}} \beta B_0$ – резонансные частоты каждого из радикалов, составляющих радикальную пару ($g_{1\text{эфф}}$ и $g_{2\text{эфф}}$ – эффективные g -факторы, β – магнетон Бора, B_0 – магнитное поле спектрометра); Γ – магнитное взаимодействие между спинами (сумма дипольного и обменного взаимодействий). Все дальнейшие вычисления будут проводиться в пределе слабой связи $|\omega_1 - \omega_2| \gg \Gamma$.

Расчет формы спинового эха для импульсной последовательности $\alpha - \tau - \pi - (\tau + t)$ (схема 1) был проведен во вращающейся системе координат методом продакт-операторов. Первый микроволновый импульс с длиной t_p и номинальным углом поворота α рассматривался как неидеальный, т.е. вектор намагниченности вращается вокруг эффективного магнитного поля $B_{\text{eff}(i)}$ (индекс i , равный 1 или 2, обозначает радикал в паре), которое определяется для каждого из радикалов как $B_{\text{eff}(i)} = (B_1, 0, B_0 - \omega_0/g_i\beta)$, где B_1 – амплитуда СВЧ волны, ω_0 – частота вращения вращающейся системы координат (частота СВЧ), g_i – g -фактор, φ_i – угол между $B_{\text{eff}(i)}$ и B_0 . В случае идеальных импульсов $\varphi_i = \pi/2$, т.е. вектор намагниченности вращается вокруг вектора B_1 при выполнении условий резонанса. При неидеальных импульсах намагниченность каждого спина поворачивается вокруг соответствующего эффективного поля на угол $\alpha_i = \alpha |B_{\text{eff}(i)}|/B_1$. Взаимодействием между радикалами в течение СВЧ импульса мы пренебрегаем, т.к. $D \ll B_1$.

Второй СВЧ импульс предполагается идеальным, неселективным и имеющим нулевую длительность. Предположение об идеальности второго импульса несущественно для результатов расчета, в то время как неидеальный второй импульс СВЧ делает расчет очень громоздким. Кроме того, мы предполагаем, что при низкой температуре диффузия и рекомбинация зарядов достаточно медленные, т.е. их характерные времена много больше, чем длительность измерения 2τ , следовательно, всеми релаксационными эффектами можно пренебречь.

Расчет формы эха был выполнен для начальных матриц плотности $\rho(0) = S_{1z}S_{2z}$ и $\rho(0) = S_{1z}$, описывающих синглетную радикальную пару и неравновесную поляризацию спина 1, соответственно. Следует обратить внимание, что член, пропорциональный единичной матрице,

в $\rho(0)$ опущен.

Для синглетной начальной поляризации полученная форма ЭСЭ вне фазы содержит не только классический сигнал ЭСЭ вне фазы [96, 98], пропорциональный $\sin\Gamma\tau$, но и сигнал, пропорциональный $\cos\Gamma\tau$. Однако в момент времени 2τ после первого СВЧ импульса ($t=0$) только сигнал, пропорциональный $\sin\Gamma\tau$ остается ненулевым:

$$S_x^{SCRIP}(\tau) \propto \left[\sin\varphi_1 \sin\alpha_1 (\sin^2\varphi_2 \cos\alpha_2 + \cos^2\varphi_2) + \sin\varphi_2 \sin\alpha_2 (\sin^2\varphi_1 \cos\alpha_1 + \cos^2\varphi_1) \right] \sin\Gamma\tau \quad (10)$$

В случае идеальных импульсов ($\varphi_1=\varphi_2=\pi/2$) полученное выражение совпадает с описанной ранее формой ЭСЭ вне фазы для радикальных пар в приближении слабого взаимодействия [96, 98].

Мы вычислили форму эха вне фазы для начальной неравновесной поляризации спина 1 с тем же спиновым Гамильтонианом и обнаружили, что данная поляризация также вносит свой вклад в сигнал ЭСЭ вне фазы. В момент времени $t=0$ полученный сигнал пропорционален $\cos\Gamma\tau$, что необычно для эха вне фазы:

$$S_x^{net(1)} \propto \sin\varphi_1 \cos\varphi_1 (\cos\alpha_1 - 1) \cos\Gamma\tau \quad (11)$$

Наличие данного вклада существенно затрудняет определение расстояния между спинами в радикальной паре из сигнала ЭСЭ вне фазы, т.к. известная процедура полностью основана на предположении, что сигнал ЭСЭ вне фазы пропорционален $\sin\Gamma\tau$ [96, 112]. Однако можно заметить, что множитель

$$\sin\varphi_i \cos\varphi_i = \frac{(B_0 - \omega_0 / g_i \beta) B_1}{(B_0 - \omega_0 / g_i \beta)^2 + B_1^2} \quad (12)$$

антисимметричен относительно $(B_0 - \omega_0 / g_i \beta)$, в то время как множитель $(\cos\alpha_i - 1)$ – симметричен. Следовательно, после усреднения по всему ЭПР спектру системы, данный сигнал занулится. Это также верно для любой поляризации вида $\rho(0) = p_1 S_{1z} + p_2 S_{2z}$.

Таким образом, было показано, что в случае сложной, не чисто-синглетной начальной поляризации радикальной пары требуется усреднение сигнала ЭСЭ вне фазы по всему спектру ЭПР радикальной пары с целью избавиться от вклада неравновесной поляризации вида $\rho(0) = p_1 S_{1z} + p_2 S_{2z}$. Аналогичный результат был получен методом численного моделирования для абсорбционно/эмиссионной начальной поляризации $\rho(0) = S_{1z} - S_{2z}$ [100]. Сигнал ЭСЭ вне фазы от

синглетно поляризованных радикальных пар не зануляется при усреднении по спектру ЭПР. Его амплитуда пропорциональна $\sin\Gamma\tau$ и он может быть использован для определения расстояния между спинами в радикальной паре путем моделирования его зависимости от τ [96, 112].

3.3. Эксперимент

3.3.1. Приготовление образцов

Региорегулярный РЗНТ (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) и РС₇₀ВМ ([6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester) (структуры молекул представлены на рисунке 1) были приобретены в Sigma Aldrich и использованы без дополнительной очистки. РЗНТ и РС₇₀ВМ (массовое соотношение 1:1) были растворены в хлорбензоле (концентрация каждого из веществ 6 мг/мл) и перемешаны при помощи ультразвуковой мешалки (QSonica Microson XL2000). Были проведены несколько циклов заморозки-откачки-разморозки для обезгаживания раствора, затем растворитель был выпарен. В результате была получена пленка композита на внутренних стенках кварцевой ампулы. После чего образец был подвергнут обжигу при давлении 10^{-2} торр и температуре 150°C в течение 10 минут.

3.3.2. Эксперименты импульсного ЭПР

Основная часть измерений ЭПР была выполнена на импульсном ЭПР спектрометре X-диапазона СВЧ Bruker ELEXSYS E 580 в институте Химической Кинетики и Горения им. В.В.Воеводского СО РАН, г.Новосибирск. Измерения проводились с использованием диэлектрического резонатора ER4118X-MD-5W1 и криостата Oxford ESR 900. Для установки температуры использовался термоконтроллер Oxford ITC 503, дополнительно температура измерялась устройством Bruker ER4131VT. Температура 65К была достигнута за счет интенсивной откачки жидкого азота. В некоторых экспериментах образец освещался непрерывным светом галогеновой лампы для наблюдения равновесного светоиндуцированного сигнала ЭПР. Для генерации короткоживущих состояний с переносом заряда использовался импульсный лазер Surelite-10 Nd:YAG с длиной волны 532 нм, длительностью вспышки 10 нс,

частотой повторений 10 Гц, интенсивность света, достигающего образца приблизительно 0.6 мДж на импульс.

Часть измерений проводилась в институте Химического Преобразования Энергии сообщества Макса Планка, г. Мюльхайм-на-Руре, Германия, на импульсном ЭПР спектрометре X-диапазона СВЧ Bruker ELEXSYS 580, оборудованным резонатором ER 4118X-MS3, криостатом Oxford Instruments CF935 и термоконтроллером ИТС4. Для охлаждения применялся жидкий гелий. Для возбуждения образца использовался лазер Innolas (532 нм, длительности вспышки 5 нс, частота повторений 10 Гц, интенсивность света, достигающего образца, приблизительно 1 мДж).

После вспышки лазера и задержки T_{DAF} прикладывалась двухимпульсная СВЧ последовательность $\alpha - \tau - \pi - \tau - \text{эхо}$ для генерации сигнала ЭСЭ. Номинальная длительность неселективных СВЧ импульсов составляла 8 нс и 16 нс для первого и второго, соответственно. Амплитуда импульсов выбиралась таким образом, чтобы сигнал ЭСЭ вне фазы был максимальным. Следует заметить, что реальная длительность СВЧ-импульсов меньше из-за конечного времени нарастания СВЧ-поля в резонаторе. Следовательно, угол поворота первого импульса был меньше, чем $\pi/2$ (приблизительно $\pi/4$). Это важно для формирования сигнала ЭСЭ вне фазы, т.к. он, как известно, имеет нулевую интенсивность если угол поворота первого СВЧ-импульса равен $\pi/2$ [96, 98]. Для подавления звона резонатора и спада свободной индукции, вызванного вторым СВЧ-импульсом, использовалось двухшаговое фазовое циклирование, т.е. результаты измерений с положительным (+x) и отрицательным (-x) знаком первого СВЧ импульса вычитались один из другого.

Сигнал при долгой задержке после вспышки лазера $T_{\text{DAF}}=99\text{ms}$ принадлежит долгоживущим поляронам, находящимся в тепловом равновесии. Следовательно, данный сигнал является фоновым и в дальнейшем будет вычитаться из сигнала при малых T_{DAF} для определения сигнала, индуцированного вспышкой лазера.

Во время измерения эволюции сигнала ЭСЭ при увеличении задержки между СВЧ импульсами (эксперимент ESEEM) было замечено изменение фазы ЭСЭ, связанное с особенностями работы прибора. При измерениях сигнала при $T_{\text{DAF}}=99\text{ms}$ наблюдался ненулевой сигнал ЭСЭ вне фазы, хотя истинный сигнал вне фазы в данном случае не ожидается. Данный эффект удалось скорректировать путем одинакового изменения фазы измеренных сигналов при различных T_{DAF} таким образом, чтобы при $T_{\text{DAF}}=99\text{ms}$ сигнал вне фазы был нулевым. Особое внимание уделялось предотвращению невоспроизводимого сплывания фазы ЭСЭ, вызванного

изменением температуры в резонаторе. Для предотвращения данного эффекта температура в резонаторе стабилизировалась перед измерениями минимум в течение 3 часов.

3.4. Результаты экспериментов

3.4.1. Форма эха

Были измерены и проанализированы формы эха в фазе и вне фазы в композите РЗНТ/РС₇₀ВМ. На рисунке 18 и рисунке 19 показаны формы эха при $\tau=120$ нс и 400 нс соответственно, измеренные при $T_{\text{DAF}}=300$ нс и 99 мс, а также их разность, соответствующая сигналу, индуцированному вспышкой лазера. Сигнал ЭСЭ в фазе при обоих значениях τ имеет форму колокола, в отличие от сложной формы эха, наблюдавшейся ранее в аналогичном композите РЗНТ/РС₆₀ВМ [18]. Окно интегрирования с центром в максимуме сигнала ЭСЭ в фазе и шириной 80 нс было выбрано для дальнейших измерений.

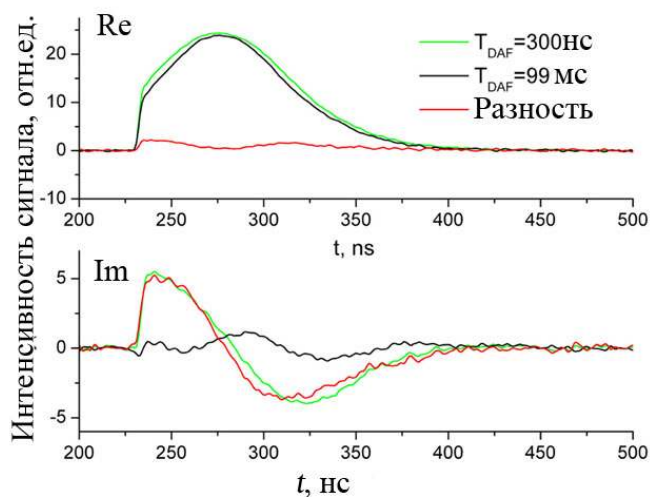


Рисунок 18. Форма эха в фазе и вне фазы композита РЗНТ/РС₇₀ВМ при $T_{\text{DAF}}=300$ нс (зеленая линия), $T_{\text{DAF}}=99$ нс (черная линия) и их разность – светоиндуцированный сигнал (красная линия). Измерения проводились при $T=65$ К в максимуме сигнала ЭСЭ вне фазы ($g=2.0033$) с использованием двухимпульсной СВЧ-последовательности с неселективными импульсами и $\tau = 120$ нс.

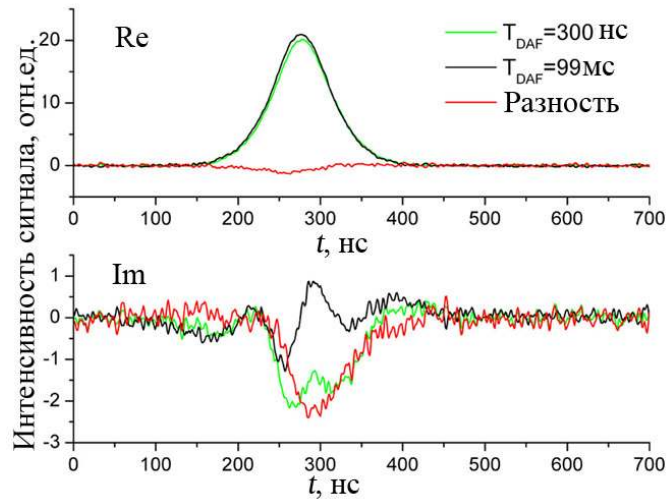


Рисунок 19. Форма эха в фазе и вне фазы композита РЗНТ/РС₇₀ВМ при $T_{\text{ДАФ}}=300$ нс (зеленая линия), $T_{\text{ДАФ}}=99$ мс (черная линия) и их разность – светоиндуцированный сигнал (красная линия). Измерения проводились при $T=65\text{K}$ в максимуме сигнала ЭСЭ вне фазы ($g=2.0033$) с использованием двухимпульсной СВЧ-последовательности с неселективными импульсами и $\tau = 400$ нс.

Сигнал ЭСЭ вне фазы слабо осциллирует, его интегральная интенсивность близка к нулю для обоих значений τ . При $T_{\text{ДАФ}}=300$ нс сигнал при $\tau=120$ нс осциллирует несимметрично, оставляя слабый положительный сигнал после интегрирования по времени; при $\tau=400$ нс появляется заметный отрицательный сигнал, обусловленный наличием СКПП.

3.4.2. Эхо-детектированные спектры ЭПР

Были измерены эхо-детектированные спектры ЭПР композита РЗНТ/РС₇₀ВМ при задержках $T_{\text{ДАФ}}=300$ нс и 99 мс между вспышкой лазера и измерительной последовательностью СВЧ импульсов (Рисунок 20, а). Спектры поляронов РЗНТ^{•+} и РС₇₀ВМ^{•-} в значительной степени перекрываются. Однако небольшое плечо при большом g -факторе может быть однозначно идентифицировано как часть спектра РС₇₀ВМ^{•-} [109–111]. Индуцированный вспышкой лазера спектр в фазе имеет эмиссионную поляризацию при больших g -факторах и очень слабую абсорбционную при меньших, аналогично наблюдавшимся ранее светоиндуцированным спектрам композитов полупроводящих полимеров и фуллеренов [18, 88].

Сигнал вне фазы при $T_{\text{ДАФ}}=99$ мс близок к нулю (Рисунок 20, б). При $T_{\text{ДАФ}}=300$ нс виден отрицательный сигнал ЭСЭ вне фазы, принадлежащий спин-коррелированным поляронным

парам – состояниям с переносом заряда, образующимся в процессе индуцированного вспышкой лазера разделения зарядов. При увеличении задержки T_{DAF} сигнал равномерно затухает без какого-либо изменения формы.

При измерениях с использованием селективных СВЧ-импульсов абсорбционный пик при малом g -факторе в реальной части спектра становится более заметным, а сигнал вне фазы исчезает.

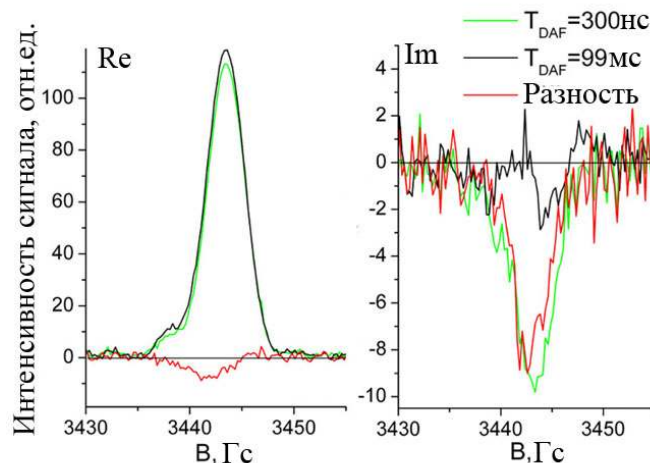


Рисунок 20. Спектры ЭД ЭПР композита РЗНТ/РС₇₀ВМ в фазе (а) и вне фазы (б) при $T_{\text{DAF}}=300\text{нс}$ (зеленая линия), $T_{\text{DAF}}=99\text{нс}$ (черная линия) и их разность (светоиндуцированный сигнал, красная линия). Измерения проводились с использованием двухимпульсной последовательности неселективный СВЧ-импульсов с задержкой $\tau = 340\text{ нс}$ между ними.

3.4.3. Нутации

Для того, чтобы удостовериться, что сигнал вне фазы принадлежит СКПП были измерены нутации сигналов в фазе и вне фазы. Для измерения нутаций использовалась трехимпульсная последовательность (Схема 3) с первым импульсом переменной длины, за которым после задержки 1 мкс следовали два детектирующих импульса с задержкой $\tau = 280\text{нс}$ между ними. На рисунке 21 показаны нутации сигнала ЭСЭ в фазе (а) и вне фазы (б), а также их Фурье-представления - (с) и (д), соответственно. Перед преобразованием Фурье исходные данные были дополнены нулевыми значениями до 256 точек и умножены на Гауссову функцию

апподизации $f(x) = \exp(-(x/w)^2)$, где $w=300\text{ нс}$. Видно, что частота нутации сигнала вне фазы приблизительно в 2 раза больше, чем сигнала в фазе, что, как известно из литературы[95,

113], соответствует сигналам невзаимодействующих спинов $\frac{1}{2}$ в фазе и СКПП вне фазы. Следует заметить, что ранее для аналогичной системы нутации с удвоенной частотой наблюдались методом магнитного резонанса, детектируемого по выходу реакции (reaction yield detected magnetic resonance, RYDMR) и были также интерпретированы как сигнал СКПП[114].

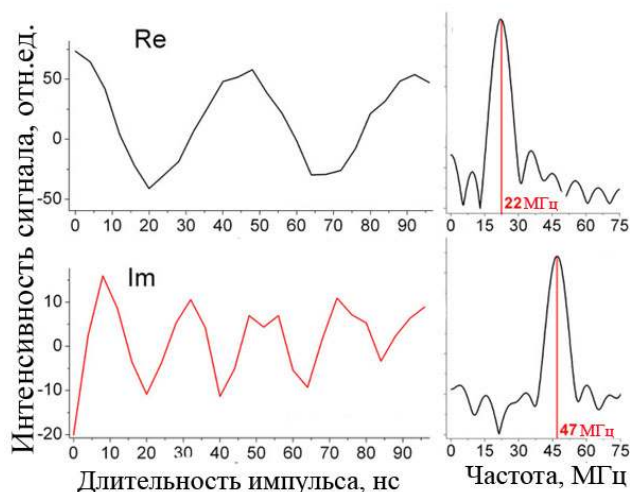


Рисунок 21. Нутации сигнала ЭСЭ композита РЗНТ/РС₇₀ВМ в фазе и вне фазы. Показан сигнал, индуцированный вспышкой лазера (разность сигналов при $T_{DAF}=300$ нс и 99мс). Для измерения использовалась трехимпульсная последовательность (Схема 3) с первым импульсом переменной длины, за которым после задержки 1 мкс следовали два детектирующих импульса с задержкой $\tau = 280$ нс между ними. Измерения проводились в максимуме сигнала вне фазы ($g=2.0033$) при температуре 80К. Фурье представление сигналов в фазе и вне фазы показано в правой части рисунка.

3.4.4. Времена спиновой релаксации

Были измерены времена спиновой релаксации при 65К как в темноте, так и при освещении непрерывным светом галогеновой лампы. Время спин-спиновой релаксации T_2 было определено из зависимости сигнала ЭСЭ от задержки между СВЧ-импульсами τ в двухимпульсной последовательности α - τ - π . Светоиндуцированный сигнал спадает моноэкспоненциально, что говорит о том, что характерные времена релаксации РЗНТ⁺ и РС₇₀ВМ⁻ приблизительно одинаковы и близки к 1.5мкс (Рисунок 22). Это практически в два раза больше, чем определенное ранее T_2 для сигнала, индуцированного вспышками лазера в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ[17, 18]. Темновой сигнал спадает значительно медленнее (характерное время 3.5мкс) и не может быть описан экспоненциальным спадом (Рисунок 22). Увеличение

скорости релаксации при освещении светом, возможно, связано с увеличением концентрации радикалов.

Время спин-решеточной релаксации T_1 было определено методом инверсии-восстановления с использованием импульсной последовательности $\pi-T-\pi/2-\tau-\pi$. Кривые восстановления намагниченности для обоих радикалов можно описать при помощи растянутых экспонент $M(T) \sim 1 - \exp[-(T/T_{1,\text{эфф}})^\delta]$, где $T_{1,\text{эфф}} = 13$ мкс, $\delta = 0.4$ для светового сигнала, $T_{1,\text{эфф}} = 74$ мкс, $\delta = 0.4$ для темнового сигнала. (Рисунок 23). Вероятно, отличие спин-решеточной релаксации от моноэкспоненциальной связано с неоднородностью структуры объемного гетероперехода в композите и наличием энергетических ловушек.

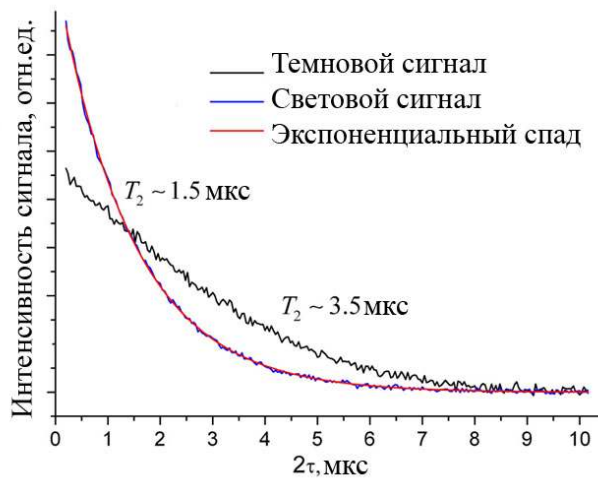


Рисунок 22. Спады сигнала ЭСЭ в фазе при увеличении задержки τ между СВЧ импульсами в двухимпульсной последовательности. Черной линией показан спад темнового сигнала с характерным временем 3.5 мкс, синей – спад сигнала при освещении непрерывным светом, описанный моноэкспонентой с временем спада 1.5 мкс (красная линия). Спады измерены при температуре 65К в максимуме сигнала ЭСЭ в фазе.

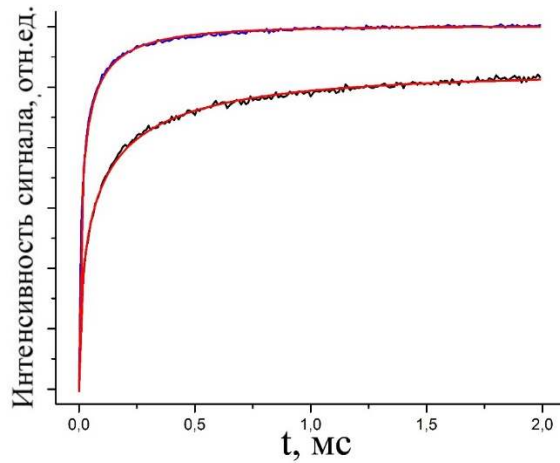


Рисунок 23. Спад сигнала ЭСЭ в фазе при увеличении задержки T в эксперименте инверсия-восстановление (π - T - $\pi/2$ - τ - π). Черной линией показан темновой сигнал, синей – сигнал при непрерывном освещении. Измерения проводились при температуре 65 К в максимуме сигнала ЭСЭ в фазе ($g=2.0036$). Красными линиями показано моделирование спадов растянутой экспонентой с параметрами $T_{1,\text{эфф}} = 13$ мкс, $\delta = 0.4$ для светового сигнала, $T_{1,\text{эфф}} = 74$ мкс, $\delta = 0.4$ для темнового сигнала.

Время релаксации и время жизни сигнала, индуцированного вспышкой лазера, были оценены при измерении зависимости сигнала ЭСЭ от задержки после вспышки лазера $T_{\text{ДАФ}}$ (Рисунок 24). Сигнал в фазе нарастает с увеличением $T_{\text{ДАФ}}$ с характерным временем 2 мкс, далее следует медленный спад с характерным временем 30 мкс. Начальный рост сигнала может быть связан с спин-решеточной релаксацией состояния с переносом заряда, а медленный спад предположительно соответствует рекомбинации зарядов. Время жизни сигнала вне фазы составляет 9 мкс, что значительно больше, чем для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ при 65К[18]. Это время можно считать характерным временем жизни состояния с переносом заряда в композите РЗНТ/РС₇₀ВМ.

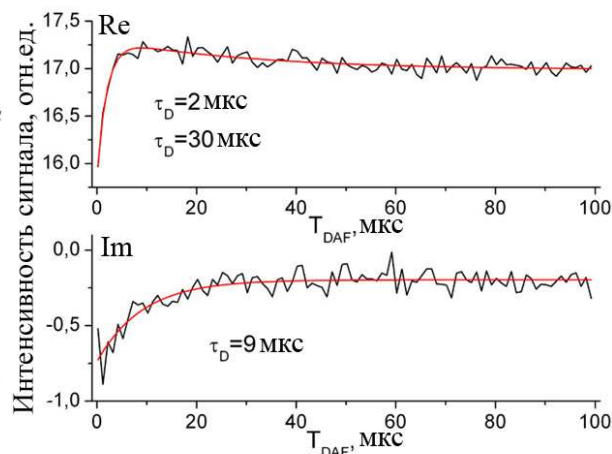


Рисунок 24. Эволюция сигнала ЭСЭ при увеличении задержки между импульсом лазера и измерительной последовательностью СВЧ импульсов (верхний график – сигнал в фазе, нижний – вне фазы). Измерения проводились при температуре 65К в максимуме сигнала ЭСЭ вне фазы ($g=2.0033$). Красной линией показано биэкспоненциальное фитирование с характерными временами 2 мкс и 30 мкс для сигнала в фазе и экспоненциальное с характерным временем 9 мкс для сигнала вне фазы.

3.4.5. Электронное спиновое эхо вне фазы

Были измерены зависимости сигнала ЭСЭ вне фазы от задержки между СВЧ импульсами τ при различных задержках T_{DAF} (300нс, 1.3 мкс, 3.3 мкс, 99мс). Можно видеть, что сигнал ЭСЭ вне фазы, измеренный в максимуме сигнала ЭСЭ вне фазы ($g=2.0033$) (Рисунок 25, левая часть), положителен при наименьших значениях τ , что противоречит теории ЭСЭ вне фазы для чисто синглетных радикальных пар, предсказывающей нулевое значение сигнала ЭСЭ вне фазы в начальный момент времени[96]. В связи с этим мы предполагаем, что начальное состояние поляронной пары $P3NT^{+}/PC70BM^{-}$ не является чисто синглетным. Вероятно, процесс переноса заряда происходит в несколько этапов, первичные поляронные пары являются короткоживущими и не могут быть детектированы методом ЭПР, а наблюдаемые нами поляронные пары образовались после нескольких этапов переноса заряда, в ходе которых начальная синглетная поляризация частично изменилась[88]. Мы предполагаем, что вклад в наблюдаемый нами сигнал ЭСЭ вне фазы дают радикальные пары в синглетном начальном состоянии $\rho(0) = S_{1z}S_{2z}$, а также радикальные пары с неравновесной поляризацией $\rho(0) = p_1S_{1z} + p_2S_{2z}$, образовавшейся в ходе спиновой эволюции[99].

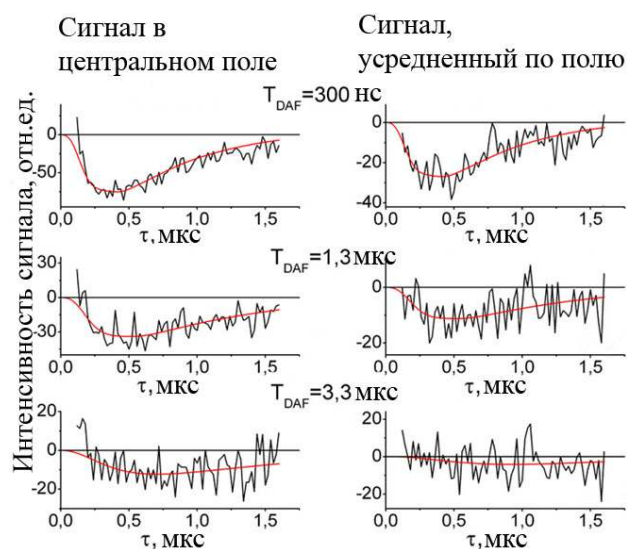


Рисунок 25. Эволюция сигнала ЭСЭ вне фазы при увеличении задержки между СВЧ импульсами в измерительной последовательности при различных задержках T_{DAF} после вспышки лазера. Температура 65 К. В левой части рисунка приведены результаты измерений в максимуме сигнала ЭСЭ вне фазы в композите РЗНТ/РС₇₀ВМ ($g=2.0033$), в правой части – усредненные по всему ЭПР спектру. Красной линией показано моделирование, выполненное как описано ниже в разделе 0.

Согласно аналитическому расчету интенсивности ЭСЭ, приведенному выше в разделе 3.2, вклад неравновесной поляризации вида $\rho(0) = p_1 S_{1z} + p_2 S_{2z}$ в сигнал ЭСЭ вне фазы исчезает при усреднении по всему ЭПР спектру. Данный эффект был проверен экспериментально путем усреднения эволюции сигнала ЭСЭ вне фазы по диапазону магнитного поля шириной 12 Гс, расположенному симметрично относительно максимума сигнала ЭСЭ вне фазы. Усреднение проводилось с шагом 0,5 Гс. После усреднения слабый положительный сигнал при минимальных значениях τ пропал (Рисунок 25, правая часть). Оставшийся медленно меняющийся отрицательный сигнал, вероятнее всего, является сигналом ЭСЭ вне фазы от синглетных радикальных пар в чистом виде (28). Знак первой осцилляции ЭСЭ вне фазы в композите РЗНТ/РС₇₀ВМ совпадает со знаком хорошо известного сигнала бактериального фотосинтетического реакционного центра. Это было проверено путем установки фазы сигнала для обоих образцов таким образом, чтобы при непрерывном освещении сигнал ЭСЭ был в фазе и абсорбционно поляризован; сигнал ЭСЭ вне фазы в этом случае равен нулю. После этого были измерены эволюции сигналов ЭСЭ вне фазы при увеличении задержки τ между импульсами СВЧ через $T_{DAF}=300$ нс после вспышки лазера. Для обоих образцов знак первой осцилляции сигнала ЭСЭ вне фазы отрицательный. Этот факт подтверждает схожесть процессов разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов и фотосинтетических реакционных центрах [88]. Кроме того, данное наблюдение говорит о том,

что для обеих систем в радикальных парах, наблюдаемых методом ЭСЭ вне фазы, преобладает дипольное, а не обменное взаимодействие.

Сигнал ЭСЭ вне фазы в композите РЗНТ/РС₇₀ВМ, измеренный при $T_{\text{DAF}}=300$ нс, имеет минимум при $\tau=400$ нс. С увеличением задержки между вспышкой лазера и измерительной последовательностью СВЧ-импульсов наблюдается смещение минимума в сторону больших τ , эволюция сигнала замедляется. Такое поведение свидетельствует об увеличении расстояния между радикалами, что позволяет анализировать кинетику разделения зарядов.

3.5. Обсуждение результатов

3.5.1. Возможное происхождение сигнала ЭСЭ в фазе

Спектры ЭПР поляронов РЗНТ⁺ и РС₇₀ВМ⁻ сильно перекрываются, что делает невозможным однозначное определение происхождения эмиссионного светоиндуцированного сигнала ЭСЭ в фазе (Рисунок 20,а). Возможно, спины обоих радикалов имеют эмиссионную поляризацию. Такая поляризация может образоваться во время спиновой эволюции радикальной пары РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻ на начальном этапе разделения зарядов, когда обменное взаимодействие еще сравнимо с Зеемановским взаимодействием, по механизму ST₊ в случае $J < 0$, либо по механизму ST₋ в случае $J > 0$. Есть некоторые основания полагать, что $J > 0$ для поляронных пар в композитах полимеров и фуллеренов[85, 115]. Знак поляризации определяется начальным состоянием, а также от скоростью рекомбинации синглетного и триплетного состояний поляронной пары[116].

С другой стороны, появление эмиссионного сигнала ЭСЭ в фазе может быть связано с изменением поляризации долгоживущих поляронов, находящихся в энергетических ловушках, в случае, если разделение зарядов происходит вблизи них. Подобный эффект наблюдался в системе донор-акцептор-наблюдатель, в которой происходил обратимый светоиндуцированный перенос заряда с донора на акцептор, и неравновесная поляризация частично переносилась на спин «наблюдатель» (стабильный нитроксильный радикал)[93]. Следует отметить, что была зарегистрирована именно эмиссионная поляризация нитроксильного радикала.

Еще один возможный механизм переноса поляризации с триплетных экситонов на долгоживущие поляроны, находящиеся в энергетических ловушках. Ранее подобный эффект

наблюдался в эксперименте время-разрешенного ЭПР на кристаллах хлоранила[117]. Спины электронов в парамагнитных дефектах кристалла приобретали эмиссионную поляризацию после вспышки лазера вследствие взаимодействия с триплетными экситонами. Однако триплетный сигнал ЭПР в композите РЗНТ/РС₇₀ВМ до настоящего момента не зарегистрирован ни методом ЭСЭ, ни методом время-разрешенного ЭПР, следовательно, данный механизм является маловероятным.

Интересно отметить, что преимущественно эмиссионная поляризация наблюдалась методом время-разрешенного ЭПР в композитах РСДТВТ/РС₆₀ВМ и РТВ7/РС₆₀ВМ[88], а также методом ЭСЭ в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ[18]. Таким образом, эмиссионная поляризация светоиндуцированного сигнала ЭПР является, вероятно, общей особенностью композитов полупроводящих полимеров и фуллеренов, однако ее происхождение в настоящий момент неизвестно и требует дальнейшего изучения.

3.5.2. Моделирование сигнала ЭСЭ вне фазы

Для того, чтобы моделировать зависимость сигнала ЭСЭ вне фазы от τ была несколько изменена модель, предложенная ранее для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ[18]. Параметры тензора дипольного взаимодействия, необходимые для моделирования спектра были получены путем квантово-химического расчета (выполнила Елизавета Александровна Сутурина, School of Chemistry, University of Southampton, Highfield Campus, Southampton, UK). Для упрощения расчета молекула РС₇₀ВМ была заменена на молекулу С₆₀, а полимер РЗНТ представлен олигомерной цепью из 18 тиофеновых звеньев без гексильных заместителей. Известно, что молекула РС₇₀ВМ имеет три изомера[107], и для всех распределение электронной спиновой плотности на анион-радикале является несимметричной, в отличие от анион-радикала РС₆₀ВМ⁻[111]. Однако особенности спиновой плотности на РС₇₀ВМ⁻ в данном случае несущественны, т.к. ориентация молекулы фуллерена относительно полимерной цепи случайна и, следовательно, все особенности усредняются. Расчет был выполнен в программе ORCA 3.0[118]. Геометрия тиофеновых олигомерных цепей была оптимизирована с использованием функционала BP86[119, 120], поляризованного базисного набора def2-TZVP[121–123], и коррекции дисперсии Гримма D3[124, 125]. Для уменьшения продолжительности расчетов было использовано тождественное приближение с вспомогательным базисным набором def2-TZVP/J[126]. Вклад спин-спинового взаимодействия в расщепление в нулевом поле триплетного состояния

радикальной пары был вычислен с использованием чистого (BP86/def2-SVP) и гибридного (TPSSH/def2-SVP) функционалов. Оба подхода дают практически идентичные зависимости D и E от расстояния между центрами фуллерена и тиофеновой цепи (Рисунок 26). Расчет был проведен для первого триплетного состояния пары фуллерен $^{\bullet-}$ /олиготиофен $^{\bullet+}$. Полная спиновая населенность на фуллерене $^{\bullet-}$ и олиготиофене $^{\bullet+}$ одинакова и равна 0,5 для расстояний, больших 10Å; сумма зарядов Малликена равняется +1 на олиготиофене и -1 на фуллерене, что соответствует состоянию с переносом заряда.

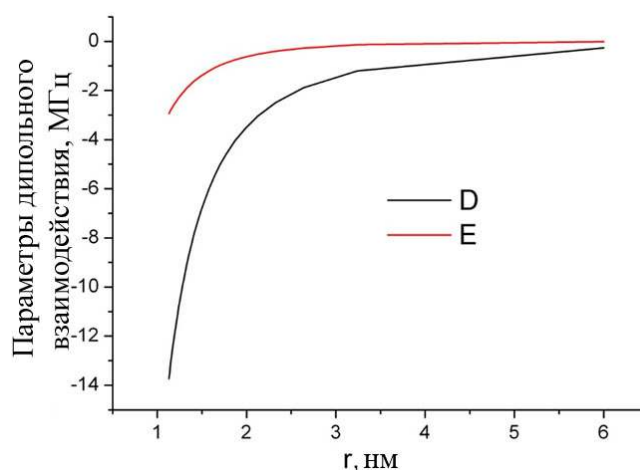


Рисунок 26. Параметры расщепления в нулевом поле D и E для триплетного состояния СКПП фуллерен $^{\bullet-}$ /олиготиофен $^{\bullet+}$ (цепь из 18 звеньев), рассчитанные методом DFT в зависимости от расстояния между центрами поляронов.

Когда известны параметры расщепления в нулевом поле D и E , дипольная частота может быть вычислена по следующей формуле:

$$\omega_D = 2\pi \left(\frac{2D}{3} (1 - 3\cos^2 \theta) + 2E \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \quad (13)$$

где θ и φ – полярный и азимутальный углы, характеризующие ориентацию вектора магнитного поля B_0 в системе главных осей D -тензора. Мы предполагаем, что геометрия состояния с переносом заряда, а вместе с ней и ω_D , постоянны на масштабах длительности эксперимента, т.к. скорость движения зарядов при низкой температуре мала. Композиты со структурой объемного гетероперехода неупорядоченны, следовательно, необходимо учитывать распределение по расстояниям между радикалами в паре. В рамках предложенной модели интенсивность ЭСЭ вне фазы может быть вычислена путем усреднения по распределению по расстояниям и по ориентациям системы относительно внешнего магнитного поля:

$$M_x(\tau) = e^{-2\tau/T_2} \int G(r) \left(\int \sin[\omega_D(\theta, \varphi, r)\tau] \sin \theta d\theta d\varphi \right) dr \quad (14)$$

Выражение (14) верно для любой формы ЭПР спектра СКПП в случае, если спектр равномерно возбуждается СВЧ-импульсами. Время спин-спиновой релаксации $T_2=3.5\text{мкс}$ было оценено по спаду сигнала ЭСЭ в фазе при $T_{\text{DAF}}=99\text{мс}$. Небольшие вариации T_2 не вносят существенных изменений в определяемое распределение по расстояниям.

В качестве основы для определения распределения по расстояниям была выбрана простая модельная функция, состоящая из двух половинок распределения Гаусса с общим центром и различной шириной: $G(r) = \exp(-(r - r_0)^2/a^2)$ для $r < r_0$, $G(r) = \exp(-(r - r_0)^2/b^2)$ для $r > r_0$. Ранее эта функция была использована для определения распределения по расстояниям между поляронами в СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ [18]. Аналогичная функция была использована также в работе [91]. Гауссова форма распределения была выбрана для того, чтобы упростить расчет и уменьшить количество параметров моделирования. При моделировании было замечено, что результат расчета очень заметно зависит от положения центра распределения и от его ширины, а сама форма распределения несущественна.

Моделирование было выполнено Поповым Александром Александровичем (лаборатория ХФСР, ИХКГ СО РАН) для различных значений T_{DAF} : 300 нс, 1.3 мкс, 3.3 мкс. Фитирование выполнялось для усредненной по полю зависимости, а затем полученные параметры использовались и для описания сигнала, измеренного в центральном поле (Рисунок 25). Полученные параметры распределения $G(r)$ приведены в Таблица 1. Спады сигнала ЭСЭ, измеренные в центральном поле и усредненные по всему спектру ЭПР отличаются только при минимальных значениях τ (менее 200нс), что хорошо согласуется с полученным ранее быстрым спадом ЭСЭ вне фазы от СКПП с А/Э поляризацией [100]. Теоретически, согласно выражению (14), резкие особенности спада сигнала ЭСЭ вне фазы могут быть связаны с наличием СКПП РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻ с очень маленьким расстоянием между спинами (менее 2 нм). Однако наличие таких СКПП проявилось бы также в существенном уширении спектра время-разрешенного ЭПР композита РЗНТ/РС₇₀ВМ, которое не наблюдается в эксперименте[84]. Анализ ширины линий в эксперименте время-разрешенного ЭПР позволяет оценить минимальное расстояние между поляронами в СКПП РЗНТ⁺/РС₆₀ВМ⁻ 2,5нм[88], приблизительно такое же значение ожидается и для СКПП РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻. Таким образом, использование предела слабой связи в данном случае обоснованно. Как можно видеть на рисунке 26, при расстояниях между поляронами 3 нм и более (Таблица 1), величина дипольного взаимодействия менее 2МГц (или 0,7 Гс), что значительно меньше, чем ширина спектра ЭПР композита РЗНТ/РС₇₀ВМ (около 15 Гс). Следовательно, несмотря на то, что спектры поляронов РЗНТ⁺ и РС₇₀ВМ⁻ значительно перекрываются, предел слабой связи нарушается только для небольшой доли СКПП.

Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для СКПП в фотосинтетических реакционных центрах[96].

Таблица 1. Параметры распределения по расстояниям между поляронами в СКПП, определенные из моделирования спада сигнала ЭСЭ вне фазы в композите РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻.

T_{DAF}	r_0	a	b	Среднее расстояние, r_{av}
300 нс	2.1 нм	0.3 нм	4.5 нм	3.5 нм
1.3 мкс	2.5 нм	0.5 нм	5.9 нм	4.3 нм
3.3 мкс	4 нм	2 нм	6 нм	5.6 нм

Рисунок 27 иллюстрирует изменение распределения по расстояниям $G(r)$ между поляронами в СКПП РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻ с увеличением времени T_{DAF} . Среднее расстояние между поляронами постепенно увеличивается, а распределение становится шире, причем большие расстояния преобладают при больших T_{DAF} . Два одновременных процесса могут вызвать подобное изменение: диффузия поляронов от границы раздела фаз и рекомбинация СКПП с малым расстоянием между поляронами. Время жизни светоиндуцированного состояния с переносом заряда при низкой температуре составляет несколько микросекунд для искусственной донорно-акцепторной системы с участием фуллерена и расстоянием 2,8 нм между зарядами[127]. Следовательно, провал $G(r)$ при r порядка 2-3 нм с увеличением T_{DAF} связан скорее всего с рекомбинацией СКПП.

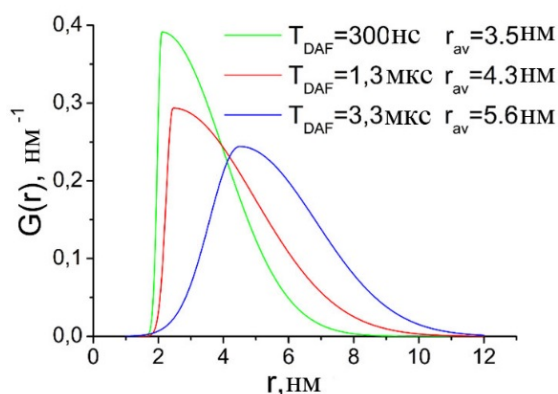


Рисунок 27. Распределение по расстояниям $G(r)$ между поляронами в СКПП РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻. Зеленой, красной и синей линиями показаны распределения при T_{DAF} 300 нс, 1.3 мкс и 3.3 мкс, соответственно.

Ранее расстояние между поляронами в СКПП было определено методом ЭСЭ вне фазы для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ при $T_{DAF} = 280$ нс и температуре 65 К[18]. Было получено очень короткое расстояние порядка 1,5 нм, что значительно меньше, чем расстояния, определенные в данной работе для аналогичного композита РЗНТ/РС₇₀ВМ. Такое разногласие вызвано, вероятнее всего, вкладом неравновесной полной поляризации в сигнал ЭСЭ не фазы, который не был учтен для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ в нашей предыдущей работе. В сравнении с текущими результатами очевидно, что расстояние между поляронами в СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ преуменьшено.

Близкое к полученному нами расстояние начального разделения зарядов 3-4 нм для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ было определено в работе Баркера и др.[91] путем анализа кинетик рекомбинации состояния с переносом заряда, измеренных методом время-разрешенной спектроскопии оптического поглощения при температурах ниже 50К. Кроме того аналогичные измерения были выполнены для композитов с различными донорными полимерами и акцептором РС₆₀ВМ с различным соотношением количества донорного и акцепторного материалов, и для всех композитов были получены приблизительно одинаковые результаты. Расстояние 4-6 нм между поляронами в состоянии с переносом заряда было получено Гелинасом и др. для композита со структурой объемного гетероперехода, состоящего из малых донорных молекул $p\text{-DTS}(\text{FBTTh}_2)_2$ и фуллеренового акцептора РС₇₀ВМ, при температуре 4К методом оптической электро-абсорбционной спектроскопии в суб-наносекундном временном диапазоне[128]. Как для гелиевой, так и для комнатной температур наблюдался скачок заряда на расстояние около 4 нм, с течением времени расстояние постепенно увеличивалось[128]. Таким образом, несмотря на сложную кинетику разделения зарядов на донорно акцепторной границе, полученное нами расстояние начального переноса заряда в несколько нанометров хорошо согласуется с литературными данными.

3.6. Заключение

Анализ сигнала ЭСЭ вне фазы и его нутаций подтвердил предположение о том, что состояние с переносом заряда РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻ является спин-коррелированной радикальной парой. Измерение спада сигнала с увеличением времени T_{DAF} позволило оценить характерное время жизни состояния с переносом заряда 9 мкс при температуре 65К. Сигнал ЭСЭ в фазе от состояния РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻ вызван присутствием неравновесной полной эмиссионной поляризации. Также неравновесная интегральная поляризация дает свой вклад и в сигнал ЭСЭ вне фазы. Аналитический расчет интенсивности и формы ЭСЭ показал, что вклад

неравновесной полной поляризации зануляется при усреднении по всему ЭПР спектру системы, в то время как вклад от чисто синглетных поляронных пар при этой процедуре практически не искажается. Данное предположение было подтверждено экспериментально. Из численного моделирования эволюции ЭСЭ вне фазы синглетных ПП было получено распределение по расстояниям между поляронами в парах РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻. С увеличением T_{DAF} с 300нс до 3,3 мкс распределение по расстояниям становится значительно шире, среднее расстояние между поляронами возрастает с 3,5 нм до 5,6 нм. Два одновременных процесса могут привести к подобному поведению: движение зарядов от границы вглубь соответствующих фаз и рекомбинация поляронных пар с малым расстоянием между поляронами.

В данной работе, по сравнению с предыдущей (глава 2), более аккуратно учтена при помощи квантово-химического расчета делокализация полярона по цепи полимера, а также присутствие А/Э поляризованных поляронных пар. Возможное наличие ненулевого обменного взаимодействия не учитывалось.

Глава 4.

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТАХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И РС60ВМ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР

4.1. Введение

Процесс разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов наиболее часто исследуют с помощью методов времяразрешенной спектроскопии оптического поглощения[91, 128] и времяразрешенного ЭПР[73, 84–88]. Одна из основных проблем обоих методов – сложность в определении принадлежности сигнала, особенно в тех случаях, когда спектр состоит из множества различных вкладов. Метод импульсного ЭПР, или спектроскопия электронного спинового эха (ЭСЭ) позволяет различить различные вклады в сигнал путем применения различных последовательностей СВЧ-импульсов, а также изменения их амплитуды. Следовательно, метод импульсного ЭПР является перспективным для исследования процесса разделения зарядов в донорно-акцепторных органических композитах. Обычно в экспериментах импульсного ЭПР органических композитов исследуется так называемый индуцированный вспышкой лазера сигнал, представляющий собой разность между сигналами ЭСЭ измеренными с короткой и длинной задержкой T_{DAF} между лазерным импульсом и последовательностью СВЧ импульсов. Предполагается, что при длительной задержке T_{DAF} все светоиндуцированные частицы исчезли и остались только долгоживущие. В предыдущих главах данной диссертации описано успешное применение ЭСЭ вне фазы для исследования СКПП в композитах РЗНТ/РС₆₀ВМ[18] и РЗНТ/РС₇₀ВМ[19]. Однако природа сигнала ЭСЭ в фазе до настоящего времени не была полностью изучена[17–19, 89]. Так как для селективных СВЧ импульсов сигнал ЭСЭ в фазе пропорционален изменению намагниченности, вызванному вспышкой лазера, его зависимость от магнитного поля (спектр ЭД ЭПР) ожидается аналогичной времяразрешенному ЭПР. Следует отметить, что эволюцию спектра ВР ЭПР композита РЗНТ/РС₆₀ВМ с течением времени после вспышки лазера не удастся описать при помощи простой модели синглетных поляронных пар[84]. Следовательно, спиновая динамика в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов сложнее, чем модель синглетных радикальных пар, успешно использованная ранее для описания разделения зарядов в процессе фотосинтеза[23–30].

В данной работе было выполнено исследование композитов различных полупроводящих полимеров и производного фуллерена РС₆₀ВМ методом импульсного ЭПР в Q-диапазоне СВЧ. В

результате было получено детальное описание индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ в фазе. Благодаря высокому спектральному разрешению в Q-диапазоне СВЧ путем использования различных импульсных последовательностей удалось разделить различные составляющие индуцированного вспышкой лазера сигнала ЭСЭ в фазе. Было показано, что в композитах полимер/фуллерен присутствуют не только синглетные СКПП, но и поляроны с неравновесной абсорбционно/эмиссионной поляризацией. Эта неравновесная поляризация могла сформироваться в результате разделения геминальной радикальной (поляронной) пары на большое расстояние (механизм CIDEP)[99, 100] либо путем переноса поляризации на третий спин-наблюдатель[94, 101], предположительно – на долгоживущие поляроны в энергетических ловушках. Кроме того, был разработан метод подавления вклада свободных поляронов в индуцированный вспышкой лазера сигнал. Данный метод основан на различии эффективных гиромагнитных отношений свободных поляронов и поляронов, связанных значительными магнитными взаимодействиями. Таким образом удалось зарегистрировать сигнал так называемых тесно-связанных СКПП с малым расстоянием между поляронами (менее 2 нм). Данные СКПП не были ранее задетектированы методом ЭСЭ вне фазы из-за быстрого затухания сигнала, вызванного широким распределением по частотам модуляции, которое, в свою очередь, вызвано распределением по расстояниям между поляронами в СКПП. В то же время, именно сильно связанные СКПП должны вносить наибольший вклад в сигнал ВР ЭПР, т.к. синглетные СКПП с большим расстоянием между поляронами и пренебрежимо малым магнитным взаимодействием не дают сигнала ВР ЭПР.

Была также изучена эволюция сигнала ЭСЭ тесно связанных СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ с течением времени T_{DAF} после вспышки лазера. Было обнаружено, что сигнал ЭСЭ инвертируется на масштабе нескольких микросекунд. Моделирование показало, что инверсия вызвана спин-селективной рекомбинацией СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$, имеющей в начальный момент времени значительную населенность триплетных подуровней T_{+} и T_{-} . Удалось также определить скорости спин-селективной рекомбинации по синглетному и триплетному каналам.

4.2. Теория

4.2.1. Спин-коррелированные поляронные пары

Структура объемного гетероперехода не является упорядоченной, следовательно, точное описание состояния с переносом заряда в композите полупроводящего полимера и производного фуллерена требует учета широкого распределения по расстояниям между его компонентами: катион-радикалом полимера и анион-радикалом фуллерена. Распределение по расстояниям между радикалами в радикальной паре влечет за собой распределение по величине обменного и дипольного магнитных взаимодействий между ними. В настоящей работе была использована упрощенная модель: предполагается, что распределение по расстояниям представлено двумя подансамблями поляронных пар. Первый подансамбль включает в себя состояния с переносом заряда, для которых характерно малое расстояние между поляронами, фиксированное обменное и дипольное взаимодействия и синглетное начальное спиновое состояние; следовательно, является спин-коррелированной поляронной парой. Вторым подансамблем включает в себя разделенные заряды, для которых характерно большое расстояние между поляронами и пренебрежимо малое магнитное взаимодействие между ними. Такие поляронные пары в чисто синглетном состоянии не дают вклада в сигнал ЭСЭ. Однако они могут иметь неравновесную спиновую поляризацию. Предположительно это может быть абсорбционно/эмиссионная ХПЭ в начальный момент времени, постепенно переходящая благодаря спин-решеточной релаксации в бальцмановскую поляризацию с увеличением T_{DAF} .

Спин-гамильтониан спин-коррелированной поляронной пары идентичен спин-гамильтониану СКРП (2), приведенному в разделе 1.2.2. Там же приведены собственные векторы и собственные значения гамильтониана (3). Энергии разрешенных ЭПР переходов определяются как разность энергий соответствующих энергетических уровней:

$$\begin{aligned}
 \omega_{12} &= \omega - \Omega \cdot \text{sign}(\text{tg} 2\psi) - (J - d) \\
 \omega_{34} &= \omega - \Omega \cdot \text{sign}(\text{tg} 2\psi) + (J - d) \\
 \omega_{13} &= \omega + \Omega \cdot \text{sign}(\text{tg} 2\psi) - (J - d) \\
 \omega_{24} &= \omega + \Omega \cdot \text{sign}(\text{tg} 2\psi) + (J - d)
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Функция sign в приведенных выше выражениях необходима для корректного определения частот переходов, однако ранее она не учитывалась. Предполагается, что СВЧ

импульсы селективны и возбуждают только один переход. ЭПР переходы в радикальной паре рассматривались как переходы для спина 1/2 с эффективным гиромагнитным отношением $\gamma_{eff} = \sqrt{2}\gamma_0 \sin \psi$ для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $2 \leftrightarrow 4$ и $\gamma_{eff} = \sqrt{2}\gamma_0 \cos \psi$ для переходов $1 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$, где γ_0 - гиромагнитное отношение для свободного электрона. Каждый переход имеет некоторую ширину, описанную функцией Гаусса. Мы учли, что каждый из двух радикалов в паре имеет свою ширину линии и определили ширину каждой линии соответственно с относительными вкладами переходов поляронов 1 и 2 как

$$W_{ij} = W_1 \left| \langle i | S_{1x} | j \rangle \right|^2 + W_2 \left| \langle i | S_{2x} | j \rangle \right|^2 \quad (16)$$

где W_1 и W_2 — индивидуальная ширина линии полярона 1 и 2, соответственно.

Таким образом были получены следующие выражения для ширины линий:

$$\begin{aligned} W_{12} = W_{34} &= \left[W_1 (\cos \psi - \sin \psi)^2 + W_2 (\cos \psi + \sin \psi)^2 \right] / 2 \\ W_{13} = W_{24} &= \left[W_1 (\cos \psi + \sin \psi)^2 + W_2 (\cos \psi - \sin \psi)^2 \right] / 2 \end{aligned} \quad (17)$$

В случае пренебрежимо малого взаимодействия между спинами ($\psi = \pi/4$) эмпирическое соотношение (17) обеспечивает ширину линии W_1 для переходов полярона 1 и W_2 для переходов полярона 2. В случае сильной спиновой связи ($\psi = 0$) выражение (17) дает усредненную ширину линии.

Начальная населенность уровней в поляронной паре (сразу после разделения зарядов) предполагается 0 для уровней 1 и 2, $\cos^2 \psi$ для уровня 2 и $\sin^2 \psi$ для уровня 3.

Сигнал ЭСЭ для пары невзаимодействующих поляронов был вычислен аналогично. В отличие от расчета для СКПП здесь предполагалось $J = 0$, $D = 0$. Начальная заселенность уровней соответствовала продольной намагниченности каждого полярона с одинаковой амплитудой и разным знаком (поляризация A/Э).

Интенсивность сигнала ЭСЭ в последовательности $t_u - \tau - 2t_u - \tau - \text{echo}$ определяется как произведение разности населенности уровней, между которыми происходит переход, вероятности перехода и $\sin^3 \alpha$, где α — угол поворота намагниченности первым импульсом, определяемый как $\alpha = t_p \omega_1 < S_x >$, где t_p — длительность импульса, $\omega_1 = \gamma_0 B_1$ где B_1 — амплитуда СВЧ волны, $< S_x > = \sin \psi$ для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $2 \leftrightarrow 4$ и $< S_x > = \cos \psi$ для переходов $1 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ [102]. В случае пренебрежимо малого взаимодействия между спинами максимум интенсивности ЭСЭ

наблюдается для $t_n \omega_1 = \pi/2$. Если уменьшить амплитуду СВЧ в 2 раза, получим $\alpha' = \alpha/2$ и $\sin^3 \alpha' = \frac{\sin^3 \alpha}{2\sqrt{2}}$.

Как упоминалось выше, мы считаем, что сигнал ЭСЭ при малом T_{DAF} представляет собой суперпозицию сигналов состояния с переносом заряда и разделенных невзаимодействующих поляронов. Мы предполагаем, что при большом T_{DAF} состояния с переносом заряда рекомбинировали либо разделились, следовательно, наблюдается сигнал ЭСЭ только от разделенных поляронов. Пользуясь этими предположениями можно разделить вклады в сигнал ЭСЭ от состояния с переносом заряда и разделенных поляронов при помощи следующего протокола обработки экспериментальных данных:

1. Выбираем два значения амплитуды СВЧ: A_1 , оптимальное для разделенных поляронов (максимальный сигнал ЭСЭ при $T_{\text{DAF}}=99\text{мс}$) и $A_2=A_1/2$, что соответствует на 6 dB меньшей мощности СВЧ, чем A_1 .

2. Измеряем четыре спектра ЭСЭ с использованием селективных импульсов в двухимпульсной последовательности. Два спектра измеряются при оптимальной мощности СВЧ: *Спектр*($T_{\text{DAF}}=99\text{мс}$, A_1), *Спектр*(короткое T_{DAF} , A_1). Два других спектра измеряются при уменьшенной мощности СВЧ, но с использованием импульсов той же длительности: *Спектр*($T_{\text{DAF}}=99\text{мс}$, A_2), *Спектр*(короткое T_{DAF} , A_2).

3. Из условия *Спектр*($T_{\text{DAF}}=99\text{мс}$, A_2)- K **Спектр*($T_{\text{DAF}}=99\text{мс}$, A_1)=0 определяем коэффициент K , который характеризует уменьшение сигнала разделенных поляронов при уменьшении мощности СВЧ. Экспериментальное значение K немного отличается от теоретического значения $1/2\sqrt{2}$ из-за возможной неточности при выборе A_1 .

4. Вычитаем два спектра, измеренные при малом T_{DAF} с учетом коэффициента K . Таким образом удастся избавиться от вклада разделенных поляронов и выделить сигнал СКПП: *Спектр*(короткое T_{DAF} , A_2)- K **Спектр*(короткое T_{DAF} , A_1) = **Спектр состояния с переносом заряда.**

В дальнейшем сигнал состояния с переносом заряда, определенный согласно описанной выше процедуре будет называться «выделенный сигнал тесно-связанных СКПП», т.к. как будет показано далее, он соответствует сигналу СКПП с малым расстоянием между поляронами. Следует отметить, что сигнал тесно-связанных СКПП искажается в ходе описанной выше процедуры искажается: чем больше отличие каждой отдельно взятой СКПП от предела слабой

4.2.2. Спин-селективная рекомбинация

При некоторых упрощающих предположениях зависимость выделенного сигнала тесно-связанных СКПП от T_{DAF} может быть вычислена аналитически. Во-первых, напомним, что геометрия состояния с переносом заряда постоянна на масштабе проведения эксперимента, т.к. скорость движения зарядов при низкой температуре мала. Во-вторых, предположим, что спин-решеточная релаксация обоих спинов в паре существенно медленнее, чем время рекомбинации поляронной пары из синглетного или триплетного состояния с константами скорости k_s и k_t , соответственно. В-третьих, предположим, что для системы применим предел слабой связи, то есть собственные состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$ содержат в себе равные доли триплетного и синглетного состояний. В-четвертых, предположим, что ноль- и двух-квантовые когерентности быстро затухают и на масштабе изменения T_{DAF} эволюционируют только населенности уровней. Последнее предположение обосновано тем, что время затухания когерентностей порядка обратной ширины линии СКРП в спектре ЭПР, которая в нашем случае составляет около 10нс[129]. С учетом перечисленных выше упрощений, населенности p_1, p_2, p_3, p_4 собственных состояний $|1\rangle$ - $|4\rangle$ подчиняются следующим кинетическим уравнениям[99]:

$$\begin{aligned} \frac{dp_1}{dt} &= -k_T p_1 \\ \frac{dp_2}{dt} &= -\frac{(k_s + k_T)}{2} p_2 \\ \frac{dp_3}{dt} &= -\frac{(k_s + k_T)}{2} p_3 \\ \frac{dp_4}{dt} &= -k_T p_4 \end{aligned} \tag{19}$$

Рисунок 28 наглядно иллюстрирует смысл данных уравнений. Здесь время $t=0$ соответствует генерации СКРП вспышкой лазера. Для упрощения дальнейшего анализа предположим, что в начальный момент времени отсутствует интегральная неравновесная поляризация, т.е. $p_1(t=0) = p_4(t=0)$. Справедливость данного предположения будет показана далее, в разделе 4.4 данной работы, в ходе моделирования сигнала ЭПР тесно-связанных СКПП РЗНТ^{•+}/РС₆₀ВМ^{•-}. Кроме того, предположим отсутствие также и абсорбционно/эмиссионной поляризации, что соответствует $p_2(t=0) = p_3(t=0)$. Данное предположение верно для температуры 80 К, при которой вклад А/Э поляризации в спектр ЭПР РЗНТ^{•+}/РС₆₀ВМ^{•-}

незначителен, в отличие от более высоких температур, при которых наблюдается чисто А/Э спектр ЭД ЭПР[20]. Ранее наблюдалось аналогичное изменение спектра ВР ЭПР СКПП в других композитах полимер/фуллерен[130]. Отсутствие А/Э поляризации позволяет пренебречь релаксацией населенностей между уровнями $|2\rangle$ и $|3\rangle$, которая при некоторых условиях может влиять на ЭПР сигнал СКПП[131, 132]. Вместе взятые, эти предположения приводят к следующему решению кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} p_1(t) = p_4(t) &= a \exp(-k_T t) \\ p_2(t) = p_3(t) &= b \exp\left(-\left(\frac{k_S + k_T}{2}\right)t\right) \end{aligned} \quad (20)$$

где a и b – начальные населенности внешних уровней $|1\rangle$ и $|4\rangle$ и внутренних уровней $|2\rangle$ и $|3\rangle$, соответственно. Из условия нормировки населенностей следует соотношение $2a + 2b = 1$. При данных условиях поляризация всех разрешенных ЭПР переходов одинакова в любой момент времени t , и интенсивность сигнала ЭПР тесно-связанных СКПП при $t = T_{DAF}$ пропорциональна этой поляризации:

$$\Delta p = a \exp(-k_T T_{DAF}) - b \exp\left(-\left(\frac{k_S + k_T}{2}\right)T_{DAF}\right) \quad (21)$$

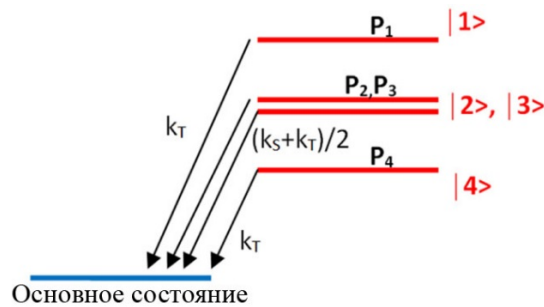


Рисунок 28. Кинетическая схема спин-зависимой рекомбинации радикальной пары в пределе слабой связи.

4.3. Эксперимент

4.3.1. Приготовление образцов

Региорегулярный и региорандомный РЗНТ (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), МЕН-PPV (poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), PCDTBT (poly [N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]), PTB7 (Poly({4,8-bis [(2-ethylhexyl)oxy]benzo [1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl} {3-fluoro-2- [(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno [3,4-b]thiophenediyl})) и PC₆₀BM ([6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester) (структуры молекул представлены на рисунке 1) были приобретены в Sigma Aldrich и использованы без дополнительной очистки. Один из полупроводящих полимеров и PC₆₀BM (массовое соотношение 1:1) были растворены в хлорбензоле (концентрация каждого из веществ 6 мг/мл) и перемешаны при помощи ультразвуковой мешалки (QSonica Microson XL2000). Были проведены несколько циклов заморозки-откачки-разморозки для обезгаживания раствора, затем растворитель был выпарен. В результате была получена пленка композита на внутренних стенках кварцевой ампулы. После чего образец был подвергнут обжигу при давлении 10⁻² торр и температуре 150°C в течение 10 минут.

4.3.2. Эксперименты импульсного ЭПР

Измерения ЭПР были проведены на импульсном спектрометре Bruker ELEXSYS E580 в Q диапазоне СВЧ (рабочая частота около 34ГГц) в институте химического преобразования энергии общества Макса Планка, г. Мюльхайм на Руре, Германия. Спектрометр оборудован изготовленным в том же институте TE011 микроволновым резонатором[133] и гелиевым криостатом, работающим по принципу замкнутого цикла и позволяющим поддерживать стабильную низкую температуру в течение продолжительных экспериментов. Измерения проводились при температуре 40К с целью обеспечить достаточно медленное движение зарядов при разделении.

Возбуждение образца осуществлялось при помощи импульсного лазера Innolas SpitLight 600 ОРО (длина волны 700нм, длительность вспышки 5нс, частота 10Гц, интенсивность, достигающая образца, приблизительно 1мДж).

В экспериментах были использованы следующие импульсные последовательности:

1. Двухимпульсная последовательность для формирования сигнала ЭСЭ через заданное время T_{DAF} после вспышки лазера.

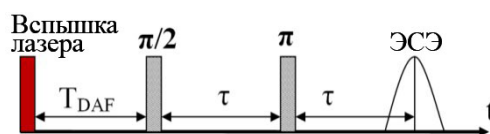


Схема 1. Двухимпульсная последовательность

2. Трехимпульсная последовательность с предварительным насыщением долгоживущих зарядов.

Дополнительный СВЧ импульс был добавлен перед вспышкой лазера для того, чтобы развернуть намагниченность стабильных зарядов в плоскость ХУ вращающейся системы координат и таким образом занулить ее вклад в сигнал ЭПР. Амплитуда и длительность первого импульса были выбраны таким образом, чтобы сигнал ЭСЭ без вспышки лазера был равен 0.

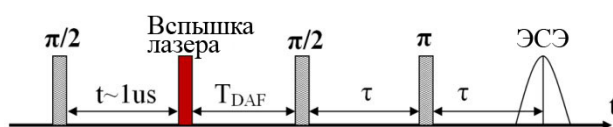


Схема 2. Трехимпульсная последовательность с предварительным насыщением стабильных зарядов.

3. Для измерения нутаций была использована следующая импульсная последовательность: после вспышки лазера и задержки T_{DAF} был приложен СВЧ импульс переменной длины t . После фиксированной задержки T сигнал ЭСЭ детектировался с помощью двухимпульсной последовательности.

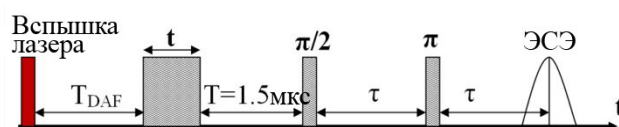


Схема 3. Импульсная последовательность для измерения нутаций.

Углы поворота всех импульсов приведены для свободных поляронов с пренебрежимо малым взаимодействием с другими электронными спинами. Эта ситуация реализуется при длительной T_{DAF} , когда сгенерированные вспышкой лазера СКПП рекомбинировали или разделились на свободные заряды. Фаза эха также была настроена при длительном T_{DAF} , когда ожидается только сигнал ЭСЭ в фазе. Во всех экспериментах амплитуда ЭСЭ вне фазы пренебрежимо мала.

4.4. Обсуждение результатов

4.4.1. Светоиндуцированный сигнал в композите RR-P3НТ/PC₆₀BM

Были измерены спектры ЭПР в Q-диапазоне в условиях темноты и непрерывного освещения лазером с длиной волны 532нм (Рисунок 29). Полученные спектры состоят из двух практически неперекрывающихся пиков: PC₆₀BM⁻ с меньшим g-фактором и RR-P3НТ⁺ с большим. Наличие небольшого темнового сигнала обусловлено присутствием поляронов, попавших в энергетические ловушки; световой сигнал в основном обусловлен долгоживущими термализованными поляронами. Светоиндуцированный спектр ЭПР композита RR-P3НТ/PC₆₀BM был получен как разность между спектром, измеренным под действием лазерных импульсов без синхронизации с измерениями, и спектром, измеренным после прекращения освещения (Рисунок 30). В этом эксперименте измеряется сигнал термализованных поляронов, накопленных в образце за множество вспышек лазера; полученный спектр практически совпадает со спектром, измеренным при освещении непрерывным светом лазера. Не следует путать данный спектр со спектром, индуцированным одиночной вспышкой лазера, речь о котором пойдет ниже.

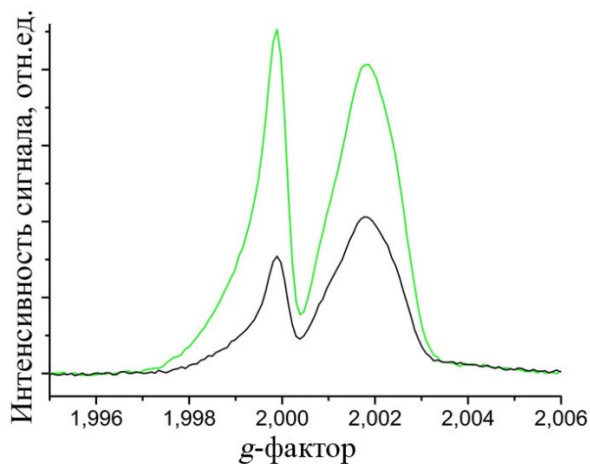


Рисунок 29. Спектр ЭД ЭПР композита RR-P3NT/PC₆₀BM, измеренный в темноте (черная линия) и при непрерывном освещении лазером с длиной волны 532 нм (зеленая линия). Спектр измерен с использованием двухимпульсной последовательности с селективными импульсами и $\tau = 400$ нс.

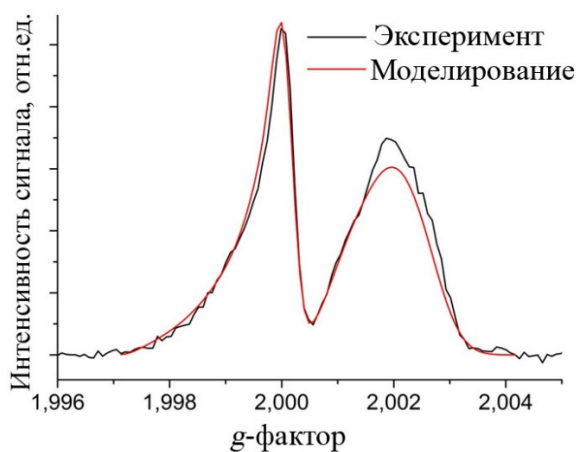


Рисунок 30. Светоиндуцированный спектр ЭД ЭПР композита RR-P3NT/PC₆₀BM, определенный как разность между спектром, измеренным под действием лазерных вспышек без синхронизации с последовательностью СВЧ-импульсов и спектром, измеренным после выключения лазера (черная линия). Красной линией представлен спектр, рассчитанный с использованием параметров поляронов, приведенных в таблице 2, при нулевом магнитном взаимодействии.

Были измерены кривые инверсии-восстановления для поляронов P3NT^{•+} и PC₆₀BM^{•-} при непрерывном освещении (Рисунок 31). Минимальная длительность $\pi/2$ и π импульсов (20 нс и 40 нс, соответственно) была выбрана для того, чтобы подавить вклад спектральной диффузии, вызванной в основном переворотами спинов окружающих ядер [132, 134], в восстановление сигнала ЭСЭ. Кривые восстановления намагниченности для каждого из радикалов не являются моноэкспоненциальными, что говорит о широком распределении по временам релаксации T_1 , вызванном неоднородностью композита. Аналогичные немонотонные кривые инверсии-восстановления для данного композита наблюдались ранее при температуре 80 К [110].

Как и ожидалось, при 40К восстановление намагниченности происходит значительно медленнее. Кривые восстановления намагниченности для обоих радикалов можно описать при помощи растянутых экспонент $M(T) \sim 1 - \exp [- (T/T_{1,эфф})^\delta]$, где $T_{1,эфф} = 320$ мкс, $\delta = 0.7$ для РЗНТ⁺, $T_{1,эфф} = 230$ мкс, $\delta = 0.5$ для РС₆₀ВМ⁻. Параметры спин-решеточной релаксации были определены для невзаимодействующих поляронов, однако мы предполагаем приблизительно те же параметры и для поляронов в тесно-связанных СКПП, несмотря на существующее между ними магнитное взаимодействие. Мы предполагаем, что при низкой температуре 40К флуктуации обменного и дипольного взаимодействия не оказывают существенного влияния на скорости релаксации РЗНТ⁺ и РС₆₀ВМ⁻. Данное предположение выполняется для нитроксильного бирадикала с расстоянием между спинами около 16 Å [135]. Следовательно, для долгоживущих индуцированных непрерывным светом поляронов, разделенных расстоянием значительно большим 16 Å, данное предположение обоснованно.

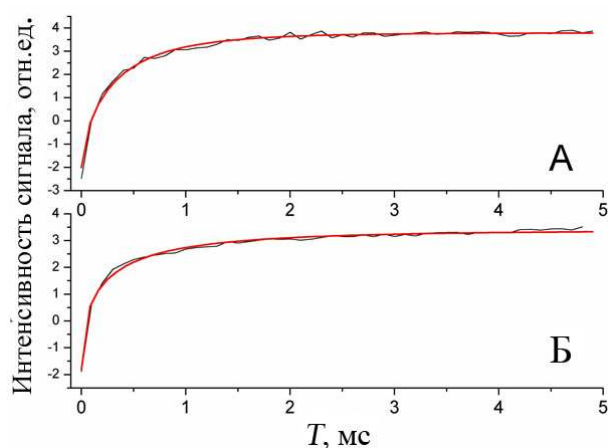


Рисунок 31. Кривая инверсии-восстановления для РЗНТ⁺ (черная линия на графике А) и РС₆₀ВМ⁻ (черная линия на графике Б) измеренные при непрерывном освещении с использованием импульсной последовательности $\pi - T - \pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{эхо}$. Температура 40К, длительность $\pi/2$ импульса 20нс, $\tau = 300$ нс. Красными линиями показана аппроксимация растянутой экспонентой с параметрами $T_{1,эфф} = 320$ мкс, $\delta = 0.7$ для РЗНТ⁺, $T_{1,эфф} = 230$ мкс, $\delta = 0.5$ для РС₆₀ВМ⁻.

Мы измерили спектр ЭД ЭПР композита RR-РЗНТ/РС₆₀ВМ при задержках T_{DAF} 300нс и 99мс между вспышкой лазера и первым импульсом СВЧ последовательности. Спектры RR-РЗНТ⁺ и РС₆₀ВМ⁻ в Q-диапазоне хорошо разрешены, пик с меньшим g-фактором принадлежит фуллерену, с большим — полимеру (Рисунок 32). Спектр при $T_{\text{DAF}}=99$ мс похож на спектр термализованных свободных поляронов при непрерывном освещении, что подтверждает предположение о том, что при длительной задержке T_{DAF} все короткоживущие светоиндуцированные частицы рекомбинировали либо термализовались.

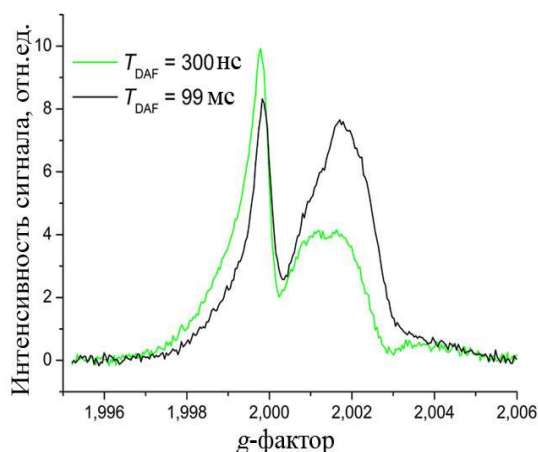


Рисунок 32. Спектры ЭД ЭПР в фазе композита RR-P3NT/PC₆₀BM, измеренные при $T_{DAF}=300$ нс и 99 мс (зеленая и черная линии, соответственно). Измерения проводились с использованием двухимпульсной СВЧ последовательности с селективными импульсами и задержкой $\tau=400$ нс (схема 1).

Разность между спектрами при $T_{DAF}=300$ нс и 99 мс соответствует сигналу, индуцированному вспышкой лазера (Рисунок 33).

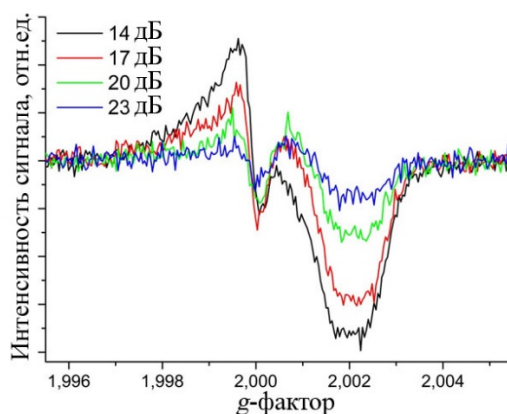


Рисунок 33. Спектр ЭД ЭПР композита P3NT/PC₆₀BM, индуцированный вспышками лазера (определен как разность спектров, измеренных при $T_{DAF}=300$ нс и 99 мс с использованием двухимпульсной последовательности (Схема 1) с селективными импульсами и $\tau=400$ нс). Спектр был измерен при различных мощностях СВЧ; степень ослабления СВЧ для каждого спектра указана на рисунке. Значение аттенюатора 14дБ соответствует максимальному сигналу невзаимодействующих поляронов.

Полученный сигнал имеет эмиссионную поляризацию при большом g -факторе и очень слабую абсорбционную поляризацию при малом g -факторе, что соответствует ранее наблюдавшимся светоиндуцированным спектрам композитов проводящих полимеров и фуллеренов [17–19, 90]. Данный сигнал включает в себя как вклад от светоиндуцированных частиц, так и изменение сигнала долгоживущих поляронов. Для того, чтобы разделить эти два вклада мы добавили перед вспышкой лазера дополнительный СВЧ импульс для того, чтобы повернуть намагниченность долгоживущих поляронов в плоскость XY вращающейся системы

координат и таким образом избавиться от ее вклада в сигнал ЭСЭ (Схема 2). Сигнал ЭСЭ светоиндуцированных частиц без вклада долгоживущих поляронов представлен на Рисунок 34.

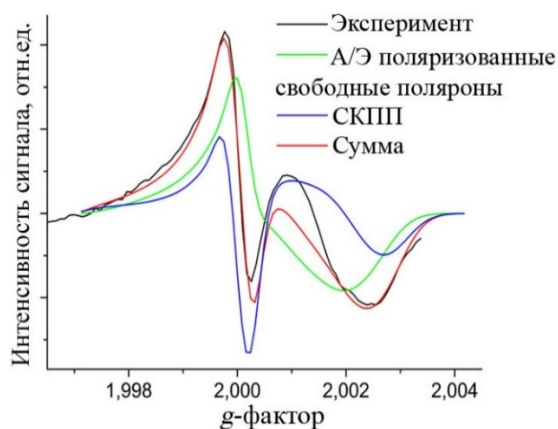


Рисунок 34. Эхо-детектированный светоиндуцированный спектр ЭПР в фазе композита RR-R3HT/PC₆₀BM, измеренный в условиях предварительного насыщения сигнала долгоживущих поляронов (черная линия). Предварительный СВЧ импульс был приложен за 1 мкс до вспышки лазера; для детектирования использовалась двухимпульсная СВЧ последовательность с селективными импульсами и $\tau = 400$ ns (Схема 2). Зеленая и синяя линии представляют модельные кривые для А/Э поляризованных разделенных поляронов и СКПП, соответственно; красная кривая — их сумма. Моделирование было выполнено с использованием параметров поляронов, представленных в Таблица 2, дипольное взаимодействие 5МГц, обменное взаимодействие 3МГц для СКПП, нулевые магнитные взаимодействия для А/Э поляризованных разделенных поляронов.

Влияние вспышки лазера на долгоживущие свободные заряды (Рисунок 35) было определено посредством вычитания из простого светоиндуцированного спектра, измеренного по схеме 1, светоиндуцированного спектра с предварительным насыщением, измеренного по схеме 2. Предварительный СВЧ импульс подавляет сигнал долгоживущий поляронов, но он не влияет на намагниченность светоиндуцированных частиц. Следовательно, при вычитании вклад светоиндуцированных частиц исчезает. Вспышка лазера существенно уменьшает сигнал долгоживущих поляронов (Рисунок 35). Причина данного эффекта в настоящий момент неизвестна. Возможно, изменяется поляризация полярона при тушении на нем экситона. Как известно из литературы, тушение экситонов на поляронах — один из ключевых механизмов потерь в полимер/фуллереновых органических фотоэлементах[136, 137]. Данный процесс предполагает, перенос электрона с экситона на положительно заряженный полярон или с отрицательно заряженного полярона на экситон. Нельзя исключить возможность изменения поляризации электрона в данном процессе. Другой возможный механизм спиновой деполяризации стабильных поляронов — формирование биполярона, наблюдающееся при высокой концентрации поляронов на полимерных молекулах[117]. Возможно после вспышки лазера концентрация поляронов увеличивается настолько, что большая часть поляронов

объединяется в биполярны, которые не дают вклада в сигнал ЭПР, в то время как при большой задержке T_{DAF} концентрация поляронов уменьшается вследствие рекомбинации и биполярны распадаются на отдельные поляроны. Третий возможный вариант объяснения изменения сигнала долгоживущих поляронов — частичный переход экситонов из синглетного состояния в триплетное за время их пути до границы раздела фаз, и, следовательно, перенос поляризации с триплетных экситонов на поляроны. Данный процесс известен для стабильных радикалов в органических матрицах[117]. В нашем случае не удастся однозначно определить механизм деполяризации поляронов после вспышки лазера, однако он по всей видимости не связан с образованием состояния с переносом заряда на границе раздела фаз донора и акцептора, поэтому в дальнейшем мы больше не будем касаться данного эффекта, а будем подавлять его.

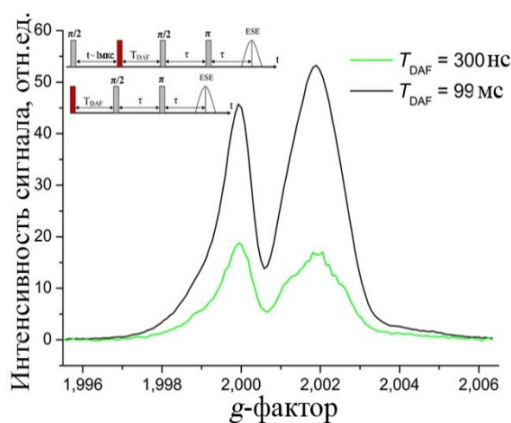


Рисунок 35. Влияние вспышки лазера на ЭПР спектр долгоживущих поляронов в композите RR-P3HT/PC₆₀BM. Спектры были получены как разность спектров, измеренных с использованием импульсных последовательностей, приведенных на рисунке, при $T_{DAF}=300$ нс (зеленая линия) и $T_{DAF}=99$ мкс (черная линия).

Даже при измерениях с предварительным насыщающим импульсом сигнал ЭСЭ состоит по крайней мере из двух компонентов. В процессе разделения зарядов образуются короткоживущие тесно-связанные СКПП с значительным магнитным взаимодействием между поляронами. Данное предположение подтверждается неравномерной зависимостью светоиндуцированного сигнала ЭПР от мощности СВЧ (Рисунок 33). Сигнал ЭСЭ от СКПП зависит от мощности СВЧ иначе, чем сигнал свободных поляронов со спином $\frac{1}{2}$. Таким образом, можно разделить сигналы тесно-связанных СКПП и свободных поляронов, используя процедуру, описанную выше в разделе 4.2. На рисунке 36 показан сигнал тесно-связанных СКПП. Процесс получения сигнала из экспериментальных данных проиллюстрирован на рисунке 37. Следует еще раз подчеркнуть, что данная процедура искажает края спектра. Это хорошо видно для модельного спектра тесно-связанных СКПП (Рисунок 36). Как можно увидеть, сигнал тесно-связанных СКПП соответствует центральной компоненте

светоиндуцированного спектра ЭД ЭПР (Рисунок 34). Широкая компонента сигнала (Рисунок 34) принадлежит слабодействующим или недействующим спином с мультиплетностью $\frac{1}{2}$. Данный сигнал предположительно принадлежит разделенным поляроном с неравновесной спиновой поляризацией. Данная поляризация может быть сформирована в ходе спиновой эволюции геминальной пары при разделении зарядов либо при переносе поляризации на долгоживущие стабильные поляроны [94, 101].

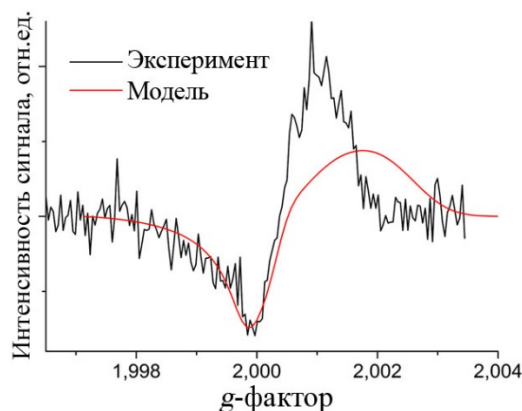


Рисунок 36. Выделенный ЭД ЭПР спектр СКПП в композите RR-P3NT/PC₆₀BM при $T_{DAF}=300$ нс (черная линия). Красной линией показан модельный спектр, вычисленный с использованием параметров поляронов, приведенных в Таблица 2, дипольное взаимодействие 5МГц, обменное 3МГц.

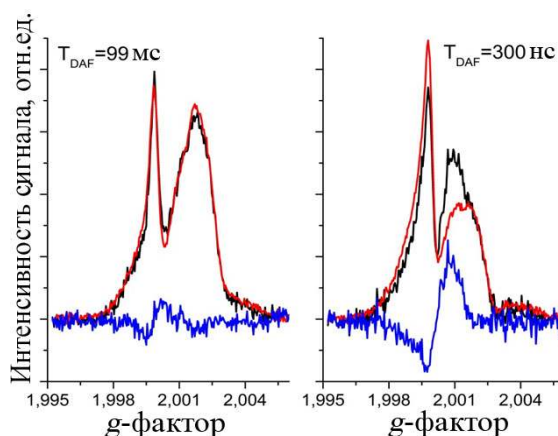


Рисунок 37. Спектры ЭД ЭПР композита P3NT/PC₆₀BM, используемые для выделения сигнала тесно-связанных СКПП. Слева и справа показаны спектры, измеренные при $T_{DAF}=99$ нс и $T_{DAF}=300$ нс, соответственно. Красными линиями показаны спектры, измеренные при оптимальной для $S=1/2$ мощности СВЧ, черными – при уменьшенной мощности. Спектры, измеренные при оптимальной мощности СВЧ умножены на коэффициент K , выбранный таким образом, чтобы минимизировать разность между спектрами при $T_{DAF}=99$ нс (синяя линия на левом графике). Полученная в результате разность при $T_{DAF}=300$ нс (синяя линия на правом графике) соответствует сигналу тесно-связанных СКПП, который благодаря магнитному взаимодействию иначе зависящему от мощности СВЧ, чем сигнал спинов $S=1/2$.

Был измерен спад двухимпульсного ЭСЭ сигнала тесно-связанных СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ при $g = 2.00185$ (вблизи максимума сигнала РЗНТ⁺ в спектра ЭПР), $T_{DAF} = 300$ нс (Рисунок 38). Как было показано ранее, данная позиция в спектре соответствует максимуму сигнала тесно-связанных СКПП при малом T_{DAF} . При определении экспериментальной кривой (Рисунок 38) для каждого значения τ в двухимпульсной последовательности был использован протокол определения сигнала тесно-связанных СКПП, описанный в разделе 4.2.1. Для учета возможного отклонения углов поворота СВЧ-импульсов от оптимальных значений из ЭД ЭПР спектра при $T_{DAF} = 99$ мс был определен коэффициент K [20]. Полученный сигнал может быть аппроксимирован экспоненциальным спадом с временем спин-спиновой релаксации $T_2 = 1.7$ мкс. Полученное значение близко к временам T_2 для изолированных поляронов РЗНТ⁺ и РС₆₀ВМ⁻, которые при низкой температуре составляют около 2-3 мкс в зависимости от условий освещения. Это свидетельствует о том, что для тесно-связанных СКПП РЗНТ⁺/РС₆₀ВМ⁻ время спин-спиновой релаксации близко к типичным значениям для органических матриц, содержащих протоны. Данный результат опровергает существенно более короткие времена релаксации, полученные ранее методом ВР ЭПР [85, 115].

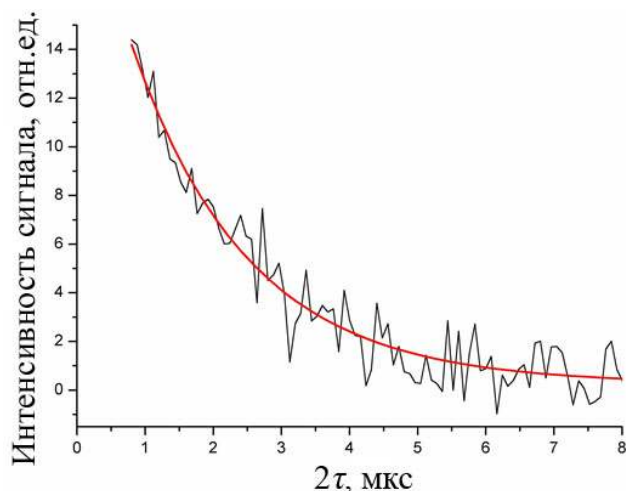


Рисунок 38. Спад двухимпульсного ЭСЭ тесно связанных СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ, измеренный при $g = 2.00185$, $T_{DAF} = 300$ нс, $\pi/2$ импульс 100 нс (тонкая черная линия). Красной линией показана моноэкспоненциальная аппроксимация с $T_2 = 1.7$ мкс.

Эволюция ЭД ЭПР спектра тесно-связанных СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ с увеличением T_{DAF} достаточно необычна: спектр инвертируется с течением времени (Рисунок 39).

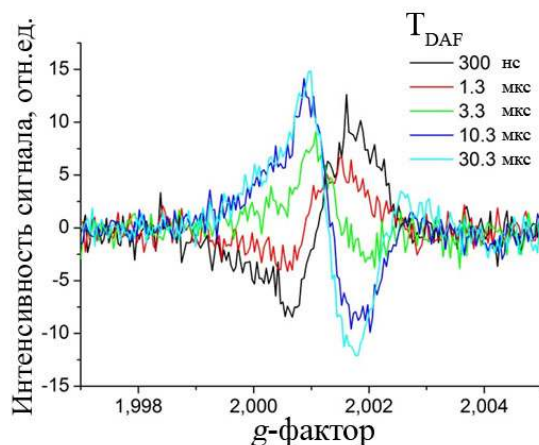


Рисунок 39. Эволюция ЭД ЭПР спектра тесно-связанных СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ с увеличением T_{DAF} .

Более наглядно данный эффект виден при измерении зависимости интенсивности сигнала тесно-связанных СКПП от T_{DAF} при фиксированном значении магнитного поля. Для данного эксперимента было выбрано положение $g=2.00185$, соответствующее максимуму светоиндуцированного сигнала при коротком T_{DAF} . Сигнала ЭСЭ быстро изменяет знак с положительного на отрицательный, а затем отрицательный сигнал ЭСЭ медленно затухает при больших T_{DAF} (Рисунок 40). Данное поведение полностью аналогично наблюдавшемуся ранее для сигнала ЭСЭ вне фазы в бактериальных фотосинтетических реакционных центрах [138]. Аналогично сигналу тесно-связанных СКПП, ЭСЭ вне фазы в фотосинтетических СКРП $P^{+}Q_{A}^{-}$ пропорционально фактору мультиплетной поляризации $p_1 - p_2 - p_3 + p_4$ и подвержено влиянию спин-зависимой рекомбинации[96].

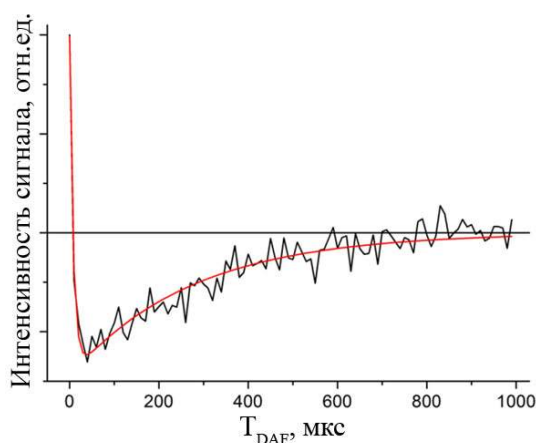


Рисунок 40. Эволюция сигнала тесно-связанных СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ с увеличением T_{DAF} (черная линия). Температура 40К. Моделирование (красная линия) было выполнено в соответствии с моделью рекомбинации радикальных пар, описанной в разделе 4.2.2. Параметры моделирования $k_T=3.7 \cdot 10^3 \text{c}^{-1}$, $k_S=1.2 \cdot 10^5 \text{c}^{-1}$, начальная населенность спиновых уровней $b = 0.33$ для внутренних уровней, $a = 0.17$ для внешних уровней.

Мы измерили температурную зависимость сигнала светоиндуцированных частиц в композите RR-РЗНТ/РС₆₀ВМ (Рисунок 41) и обнаружили, что узкая центральная компонента спектра, относящаяся к сигналу тесно-связанных СКПП, уменьшается и исчезает при увеличении температуры. Очевидно, тесно-связанные СКПП формируются только при низких температурах из-за замедления процесса разделения зарядов, вызванного низкой тепловой энергией поляронов. Спектр поляризованных свободных поляронов сужается при увеличении температуры, что можно объяснить частичным усреднением анизотропии g-тензора при быстром движении полярона.

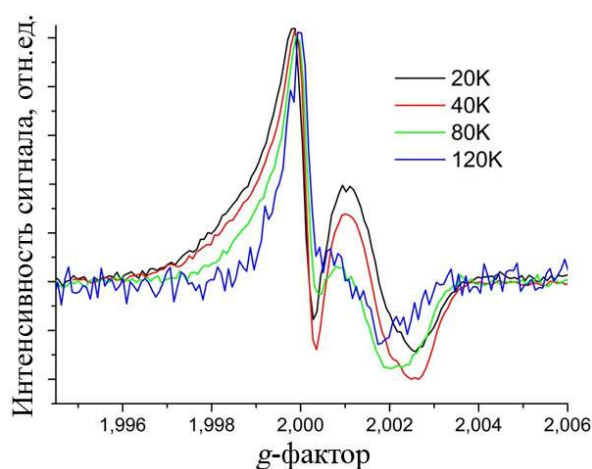


Рисунок 41. Спектр ЭД ЭПР композита РЗНТ/РС₆₀ВМ, индуцированный вспышками лазера (определен как разность спектров, измеренных при $T_{\text{DAF}}=300$ нс и 99 мс с использованием двухимпульсной последовательности (Схема 1) с селективными импульсами и $\tau=400$ нс) при различных температурах. Спектры нормированы на пик фуллерена ($g \approx 1.9998$).

С целью определить величину магнитного взаимодействия в тесно-связанных СКПП RR-РЗНТ⁺/РС₆₀ВМ⁻ были измерены нутации (Схема 3). Мы измерили нутации сигналов ЭСЭ свободных поляронов и тесно-связанных СКПП (Рисунок 42) в максимуме выделенного сигнала СКПП ($g=2.00105$). Нутация тесно-связанных СКПП была определена как разность между сигналами при $T_{\text{DAF}}=300$ нс и $T_{\text{DAF}}=99$ мс, измеренными при мощности СВЧ, соответствующей максимальному сигналу, и при мощности, уменьшенной на 6дБ, с учетом коэффициента K , определенного как описано выше. Сигнал нутации свободных поляронов был измерен при $T_{\text{DAF}}=99$ мс. Для определения частоты нутаций было использовано косинусное преобразование Фурье. В результате были получены частоты 14.7 МГц и 16.6 МГц для свободных поляронов и тесно-связанных СКПП, соответственно. Перед преобразованием Фурье экспериментальные кривые были дополнены нулевыми значениями до 1024 точек и умножены на Гауссову функцию апподизации $f(x) = \exp(-(x/w)^2)$, где $w=200$ нс.

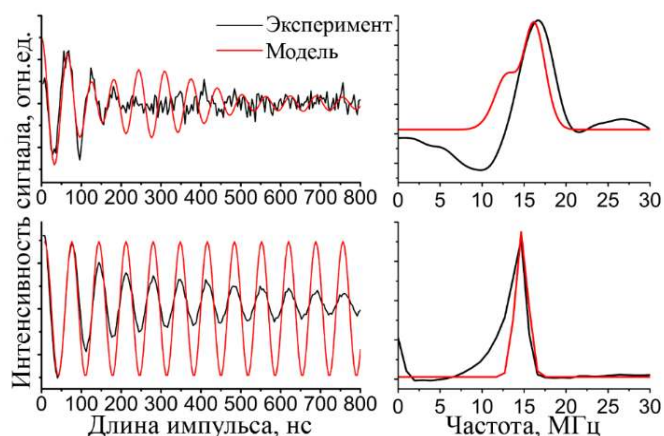


Рисунок 42. Нутации сигнала ЭСЭ в композите RR-РЗНТ/PC₆₀BM. Черной линией показаны экспериментальные данные, красной — результаты моделирования. Измерения проводились в максимуме сигнала тесно-связанных СКПП ($g = 2.00105$) с использованием трехимпульсной СВЧ последовательности (Схема 3). Длительность $\pi/2$ импульса 20 нс, задержка $\tau = 400$ нс. На верхнем графике изображены нутации сигнала тесно-связанных СКПП, определенные как описано в тексте, на нижнем графике - нутации сигнала свободных поляронов, измеренные при $T_{DAF} = 99$ мс. Для моделирования использовались параметры поляронов, приведенные в Таблица 2, дипольное взаимодействие 5 МГц, обменное 3 МГц для тесно-связанных СКПП и нулевые магнитные взаимодействия для свободных поляронов. Фурье-образы экспериментальных и модельных кривых приведены в правой части рисунка.

4.4.2. Моделирование спектров

- **Спектр свободных поляронов**

Моделирование спектра свободных поляронов было выполнено в предположении, что данный спектр образован двумя невзаимодействующими поляронами RR-РЗНТ^{•+} и PC₆₀BM^{•-} (Рисунок 30). При расчете были немного изменены значения g -тензора, определенные в [87]. Наилучшее согласие с экспериментальными данными было получено при g -тензорах и ширинах линий, приведенных в Таблица 2. Расчеты проводились в программе Matlab R2012b.

Таблица 2. Параметры поляронов RR-РЗНТ^{•+} и PC₆₀BM^{•-}, использованные в моделировании.

	g_x	g_y	g_z	Ширина линии
RR-РЗНТ ^{•+}	2.0028	2.0020 g - strain 0.0006	2.0009	9 МГц (3.2 Гс)
PC ₆₀ BM ^{•-}	2.0001	2.0001	1.9985 g - strain 0.002	4 МГц (1.4 Гс)

- **Нутации**

Моделирование нутаций (Рисунок 42) было выполнено согласно описанию в разделе 4.2 с целью определения величины магнитных взаимодействий в тесно-связанных СКПП. Расчет был выполнен при том же значении g -фактора, что и эксперимент. Частота нутации свободных поляронов $\omega_l = 14.7$ МГц. Моделирование нутаций сигнала тесно-связанных СКПП при различных значениях обменного взаимодействия позволило определить приблизительное значение $J = 3$ МГц, а также возможный разброс значений $1 \text{ МГц} < J < 5 \text{ МГц}$. Данный результат хорошо согласуется с значением $J < 10$ МГц, полученным методом время-разрешенного ЭПР [87]. Очевидно, что между поляронами в тесно-связанных СКПП имеется ненулевое дипольное взаимодействие, однако его влияние на сигнал существенно меньше, чем у обменного взаимодействия, следовательно, определить его на фоне большого обменного взаимодействия не удастся. При расчетах мы предполагали $D = 5$ МГц, но данное значение несущественно влияет на результат расчетов. Верхняя граница $D < 10$ МГц была определена ранее методом импульсного время-разрешенного ЭПР в Q-диапазоне [87], что позволяет грубо оценить расстояние между поляронами в СКПП как 1.5 нм. Быстрое затухание осцилляций в сигнале нутаций тесно-связанных СКПП, возможно, вызвано распределением по величине J , которое не было учтено в данном расчете.

- **Спектр, индуцированный вспышкой лазера**

Светоиндуцированный ЭД ЭПР спектр композита RR-P3НТ/РС₆₀ВМ (Рисунок 34) был моделирован как сумма спектров невзаимодействующих поляронов и синглетных тесно-связанных СКПП с магнитными взаимодействиями $D = 5$ МГц, $J = 3$ МГц, определенными из моделирования нутаций, как описано выше. Вклады невзаимодействующих поляронов и тесно-связанных СКПП в светоиндуцированный спектр композита RR-P3НТ/РС₆₀ВМ оказались приблизительно одинаковой интенсивности.

- **Спектр тесно-связанных СКПП**

Был вычислен теоретический сигнал тесно-связанных СКПП (Рисунок 36), определенный как разность расчетного спектра с сильными импульсами и со слабыми, умноженного на $2\sqrt{2}$, аналогично предложенной в разделе 4.2 схеме определения сигнала тесно-связанных СКПП. Можно заметить, что и для спектра, индуцированного вспышкой лазера, и для спектра тесно-связанных СКПП наблюдается достаточно хорошее согласие модели и эксперимента при низких значениях g -фактора, что соответствует сигналу РС₆₀ВМ⁺. Однако в

области высокого g -фактора, соответствующего сигналу $RR-P3HT^{*+}$ видно существенное различие между экспериментальным и расчетным спектрами. Одним из возможных объяснений данного эффекта может быть корреляция дипольной оси с ориентацией g -тензора $RR-P3HT^{*+}$, которая не была учтена в данном расчете. Такая корреляция была учтена при расчете спектра время-разрешенного ЭПР в X-диапазоне композита $RR-P3HT/PC_{60}BM$; было достигнуто достаточно хорошее согласие с экспериментом, но количество параметров моделирования существенно возросло[85]. Кроме того, возможно другое объяснение данного расхождения, не рассматривавшееся ранее. Возможно, близкое расположение противоположного заряда в тесно-связанных СКПП изменяет g -тензор $RR-P3HT^{*+}$. Подобный эффект наблюдался ранее для нитроксильных радикалов[139]. Кроме того, возможность данного эффекта подтверждается квантовохимическим расчетом g -тензора дырки на олигомере тиофена при наличии свободного электрона на близком расстоянии методом DFT (расчет выполнила Сутурина Елизавета Александровна, School of Chemistry, University of Southampton, Highfield Campus, Southampton, UK). Для расчета g -тензора был использован функционал PSSh[140, 141] и базисный набор def2-SVP[123, 142], спин-орбитальное взаимодействие было вычислено в приближении SOMF(1X)[143]. Расчет был проведен в программе ORCA 4.0[118]. Возрастающая делокализация спина на олигомерной цепи при увеличении расстояния до точечного заряда приводит к увеличению значений g -фактора, особенно в направлениях, перпендикулярных цепи (Рисунок 43). При моделировании выделенного спектра СКПП с измененными значениями g -тензора $RR-P3HT^{*+}$ [2.0012 2.0010 2.0009] (остальные параметры как в Таблица 2, $D=5$ МГц, $J=3$ МГц) было получено хорошее согласие с экспериментальными данными (Рисунок 44). Однако потребовалось большее изменение значений g -тензора, чем предсказывает квантовохимический расчет. Мы предполагаем, что, хотя квантовохимический расчет верно отображает эффект изменения g -фактора полимера, амплитуда эффекта недооценивается. Из высокопольного ЭПР известно, что максимальное главное значение g -тензора $RR-P3HT^{*+}$ зависит от окружения молекулы $RR-P3HT$: для пленки композита $RR-P3HT/PC_{60}BM$ оно на $6 \cdot 10^{-4}$ больше, чем для раствора $RR-P3HT/PC_{60}BM$ в толуоле[72]. Таким образом, существенное изменение g -тензора $RR-P3HT^{*+}$, вызванное близким расположением полярона $PC_{60}BM^{\cdot-}$, кажется вполне вероятным.

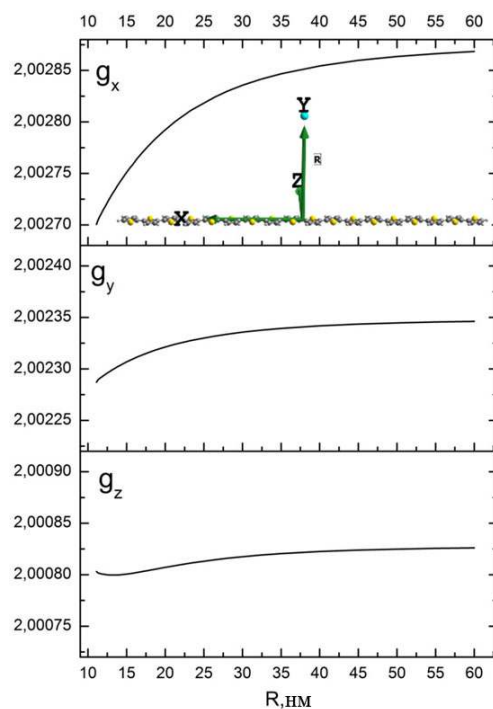


Рисунок 43. g -факторы катион-радикала на цепи олиготиофена из 18 звеньев как функция расстояния до отрицательного точечного заряда, рассчитанные при помощи TPSSh/def2-SVP. Минимальное значение g_z соответствует направлению вдоль цепи, среднее значение g_y – направлению, перпендикулярному плоскости молекулы, максимальное g_x - направлению в плоскости молекулы, перпендикулярному цепи.

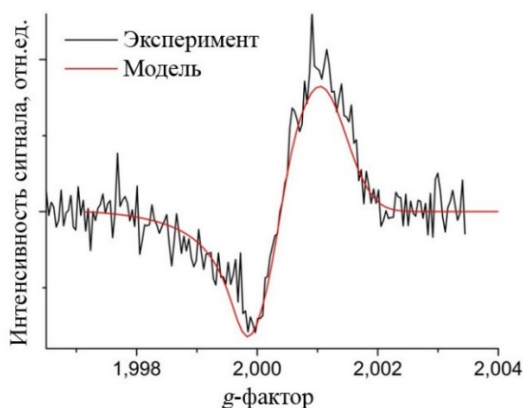


Рисунок 44. Выделенный ЭД ЭПР спектр СКПП в композите RR-P3HT/PC₆₀BM при $T_{DAF}=300$ нс (черная линия). Красной линией показан модельный спектр, вычисленный с использованием модифицированного g -тензора $g_{RR-P3HT^+} = [2.0012 \ 2.0010 \ 2.0009]$, остальные параметры поляронов приведены в Таблица 2, дипольное взаимодействие 5МГц, обменное 3МГц.

Значительное обменное взаимодействие между поляронами в тесно-связанных СКПП RR-P3HT⁺/PC₆₀BM⁻, полученное в данной работе, противоречит предположению $J=0$ в более раннем исследовании данной системы методом ЭСЭ вне фазы[18]. Мы предполагаем, что это связано с широким распределением по расстояниям между поляронами в тесно-связанных СКПП, вызванным неупорядоченностью структуры объемного гетероперехода. При больших расстояниях между поляронами J близко к 0 и дипольное взаимодействие преобладает; именно

эти СКПП дают максимальный вклад в сигнал ЭСЭ вне фазы. Сигнал ЭСЭ вне фазы от тесно-связанных СКПП с малым расстоянием между поляронами имеет высокую частоту модуляции, в связи с чем не может быть детектирован из-за достаточно длинного мертвого времени спектрометра. Однако, именно эти тесно-связанные СКПП дают вклад в сигнал ЭД ЭПР и нутации, описанные в данной главе.

- **Эволюция сигнала тесно-связанных СКПП с увеличением T_{DAF}**

Эволюция сигнала тесно-связанных СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ с увеличением T_{DAF} (Рисунок 40) была описана при помощи модели рекомбинации радикальных пар с ненулевой начальной населенностью всех спиновых уровней $|1\rangle$ - $|4\rangle$ (Рисунок 28, выражение (20)). Время релаксации T_1 для обоих радикалов предполагалось большим, чем время эксперимента, что позволило пренебречь спин-решеточной релаксацией. При моделировании варьировались три параметра: константы скоростей рекомбинации СКПП из синглетного и триплетного состояний k_S и k_T , а также отношение начальных населенностей внешних и внутренних спиновых уровней a/b . Все эти параметры могут быть напрямую получены из экспериментальной кривой (Рисунок 40): k_T - скорость спада медленной отрицательной компоненты, $(k_S + k_T)/2$ – скорость начального быстрого спада, a/b – отношение начальных амплитуд этих компонентов. В пределе слабой связи скорости рекомбинации уровней $|2\rangle$ и $|3\rangle$ одинаковы. В результате моделирования было получено, что начальная населенность практически вырожденных уровней $|2\rangle$ и $|3\rangle$ приблизительно в 2 раза больше, чем населенность внешних уровней $|1\rangle$ и $|4\rangle$: $a = 0.17$, $b = 0.33$. Также в результате моделирования были получены константы скоростей спин-зависимой рекомбинации $k_T = 3.7 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$, $k_S = 1.2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$. Можно заметить, что полученное значение k_T того же порядка величины, что обратное время релаксации T_1 для РЗНТ^{•+} и РС₆₀ВМ^{•-}. Это значит, что начальное предположение о том, что спин-решеточная релаксация является пренебрежимо медленной, не вполне верно, и в действительности спин-решеточная релаксация влияет на медленную компоненту спада сигнала тесно-связанных СКПП с увеличением T_{DAF} . По этой причине значение $k_T = 3.7 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ следует рассматривать как верхний предел константы скорости рекомбинации тесно-связанных СКПП по триплетному каналу. В то же время значение $k_S = 1.2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ существенно больше, чем обратное время T_1 , следовательно, быстрая компонента спада сигнала тесно-связанных СКПП с увеличением T_{DAF} не подвержена существенному влиянию спин-решеточной релаксации. Вновь видна аналогия с зависимостью сигнала ЭСЭ вне фазы от T_{DAF} для фотосинтетических СКРП Р^{•+}Q_A^{•-} [138], в которой быстрая компонента определяется скоростью рекомбинации из синглетного состояния и не зависит от температуры, а медленная компонента определяется в

основном T_I и, следовательно, ускоряется при увеличении температуры. Так как состояние с переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов не имеет четко определенной структуры, полученное значение k_S не соответствует какому-либо определенному расстоянию между $P3NT^{+}$ и $PC_{60}BM^{-}$. Данное значение следует интерпретировать как скорость рекомбинации тесно-связанных СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ с наименьшим расстоянием между поляронами, которое можно наблюдать методом ЭПР. Константа скорости рекомбинации СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ по синглетному каналу, определенная в данной работе, приблизительно в 10^3 раз больше, чем для комплекса $P^{+}Q_A^{-}$, в котором расстояние между спинами составляет 2.8 нм [112]. Это свидетельствует о меньшем расстоянии между спинами в СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$, однако количественное сравнение расстояний не может быть выполнено из-за различия факторов, влияющих на скорость рекомбинации зарядов в обеих системах. Ранее наблюдалась инверсия спектра ВР ЭПР при комнатной температуре для СКПП в мицеллах с чисто синглетным начальным состоянием [131]. В этом случае населенность внешних триплетных уровней формировалась за счет спин-решеточной релаксации. Это возможно только в том случае, если скорость спин-решеточной релаксации сравнима с k_S или быстрее. Следует подчеркнуть, что это не верно для СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ при 40К, следовательно, данный механизм в нашем случае не имеет места, и ненулевая населенность триплетных уровней $|1\rangle$ и $|4\rangle$ появляется в момент формирования СКПП.

Значительная населенность триплетных подуровней в СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ неожиданна и противоречит ранним предположениям, использовавшимся для моделирования спектров ВР ЭПР и ЭСЭ [18–20, 84, 87, 88, 100, 115, 144]. Ранее триплетный канал формирования СКПП полимер/фуллерен рассматривался только для ковалентно-связанной системы РЗНТ-мост-фуллерен [144]. Ненулевая населенность внешних спиновых уровней в СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ в данной работе обнаружена впервые. Это можно объяснить тем, что при нулевом T_{DAF} эта населенность приводит лишь к уменьшению поляризации разрешенных спиновых переходов в СКПП и, следовательно, к уменьшению интенсивности сигналов ВР ЭПР и ЭСЭ без изменения их формы. Таким образом, ненулевая населенность триплетных спиновых уровней в состоянии с переносом заряда не может быть обнаружена в простом эксперименте без вариации T_{DAF} . Наиболее вероятная причина заселения триплетных уровней – частичный переход экситонов из синглетного состояния в триплетное прежде, чем происходит его превращение в состояние с переносом заряда на границе раздела фаз полимер/фуллерен. Так как энергия триплетного экситона выше, чем состояния с переносом заряда $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$, данный процесс является энергетически выгодным как в растворе [145], так и в композите [146]. Инверсия спектра ВР ЭПР СКПП $P3NT^{+}/PC_{60}BM^{-}$ с увеличением времени T_{DAF} [84] можно

объяснить наличием ненулевой начальной населенности на внешних спиновых подуровнях $|1\rangle$ и $|4\rangle$ и спин-селективной рекомбинацией, аналогично спиновой динамике данного состояния, наблюдавшейся в данной работе методом ЭСЭ.

Для того, чтобы оценить вклад триплетного канала в полный квантовый выход формирования СКПП $\text{P3NT}^{+}/\text{PC}_{60}\text{BM}^{-}$ была рассчитана населенность уровней СКПП в случае триплетного предшественника. В случае, если триплетное состояние не мигрирует перед переносом заряда, населенность уровней СКПП $|1\rangle - |4\rangle$ определяется скоростью синглет-триплетного перехода начального синглетного экситона. В этом случае населенность спиновых уровней молекулярного триплета и, следовательно, СКПП зависит от ориентации главных осей тензора расщепления в нулевом поле относительно внешнего магнитного поля [147]. Если же, напротив, предположить, что триплетный экситон на молекуле P3NT прodelывает множество прыжков прежде чем достигнет границы раздела фаз с PC₆₀BM, его спиновая поляризация полностью усредняется в данном процессе. В этом случае в момент переноса заряда с триплетного экситона P3NT, населенность всех его спиновых состояний одинакова и равна 1/3, а все недиагональные элементы матрицы плотности равны нулю. Легко показать, что в этом случае в приближении слабой связи начальная населенность спиновых уровней СКПП $p_1 = p_4 = 1/3$, $p_2 = p_3 = 1/6$. Предполагая нулевую населенность внешних спиновых уровней СКПП, образовавшейся по синглетному каналу, мы получаем, что начальная населенность 0.17 для СКПП $\text{P3NT}^{+}/\text{PC}_{60}\text{BM}^{-}$ соответствует формированию приблизительно половины СКПП по триплетному каналу. Следует отметить, что триплетный канал формирования СКПП не вносит вклад в появление A/Э поляризации, т.к. внутренние спиновые уровни заселяются одинаково.

Формирование триплетных экситонов в регулярном P3NT выгодно для использования композита P3NT/PC₆₀BM в фотовольтаике по следующим причинам. Во-первых, скорость деактивации триплетного экситона значительно ниже, чем синглетного, и, следовательно, у него больше шансов достичь границы раздела фаз полимер/фуллерен. Во-вторых, рекомбинация состояния с переносом заряда из триплетного состояния медленнее, чем из синглетного. Следовательно, для состояния с переносом заряда, образовавшегося по триплетному каналу, вероятность диссоциировать на свободные заряды больше. Вероятно, триплетный канал формирования состояния с переносом заряда вносит существенный вклад в эффективность светоиндуцированного разделения зарядов в композите P3NT/PC₆₀BM.

4.4.3. Светоиндуцированный сигнал в композите RRa-PЗНТ/PC₆₀BM

С помощью процедуры, описанной в разделе 4.2.1, был измерен сигнал ЭПР от тесно-связанных СКПП в аналогичном композите RRa-PЗНТ/PC₆₀BM. Полученный сигнал значительно шире, чем для композита PЗНТ/PC₆₀BM, а его эволюция с увеличением T_{DAF} проще (Рисунок 45). Уже по симметричной форме данного спектра можно сделать предположение о сильной связи между поляронами в тесно-связанных СКПП RRa-PЗНТ^{•+}/PC₆₀BM^{•-}. В отличие от композита PЗНТ/PC₆₀BM, в композите RRa-PЗНТ/PC₆₀BM нет изменения знака сигнала тесно-связанных СКПП. Очевидно, это указывает на малую начальную населенность внешних триплетных подуровней СКПП RRa-PЗНТ^{•+}/PC₆₀BM^{•-}. Такое существенное отличие для композитов с PЗНТ с различной регулярностью удивительно и не может быть однозначно объяснено в настоящее время. Во-первых, возможно у триплетного экситона на RRa-PЗНТ недостаточно энергии для переноса заряда и формирования СКПП RRa-PЗНТ^{•+}/PC₆₀BM^{•-}. Данное предположение в настоящее время невозможно проверить из-за недостатка информации о возбужденных состояниях RRa-PЗНТ. Во-вторых, возможно триплетный экситон на RRa-PЗНТ оказывается в энергетической ловушке при низкой температуре. Известно, что подвижность дырок в RRa-PЗНТ при комнатной температуре значительно ниже, чем в регулярном PЗНТ, что также связано с большей энергетической и морфологической неупорядоченностью RRa-PЗНТ по сравнению с регулярным PЗНТ [148, 149]. Мы предполагаем, что и подвижность триплетного экситона на RRa-PЗНТ может уменьшаться по той же причине. В этом случае большая часть триплетных экситонов экситонов деактивируется прежде, чем достигнет границы раздела фаз с PC₆₀BM. Эффект попадания триплетного экситона в ловушки более существенен при низкой температуре из-за низкой тепловой энергии.

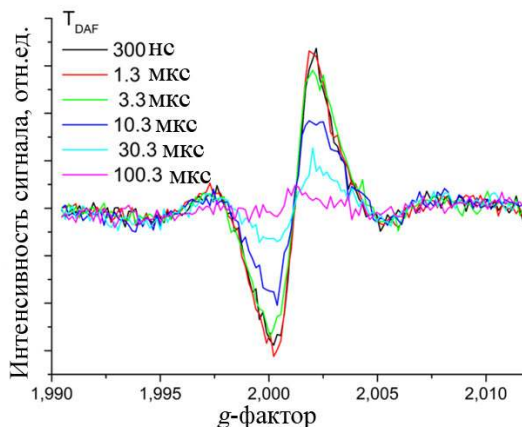


Рисунок 45. Эволюция сигнала тесно-связанных СКПП в композите RRa-P3NT/PC₆₀BM с увеличением задержки после вспышки лазера. Температура 40К.

С целью определения величины взаимодействия между поляронами в тесно-связанных СКПП была измерена нутация сигнала тесно-связанных СКПП и сигнала долгоживущих поляронов при $T_{DAF}=99\text{мс}$ (Рисунок 46). Сигнал ЭСЭ невзаимодействующих поляронов с неравновесной поляризацией оказался достаточно слабым, в связи с чем использование протокола для определения сигнала тесно-связанных СКПП было нецелесообразно. Сигнал тесно-связанных СКПП был определен как разность сигналов, измеренных при $T_{DAF}=300\text{нс}$ и $T_{DAF}=99\text{мс}$ при мощности СВЧ, уменьшенной на 6 дБ относительно оптимального значения. Обе экспериментальные кривые были дополнены 0 значениями до 1024 точек и умножены на Гауссову функцию апподизации $f(x) = \exp(-(x/w)^2)$, где $w=500\text{нс}$; после чего было выполнено косинусное преобразование Фурье. В результате была получена частота нутации 9.5 МГц для тесно-связанных СКПП и 7.2 МГц для свободных поляронов. Частоты нутаций различаются приблизительно в 1.32 раза, что свидетельствует о том, что тесно-связанные СКПП в данном композите близки к чисто триплетной поляронной паре, для которой ожидается коэффициент 1.41 [102]. Полученный результат говорит о том, что в данном композите взаимодействие между поляронами в тесно-связанных СКПП больше, чем разность их Зеемановских частот (около 50 МГц для Q-диапазона). Данный результат хорошо согласуется с оценкой величины дипольного взаимодействия 22Гс для тесно-связанных СКПП в композите RRa-P3NT/PC₆₀BM, полученной методом время-разрешенного ЭПР[85]. Спектр время-разрешенного ЭПР композита RRa-P3NT/PC₆₀BM также значительно шире, чем RR-P3NT/PC₆₀BM. Этот эффект объясняется существенно большей величиной дипольного взаимодействия в тесно-связанных СКПП RRa-P3NT⁺/PC₆₀BM⁻, что говорит о меньшем расстоянии, на которое разделяются заряды, из-за отсутствия региорегулярности и плохого π -сопряжения в RRa-P3NT.

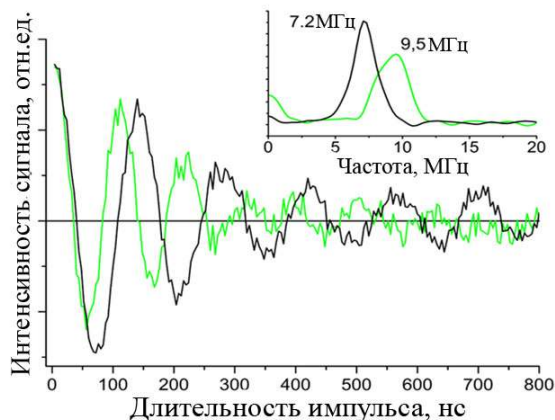


Рисунок 46. Нутации сигналов ЭСЭ в композите RRa-P3HT/PC₆₀BM. Черная и зеленая линии соответствуют сигналам долгоживущих поляронов ($T_{DAF} = 99$ мс) и светоиндуцированных поляронов (разность сигналов нутации при $T_{DAF} = 300$ нс и $T_{DAF} = 99$ мс). Измерения были проведены в максимуме сигнала тесно-связанных СКПП ($g=2.00105$). На вставке показано Фурье-представление сигналов нутаций; частоты нутаций отличаются в 1.32 раза.

4.4.4. Светоиндуцированный сигнал в композитах различных полупроводящих полимеров и PC₆₀BM

Мы сравнили спектры ЭД ЭПР светоиндуцированных частиц в композитах низко- и высоко-эффективных полимеров с фуллереном PC₆₀BM, измеренные с использованием предварительного насыщающего импульса (Схема 2), подавляющего сигнал долгоживущих поляронов (Рисунок 47). Для всех изученных композитов светоиндуцированный сигнал ЭСЭ состоит из одних и тех же компонентов: тесно-связанных СКПП и невзаимодействующих поляронов с неравновесной поляризацией; отличается только их относительная интенсивность.

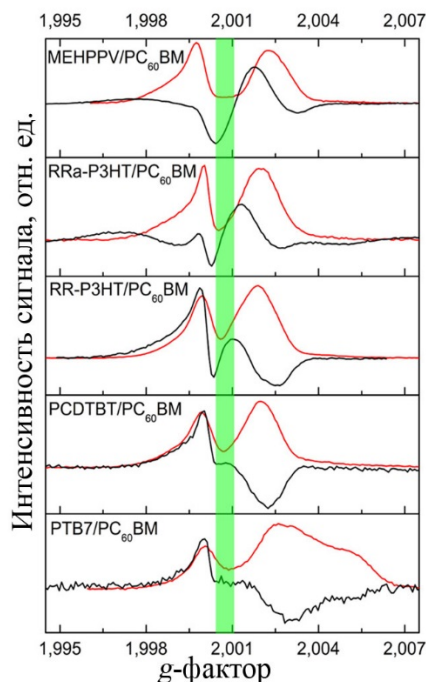


Рисунок 47. Светоиндуцированный спектр ЭД ЭПР в различных композитах полимер/ $PC_{60}BM$ (черные линии). Красными линиями показаны спектры термализованных поляронов, измеренные без синхронизации между вспышкой лазера и последовательностью СВЧ-импульсов. Зеленым выделена область, где ожидается сигнал тесно-связанных СКПП.

Спектры термализованных поляронов во всех этих композитах похожи: они состоят из сигналов $PC_{60}BM^-$ при низком g -факторе и положительного полярона на полимере при высоком g -факторе. Однако светоиндуцированные спектры данных композитов, измеренные с предварительным СВЧ-импульсом (Схема 2), существенно различаются. Можно заметить, что центральная узкая компонента сигнала, относящаяся к сигналу тесно-связанных СКПП (область между пиками полимера и фуллерена, на рисунке 47 показана зеленым), доминирует в низкоэффективных композитах МЕНППВ/ $PC_{60}BM$ и RRa-P3HT/ $PC_{60}BM$, сравнима по эффективности с сигналом невзаимодействующих поляризованных поляронов в композите RR-P3HT/ $PC_{60}BM$ и практически отсутствует в высокоэффективных композитах РТВ7/ $PC_{60}BM$ и PCDTBT/ $PC_{60}BM$. Важно, что светоиндуцированный спектр в фазе композитов РТВ7/ $PC_{60}BM$ и PCDTBT/ $PC_{60}BM$ практически полностью определяется абсорбционно поляризованными свободными поляронами $PC_{60}BM^-$ и эмиссионно поляризованными свободными поляронами на полимере. Это подтверждается практически нулевым сигналом тесно-связанных СКПП в спектре, определенном по протоколу, описанному в разделе 4.2. Таким образом, наблюдается обратная корреляция между наличием сигнала тесно-связанных СКПП в композите и КФП фотоэлемента с данным композитом в качестве активного слоя.

Полученные результаты можно обобщить, выделив на шкале расстояний между поляронами в СКПП следующие области (Рисунок 48):

1. Тесно-связанные СКПП с расстоянием между поляронами менее 2.5 нм (Область условно выделена на рисунке 48 желтым цветом). Данные СКПП были впервые зарегистрированы и описаны в данной работе[20] в композитах МЕНРРV/PC₆₀BM, RRa-PЗНТ/PC₆₀BM и RR-PЗНТ/PC₆₀BM. Поляроны в тесно-связанных СКПП связаны сильными обменным и дипольным взаимодействиями.

2. Слабо-связанные СКПП (Область условно выделена на рисунке 48 сиреневым цветом), ранее зарегистрированные нами методом ЭСЭ вне фазы[18, 19], а также другими группами методом время-разрешенного ЭПР[84–88] и методом время-разрешенной оптической спектроскопии[91]. Среднее расстояние между поляронами в данных СКПП около 3.5 нм, было определено в работе[19], расстояние в 3-4 нм было получено в работе[91]. На таком расстоянии обменное взаимодействие предположительно отсутствует, но поляроны связаны существенным дипольным взаимодействием.

3. Свободные поляроны с А/Э поляризацией (Область условно выделена на оранжевым цветом), детально описанные в работе [100] для композита RR-PЗНТ/PC₆₀BM, а также наблюдавшиеся в работах [19, 20] для композитов RR-PЗНТ/PC₆₀BM, RR-PЗНТ/PC₇₀BM, РТВ7/PC₆₀BM и РСДТВТ/PC₆₀BM. Расстояние между А/Э поляризованными поляронами больше, чем для слабо-связанных СКПП, т.к. дипольное и обменное взаимодействия отсутствуют. Вероятно, оно немного меньше или сравнимо со средним расстоянием между свободными поляронами.

4. Свободные поляроны, никак не связанные и не взаимодействующие (Область условно выделена синим цветом). Расстояние между свободными поляронами порядка размера фаз полимера и фуллерена, т.е. 10 нм и более.

Расстояние между поляронами в СКПП в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов распределено вследствие морфологических неоднородностей. Для наглядности представим данное распределение в виде распределения Гаусса либо двух половинок распределения Гаусса с общим центром и различной шириной (эти распределения успешно использовались в работах[18, 19], кроме того, как было показано в работе[19], форма распределения несущественна). Как было показано в данной работе, светоиндуцированный сигнал ЭСЭ в низкоэффективных композитах МЕНРРV/PC₆₀BM и RRa-PЗНТ/PC₆₀BM

представляет собой сигнал тесно-связанных СКПП, следовательно, распределение по расстояниям в СКПП лежит в данной области (Рисунок 48, черная кривая). Для композитов со средним КФП RR-РЗНТ/PC₆₀BM, RR-РЗНТ/PC₇₀BM наблюдается значительный сигнал слабо связанных СКПП методом ЭСЭ вне фазы [18, 19], сигнал свободных А/Э поляризованных поляронов [19, 20, 100], кроме того для композита RR-РЗНТ/PC₆₀BM был зарегистрирован сигнал как тесно-связанных СКПП [20]. Следовательно, распределение по расстояниям между поляронами в СКПП в данных композитах достаточно широкое, центр его, вероятно, лежит в области слабо-связанных СКПП, а края затрагивают области тесно-связанных СКПП и свободных А/Э поляризованных поляронов (Рисунок 48, красная кривая). В высокоэффективных композитах РТВ7/PC₆₀BM и РСДТВТ/PC₆₀BM светоиндуцированный сигнал (Рисунок 47) представляет собой сигнал свободных поляронов с А/Э поляризацией [20]. Сигналы тесно-связанных или слабо-связанных СКПП в данных композитах не были зарегистрированы. Следовательно, в высокоэффективных композитах распределение по расстояниям между поляронами в СКПП к моменту измерений лежит в области А/Э поляризованных свободных поляронов (Рисунок 48, синяя кривая). Возможно, процесс разделения зарядов в этих композитах происходит очень быстро и мертвое время в эксперименте ЭСЭ не позволяет зарегистрировать тесно и слабо связанные СКПП до их разделения на свободные поляроны, либо начальный перенос заряда происходит сразу на большое расстояние.

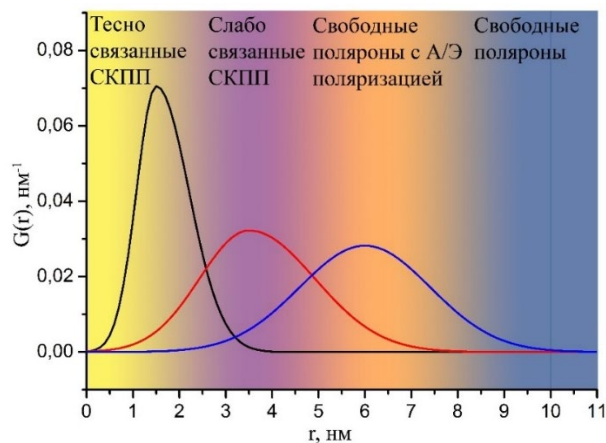


Рисунок 48. Схематическое изображение распределений по расстояниям между поляронами в СКПП в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов с различным КФП в качестве активного слоя фотозлемента. Черной линией условно показано распределение для композитов с низким КФП, таких как МЕНРРV/PC₆₀BM и RRa-РЗНТ/PC₆₀BM, красной – в композитах со средними показателями КФП (RR-РЗНТ/PC₆₀BM, RR-РЗНТ/PC₇₀BM), синей – в высокоэффективных композитах РТВ7/PC₆₀BM и РСДТВТ/PC₆₀BM. Желтым цветом условно показана область тесно-связанных СКПП, сиреневым – слабо связанных СКПП, оранжевым – свободных поляронов с А/Э поляризацией, синим – свободных поляронов.

4.5. Заключение

Методом импульсного ЭПР в Q-диапазоне СВЧ при криогенной температуре был исследован процесс светоиндуцированного разделения зарядов в композитах различных полупроводящих полимеров и проводящего фуллерена PC₆₀BM. Благодаря широким экспериментальным возможностям выбранного метода удалось получить детальную информацию о спиновой динамике в процессе светоиндуцированного разделения зарядов. Нам удалось разделить вклады различных частиц в светоиндуцированный сигнал ЭД ЭПР. Мы обнаружили, что индуцированный вспышкой лазера сигнал состоит из нескольких вкладов:

- Состояние с переносом заряда, являющееся спин-коррелированной тесно-связанной поляронной парой полимер^{•+}/фуллерен^{•-}
- Разделенные заряды, являющиеся поляронной парой с пренебрежимо малым магнитным взаимодействием и неравновесной абсорбционно/эмиссионной поляризацией
- Изменение спиновой поляризации долгоживущих поляронов в ловушках, вызванное вспышкой лазера

Последний из вкладов ранее не рассматривался. Тем не менее, важно учитывать все три вклада при анализе спектров ЭД ЭПР, т.к. они зачастую имеют сравнимую амплитуду. Можно предположить, что спектры время-разрешенного ЭПР состоят из тех же трех вкладов, т.к. по своей сути они близки к индуцированным вспышкой лазера спектрам ЭД ЭПР в фазе.

Был предложен метод для определения величин обменного и дипольного взаимодействий в тесно-связанных СКПП полимер^{•+}/фуллерен^{•-} при помощи эксперимента по измерению спиновых нутаций. Из моделирования нутаций и спектра ЭД ЭПР в фазе для композита RR-РЗНТ/PC₆₀BM была получена величина обменного взаимодействия $J = 3$ МГц между поляронами в тесно-связанных СКПП. Также ожидается наличие ненулевого дипольного взаимодействия, однако его величину не удастся определить на фоне сильного обменного взаимодействия. Тесно-связанные СКПП с сильным обменным взаимодействием в композите RR-РЗНТ/PC₆₀BM были зарегистрированы в данной работе впервые. Несовпадение результатов, полученных различными методами (время-разрешенный ЭПР, ЭСЭ вне фазы, нутации), вероятнее всего, связано с широким распределением по расстояниям в СКПП, вызванным неоднородностью структуры композита. Таким образом, различные экспериментальные методы оказываются чувствительны к различным областям данного распределения.

Для композита регулярного P3HT и PC₆₀BM наблюдалась инверсия сигнала тесно-связанных СКПП P3HT^{•+}/PC₆₀BM^{•-} при увеличении T_{DAF} на масштабе микросекунд. Данный эффект можно объяснить в рамках простой модели, предполагающей ненулевую начальную населенность всех спиновых уровней СКПП и спин-зависимую рекомбинацию. Были определены характерные скорости рекомбинации СКПП P3HT^{•+}/PC₆₀BM^{•-} по синглетному и триплетному каналам. Данная модель позволяет также объяснить инверсию спектра ВР ЭПР композита P3HT/PC₆₀BM с увеличением T_{DAF} , наблюдавшуюся ранее[150]. Для композита RRa-P3HT и PC₆₀BM эволюция сигнала тесно-связанных СКПП иная. Не происходит изменение знака сигнала, что связано с низкой населенностью триплетных подуровней СКПП, вызванной, возможно, низкой скоростью диффузии экситона по RRa-P3HT из-за морфологической и энергетической неупорядоченности. Результаты для композита P3HT/PC₆₀BM свидетельствуют о том, что для композитов с достаточно высокой энергией триплетного экситона, триплетный канал формирования состояния с переносом заряда может вносить существенный вклад в общий квантовый выход разделения зарядов.

Из анализа сигнала тесно-связанных СКПП в различных композитах следует, что в композитах с низкоэффективными полимерами он является доминирующим, в то время как в высокоэффективных композитах он пренебрежимо мал. Таким образом, интенсивность сигнала тесно-связанных СКПП может быть использована для предсказания эффективности работы фотоэлемента с данным композитом в качестве активного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые был измерен сигнал ЭСЭ вне фазы от индуцированной вспышкой лазера СКПП в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ. Предложена модель структуры состояния с переносом заряда, учитывающая делокализацию полярона по молекуле полимера и распределение по расстояниям между поляронами в паре.
2. Методом ЭСЭ вне фазы исследовано светоиндуцированное состояние с переносом заряда РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻. Экспериментально подтвержден вклад в сигнал ЭСЭ в фазе и вне фазы невзаимодействующих поляронов с А/Э поляризацией. Показано, что среднее расстояние между поляронами в СКПП РЗНТ⁺/РС₇₀ВМ⁻ увеличивается с ростом времени после вспышки лазера.
3. В светоиндуцированном сигнале ЭД ЭПР в Q-диапазоне СВЧ в композите РЗНТ/РС₆₀ВМ выделены следующие вклады: сигнал тесно-связанных СКПП, сигнал невзаимодействующих поляронов с неравновесной А/Э поляризацией, изменение спиновой поляризации долгоживущих поляронов, вызванное вспышкой лазера.
4. При помощи спиновых нутаций оценена величина обменного взаимодействия $J = 3$ МГц между поляронами в тесно-связанных СКПП для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ.
5. Для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ определены начальные населенности уровней, а также характерные скорости рекомбинации тесно-связанных СКПП по синглетному и триплетному каналам. Показано, что для композита РЗНТ/РС₆₀ВМ триплетный канал формирования состояния с переносом заряда вносит существенный вклад в общий квантовый выход разделения зарядов.
6. Показана связь интенсивности сигнала тесно-связанных СКПП в различных композитах с КФП фотоэлемента с данным композитом в качестве активного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор чрезвычайно признательна своему научному руководителю проф. РАН д.ф.-м.н. Кулику Леониду Викторовичу за руководство, внимание и помощь в работе.

Огромная благодарность теплому коллективу группы Органической Фотовольтаики лаборатории Химии и Физики Свободных Радикалов ИХКГ СО РАН: к.ф.-м.н. Уварову Михаилу Николаевичу, к.х.н. Баранову Денису Сергеевичу, Попову Александру Александровичу, Невоструеву Данилу Александровичу, и конечно заведующему лабораторией д.ф.-м.н. профессору Сергею Андреевичу Дзюбе.

Автор благодарна сотрудникам института Химического Преобразования Энергии сообщества Макса Планка профессору Вольфгангу Любицу и доктору Эдварду Реерсу, а также сотруднице университета Бас к.ф.-м.н. Елизавете Александровне Сутуриной за совместную работу.

Автор также хотела бы поблагодарить сотрудников кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, в особенности заведующего кафедрой д.ф.-м.н. профессора Сергея Андреевича Дзюбу, к.ф.-м.н. Виталия Георгиевича Киселева, а также всех преподавателей кафедры за прекрасную организацию учебного процесса, поддержку и внимание.

И конечно огромная благодарность мужу Михаилу Юрьевичу Иванову, маме Ирине Анатольевне Лукиной, бабушке Любове Максимовне Лукиной и дедушке Анатолию Степановичу Лукину за постоянную поддержку, заботу, внимание и терпение.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КФП	коэффициент фотоэлектрического преобразования
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭД ЭПР	эходетектированный электронный парамагнитный резонанс
ВР ЭПР	времяразрешенный ЭПР
ЭСЭ	электронное спиновое эхо
ХПЭ	химическая поляризация электронов
РП	радикальная пара
ПП	поляронная пара
T _{DAF}	длительность задержки после лазерного импульса
СКРП	спин-коррелированная радикальная пара
СКПП	спин-коррелированная поляронная пара
СВЧ	сверхвысокочастотное излучение
А/Э	абсорбция/эмиссия
РЗНТ	regioregular (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))
RRa-РЗНТ	regiorandom (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))
МЕН-PPV	(poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene])
PCDTBT	(poly [N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)])
PTB7	(Poly({4,8-bis [(2-ethylhexyl)oxy]benzo [1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl} {3-fluoro-2- [(2-ethylhexyl)carbonyl] thieno [3,4-b]thiophenediyl}))
PC ₆₀ BM	([6,6]-Phenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester)
PC ₇₀ BM	([6,6]-Phenyl C ₇₁ butyric acid methyl ester)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green M. Solar cell efficiency tables (version 57) / Green M., Dunlop E., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Hao X. // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* – 2021. – Vol. 29 – № 1 – P. 3–15.
2. Mazzi K.A. The future of organic photovoltaics / Mazzi K.A., Luscombe C.K. // *Chemical Society Reviews* – 2015. – Vol. 44 – № 1 – P. 78–90.
3. Ahmad J. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review / Ahmad J., Bazaka K., Anderson L.J., White R.D., Jacob M. V. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2013. – Vol. 27 – P. 104–117.
4. Hemavathi B. Polymer design for solar cell - Current trend and future scenario / Hemavathi B., Ahipa T.N., Pai R.K. // *European Polymer Journal* – 2015. – Vol. 72 – P. 309–340.
5. Dou L. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics / Dou L., Liu Y., Hong Z., Li G., Yang Y. // *Chemical Reviews* – 2015. – Vol. 115 – № 23 – P. 12633–12665.
6. Meyer F. Fluorinated conjugated polymers in organic bulk heterojunction photovoltaic solar cells / Meyer F. // *Progress in Polymer Science* – 2015. – Vol. 47 – P. 70–91.
7. Huang Y.-C. Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Characterization of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Different Fullerene Derivatives / Huang Y.-C., Tsao C.-S., Chuang C.-M., Lee C.-H., Hsu F.-H., Cha H.-C., Chen C.-Y., Lin T.-H., Su C.-J., Jeng U.-S., Su W.-F. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – Vol. 116 – № 18 – P. 10238–10244.
8. Ganesamoorthy R. Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications / Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sakthivel P. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2017. – Vol. 161 – P. 102–148.
9. Nielsen C.B. Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells / Nielsen C.B., Holliday S., Chen H.-Y., Cryer S.J., McCulloch I. // *Accounts of Chemical Research* – 2015. – Vol. 48 – № 11 – P. 2803–2812.
10. Chen W. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs) / Chen W., Zhang Q. // *Journal of Materials Chemistry C* – 2017. – Vol. 5 – № 6 – P. 1275–1302.
11. Dennler G. Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells / Dennler G., Forberich K., Scharber M.C., Brabec C.J., Tomiš I., Hingerl K., Fromherz T. // *Journal of Applied Physics* – 2007. – Vol. 102 – № 5.
12. Jo J. Three-Dimensional Bulk Heterojunction Morphology for Achieving High Internal Quantum Efficiency in Polymer Solar Cells / Jo J., Na S.-I., Kim S.-S., Lee T.-W., Chung Y., Kang S.-J., Vak D., Kim D.-Y. // *Advanced Functional Materials* – 2009. – Vol. 19 – № 15 – P. 2398–2406.

13. Forrest S.R. The limits to organic photovoltaic cell efficiency / Forrest S.R. // *MRS Bulletin* – 2005. – Vol. 30 – № 1 – P. 28–32.
14. Hedley G.J. Light harvesting for organic photovoltaics / Hedley G.J., Ruseckas A., Samuel I.D.W. // *Chemical Reviews* – 2017. – Vol. 117 – № 2 – P. 796–837.
15. Shoaee S. The Role of Mobility on Charge Generation, Recombination, and Extraction in Polymer-Based Solar Cells / Shoaee S., Stolterfoht M., Neher D. // *Advanced Energy Materials* – 2018. – Vol. 8 – № 28 – P. 1–20.
16. Sariciftci N.S. Photoinduced charge carriers in conjugated polymer–fullerene composites studied with light-induced electron-spin resonance / Sariciftci N.S., Zorinants G., Scharber M., Brabec C.J. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 1999. – Vol. 59 – № 12 – P. 8019–8025.
17. Uvarov M.N. Spin Relaxation and Structure of Light-Induced Spin-Correlated PCBM-/P3HT+ Radical Pairs / Uvarov M.N., Popov A.G., Lukina E.A., Kulik L. V. // *Journal of Structural Chemistry* – 2014. – Vol. 55 – № 4 – P. 679–685.
18. Lukina E.A. Out-of-Phase Electron Spin Echo Studies of Light-Induced Charge-Transfer States in P3HT/PCBM Composite / Lukina E.A., Popov A.A., Uvarov M.N., Kulik L. V // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2015. – Vol. 119 – № 43 – P. 13543–13548.
19. Lukina E.A. Light-induced charge separation in a P3HT/PC 70 BM composite as studied by out-of-phase electron spin echo spectroscopy / Lukina E.A., Popov A.A., Uvarov M.N., Suturina E.A., Reijerse E.J., Kulik L. V // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016. – Vol. 18 – № 41 – P. 28585–28593.
20. Lukina E.A. Spin dynamics of light-induced charge separation in composites of semiconducting polymers and PC 60 BM revealed using Q-band pulse EPR / Lukina E.A., Suturina E., Reijerse E., Lubitz W., Kulik L. V // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2017. – Vol. 19 – № 33 – P. 22141–22152.
21. Bittl R. Pulsed EPR spectroscopy on short-lived intermediates in Photosystem I / Bittl R., Zech S.G. // *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* – 2001. – Vol. 1507 – № 1–3 – P. 194–211.
22. Lubitz W. Radicals, radical pairs and triplet states in photosynthesis / Lubitz W., Lendzian F., Bittl R. // *Accounts of Chemical Research* – 2002. – Vol. 35 – № 5 – P. 313–320.
23. Hara H. The distance between P680 and Q(A) in Photosystem II determined by ESEEM spectroscopy / Hara H., Dzuba S.A., Kawamori A., Akabori K., Tomo T., Satoh K., Iwaki M., Itoh S. // *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* – 1997. – Vol. 1322 – № 2–3 – P. 77–85.
24. Dzuba S.A. Electron spin echo of spin-polarised radical pairs in intact and quinone-reconstituted plant photosystem I reaction centres / Dzuba S.A., Hara H., Kawamori A., Iwaki M., Itoh S., Tsvetkov

- Y.D. // *Chemical Physics Letters* – 1997. – Vol. 264 – № 1–2 – P. 238–244.
25. Bittl R. Pulsed EPR structure analysis of photosystem I single crystals: Localization of the phylloquinone acceptor / Bittl R., Zech S.G., Fromme P., Witt H.T., Lubitz W. // *Biochemistry* – 1997. – Vol. 36 – № 40 – P. 12001–12004.
26. Zech S.G. Measurement of Cofactor Distances between P 700 •+ and A 1 •- in Native and Quinone-Substituted Photosystem I Using Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy † / Zech S.G., Est A.J. van der, Bittl R. // *Biochemistry* – 1997. – Vol. 36 – № 32 – P. 9774–9779.
27. Borovykh I. V. “Glass Transition” near 200 K in the Bacterial Photosynthetic Reaction Center Protein Detected by Studying the Distances in the Transient P + Q A - Radical Pair / Borovykh I. V., Gast P., Dzuba S.A. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – Vol. 109 – № 15 – P. 7535–7539.
28. Dzuba S.A. Probing the energy landscape of bacterial photosynthetic reaction centers at cryogenic temperatures by ESEEM of spin-polarised D+QA- radical pairs / Dzuba S.A., Gast P., Hoff A.J. // *Chemical Physics Letters* – 1997. – Vol. 268 – № 3–4 – P. 273–279.
29. Bittl R. Pulsed EPR Study of Spin-Coupled Radical Pairs in Photosynthetic Reaction Centers: Measurement of the Distance Between and in Photosystem I and between and in Bacterial Reaction Centers / Bittl R., Zech S.G. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 1997. – Vol. 101 – № 8 – P. 1429–1436.
30. Fursman C.E. Distance determination in spin-correlated radical pairs in photosynthetic reaction centres by electron spin echo envelope modulation / Fursman C.E., Hore P. J. // *Chemical Physics Letters* – 1999. – Vol. 303 – № 5–6 – P. 593–600.
31. Heeger A.J. Semiconducting polymers: The third generation / Heeger A.J. // *Chemical Society Reviews* – 2010. – Vol. 39 – № 7 – P. 2354–2371.
32. Shen X. A study on the correlation between structure and hole transport in semi-crystalline regioregular P3hT / Shen X., Duzhko V. V., Russell T.P. // *Advanced Energy Materials* – 2013. – Vol. 3 – № 2 – P. 263–270.
33. Dou L. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer / Dou L., You J., Yang J., Chen C.-C., He Y., Murase S., Moriarty T., Emery K., Li G., Yang Y. // *Nature Photonics* – 2012. – Vol. 6 – № 3 – P. 180–185.
34. Walker B. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells / Walker B., Kim C., Nguyen T.-Q. // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23 – № 3 – P. 470–482.
35. Mishra A. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology / Mishra A., Bäuerle P. // *Angw.Chem* – 2012. – Vol. 51 – P. 2020–2067.
36. Coughlin J.E. Design and synthesis of molecular donors for solution-processed high-efficiency

organic solar cells / Coughlin J.E., Henson Z.B., Welch G.C., Bazan G.C. // *Accounts of Chemical Research* – 2014. – Vol. 47 – № 1 – P. 257–270.

37. Zhang F. Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells / Zhang F., Zhuo Z., Zhang J., Wang X., Xu X., Wang Z., Xin Y., Wang J., Wang J., Tang W., Xu Z., Wang Y. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2012. – Vol. 97 – P. 71–77.

38. Sauvé G. Beyond Fullerenes: Designing Alternative Molecular Electron Acceptors for Solution-Processable Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics / Sauvé G., Fernando R. // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2015. – Vol. 6 – № 18 – P. 3770–3780.

39. Kim Y. Development of polymer acceptors for organic photovoltaic cells / Kim Y., Lim E. // *Polymers* – 2014. – Vol. 6 – № 1 – P. 382–407.

40. Chochos C.L. Rational design on n-type organic materials for high performance organic photovoltaics / Chochos C.L., Tagmatarchis N., Gregoriouab V.G. // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3 – P. 7160–7181.

41. Lee K.-H. A high performance green-sensitive organic photodiode comprising a bulk heterojunction of dimethyl-quinacridone and dicyanovinyl terthiophene / Lee K.-H., Leem D.-S., Sul S., Park K.-B., Lim S.-J., Han H., Kim K.-S., Jin Y.W., Lee S., Park S.Y. // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – Vol. 1 – P. 2666–2671.

42. Deibel C. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells / Deibel C., Dyakonov V. // *Reports on Progress in Physics* – 2010. – Vol. 73 – № 9.

43. Tang C.W. Two - layer organic photovoltaic cell / Tang C.W. // *Applied Physics Letters* – 1986. – Vol. 48 – № 2 – P. 183 – 185.

44. Yu G. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions / Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. // *Science* – 1995. – Vol. 270 – № 5243 – P. 1789–1791.

45. Halls J.J.M. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks // *Nature*. – 1995. – Vol. 376. – № 6540. – 498–500c.

46. Krebs F.C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques / Krebs F.C. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2009. – Vol. 93 – № 4 – P. 394–412.

47. Benanti T.L. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology / Benanti T.L., Venkataraman D. // *Photosynthesis Research* – 2006. – Vol. 87 – № 1 – P. 73–81.

48. He X. Formation of Well-Ordered Heterojunctions in Polymer:PCBM Photovoltaic Devices / He X., Gao F., Tu G., Hasko D.G., Hüttner S., Greenham N.C., Steiner U., Friend R.H., Huck W.T.S. // *Advanced Functional Materials* – 2011. – Vol. 21 – № 1 – P. 139–146.

49. Bu L. Growth of Polythiophene/Perylene Tetracarboxydiimide Donor/Acceptor Shish-Kebab Nanostructures by Coupled Crystal Modification / Bu L., Pentzer E., Bokel F.A., Emrick T., Hayward R.C. // *ACS Nano* – 2012. – Vol. 6 – № 12 – P. 10924–10929.
50. Lee J.K. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells / Lee J.K., Ma W.L., Brabec C.J., Yuen J., Moon J.S., Kim J.Y., Lee K., Bazan G.C., Heeger A.J. // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – Vol. 130 – № 11 – P. 3619–3623.
51. Vohra V. Organic solar cells based on nanoporous P3HT obtained from self-assembled P3HT:PS templates / Vohra V., Campoy-Quiles M., Garriga M., Murata H. // *Journal of Materials Chemistry* – 2012. – Vol. 22 – № 37 – P. 20017.
52. Cao W. Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review / Cao W., Li J., Chen H., Xue J. // *Journal of Photonics for Energy* – 2014. – Vol. 4 – № 1 – P. 040990.
53. Greener M.T. Thin-Film Metal Oxides in Organic Semiconductor Devices: their Electronic Structures, Work Functions and Interfaces / Greener M.T., Lu Z.-H. // *NPG Asia Materials* – 2013. – Vol. 5 – P. e33.
54. Cao W. Recent progress in organic photovoltaics: Device architecture and optical design / Cao W., Xue J. // *Energy and Environmental Science* – 2014. – Vol. 7 – № 7 – P. 2123–2144.
55. Hwang I.W. Photoinduced carrier generation in P3HT/PCBM bulk heterojunction materials / Hwang I.W., Moses D., Heeger A.J. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2008. – Vol. 112 – № 11 – P. 4350–4354.
56. Bredas J.-L. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. / Bredas J.-L., Norton J.E., Cornil J., Coropceanu V. // *Accounts of chemical research* – 2009. – Vol. 42 – № 11 – P. 1691–1699.
57. Clarke T.M. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells / Clarke T.M., Durrant J.R. // *Chemical Reviews* – 2010. – Vol. 110 – № 11 – P. 6736–6767.
58. Proctor C.M. Charge carrier recombination in organic solar cells / Proctor C.M., Kuik M., Nguyen T.Q. // *Progress in Polymer Science* – 2013. – Vol. 38 – № 12 – P. 1941–1960.
59. Few S. Models of charge pair generation in organic solar cells / Few S., Frost J.M., Nelson J. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2015. – Vol. 17 – № 4 – P. 2311–2325.
60. Lakhwani G. Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics / Lakhwani G., Rao A., Friend R.H. // *Annual Review of Physical Chemistry* – 2014. – Vol. 65 – № 1 – P. 557–581.
61. Gao F. Charge generation in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells / Gao F., Inganäs O. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2014. – Vol. 16 – № 38 – P. 20291–20304.
62. Ohkita H. Charge carrier formation in polythiophene/fullerene blend films studied by transient absorption spectroscopy / Ohkita H., Cook S., Astuti Y., Duffy W., Tierney S., Zhang W., Heeney M.,

McCulloch I., Nelson J., Bradley D.D.C., Durrant J.R. // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – Vol. 130 – № 10 – P. 3030–3042.

63. Drori T. Below-Gap Excitation of π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Implications for Bulk Organic Heterojunction Solar Cells / Drori T., Sheng C.-X., Ndobé A., Singh S., Holt J., Vardeny Z. V. // *Physical Review Letters* – 2008. – Vol. 101 – № 3 – P. 037401.

64. Grancini G. Hot exciton dissociation in polymer solar cells / Grancini G., Maiuri M., Fazzi D., Petrozza A., Egelhaaf H.-J., Brida D., Cerullo G., Lanzani G. // *Nature Materials* – 2013. – Vol. 12 – № 1 – P. 29–33.

65. Virgili T. Ultrafast Intrachain Photoexcitation of Polymeric Semiconductors / Virgili T., Marinotto D., Manzoni C., Cerullo G., Lanzani G. // *Physical Review Letters* – 2005. – Vol. 94 – № 11 – P. 117402.

66. Pettersson L.A.A. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films / Pettersson L.A.A., Roman L.S., Inganäs O. // *Journal of Applied Physics* – 1999. – Vol. 86 – № 1 – P. 487–496.

67. Grancini G. Reply to “Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation” / Grancini G., Binda M., Criante L., Perissinotto S., Maiuri M., Fazzi D., Petrozza A., Egelhaaf H.-J., Brida D., Cerullo G., Lanzani G. // *Nature Materials* – 2013. – Vol. 12 – № 7 – P. 594–595.

68. Armin A. Measuring internal quantum efficiency to demonstrate hot exciton dissociation / Armin A., Zhang Y., Burn P. L., Meredith P., Pivrikas A. // *Nature Materials* – 2013. – Vol. 12 – № 7 – P. 593–593.

69. Lee J. Charge Transfer State Versus Hot Exciton Dissociation in Polymer–Fullerene Blended Solar Cells / Lee J., Vandewal K., Yost S.R., Bahlke M.E., Goris L., Baldo M.A., Manca J. V., Voorhis T. Van // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – Vol. 132 – № 34 – P. 11878–11880.

70. Hofstad T.G.J. van der Influence of Photon Excess Energy on Charge Carrier Dynamics in a Polymer-Fullerene Solar Cell / Hofstad T.G.J. van der, Nuzzo D. Di, Berg M. van den, Janssen R.A.J., Meskers S.C.J. // *Advanced Energy Materials* – 2012. – Vol. 2 – № 9 – P. 1095–1099.

71. Holdcroft S. A photochemical study of poly (3-hexylthiophene) / Holdcroft S. // *Macromolecules* – 1991. – Vol. 24 – № 17 – P. 4834–4838.

72. Niklas J. Highly-efficient charge separation and polaron delocalization in polymer-fullerene bulk-heterojunctions: A comparative multi-frequency EPR and DFT study / Niklas J., Mardis K.L., Banks B.P., Grooms G.M., Sperlich A., Dyakonov V., Beaupré S., Leclerc M., Xu T., Yu L., Poluektov O.G. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2013. – Vol. 15 – № 24 – P. 9562–9574.

73. Miura T. Time-Resolved EPR Study of Electron–Hole Dissociations Influenced by Alkyl Side Chains at the Photovoltaic Polyalkylthiophene:PCBM Interface / Miura T., Aikawa M., Kobori Y. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2014. – Vol. 5 – № 1 – P. 30–35.
74. Bernardo B. Delocalization and dielectric screening of charge transfer states in organic photovoltaic cells / Bernardo B., Cheyns D., Verreet B., Schaller R.D., Rand B.P. , Giebink N.C. // *Nature Communications* – 2014. – Vol. 5 – P. 1–7.
75. Savoie B.M. Unequal partnership: Asymmetric roles of polymeric donor and fullerene acceptor in generating free charge / Savoie B.M., Rao A., Bakulin A.A., Gelinas S., Movaghar B., Friend R.H., Marks T.J., Ratner M.A. // *Journal of the American Chemical Society* – 2014. – Vol. 136 – № 7 – P. 2876–2884.
76. McMahon D.P. Why Holes and Electrons Separate So Well in Polymer/Fullerene Photovoltaic Cells / McMahon D.P. , Cheung D.L., Troisi A. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2011. – Vol. 2 – № 21 – P. 2737–2741.
77. Liu T. Structural variability and dynamics of the P3HT/PCBM interface and its effects on the electronic structure and the charge-transfer rates in solar cells / Liu T., Cheung D.L., Troisi A. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2011. – Vol. 13 – № 48 – P. 21461.
78. Yost S.R. Electrostatic Effects at Organic Semiconductor Interfaces: A Mechanism for “Cold” Exciton Breakup / Yost S.R., Voorhis T. Van // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – Vol. 117 – № 11 – P. 5617–5625.
79. Arkhipov V.I. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? / Arkhipov V.I., Heremans P. , Bäessler H. // *Applied Physics Letters* – 2003. – Vol. 82 – № 25 – P. 4605–4607.
80. Kniepert J. Photogeneration and Recombination in P3HT : PCBM Solar Cells Probed by Time Delayed Collection Field Experiments / Kniepert J., Schubert M., Blakesley J., Neher D. // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2011. – P. 700–705.
81. Albrecht S. On the Field Dependence of Free Charge Carrier Generation and Recombination in Blends of PCPDTBT/PC 70 BM: Influence of Solvent Additives / Albrecht S., Schindler W., Kurpiers J., Kniepert J., Blakesley J.C., Dumsch I., Allard S., Fostiropoulos K., Scherf U., Neher D. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2012. – Vol. 3 – № 5 – P. 640–645.
82. Dibb G.F.A. Limits on the Fill Factor in Organic Photovoltaics: Distinguishing Nongeminate and Geminate Recombination Mechanisms / Dibb G.F.A., Jamieson F.C., Maurano A., Nelson J., Durrant J.R. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2013. – Vol. 4 – № 5 – P. 803–808.
83. Caruso D. Long-range exciton dissociation in organic solar cells / Caruso D., Troisi A. – 2012. – Vol. 109 – № 34 – P. 13498–13502.

84. Behrends J. Direct detection of photoinduced charge transfer complexes in polymer fullerene blends / Behrends J., Sperlich A., Schnegg A., Biskup T., Teutloff C., Lips K., Dyakonov V., Bittl R. // *Phys. Rev. B* – 2012. – Vol. 85 – P. 125206.
85. Kobori Y. Initial Molecular Photocurrent: Nanostructure and Motion of Weakly Bound Charge-Separated State in Organic Photovoltaic Interface / Kobori Y., Noji R., Tsuganezawa S. // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – Vol. 117 – P. 1589–1599.
86. Franco L. Time-resolved EPR of photoinduced excited states in a semiconducting polymer/PCBM blend / Franco L., Toffoletti A., Ruzzi M., Montanari L., Carati C., Bonoldi L., Po' R. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – Vol. 117 – № 4 – P. 1554–1560.
87. Kraffert F. Spin-correlated doublet pairs as intermediate states in charge separation processes / Kraffert F., Behrends J. // *Molecular Physics* – 2017. – Vol. 115 – № 19 – P. 2373–2386.
88. Niklas J. Photoinduced Dynamics of Charge Separation: From Photosynthesis to Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions / Niklas J., Beaupré S., Leclerc M., Xu T., Yu L., Sperlich A., Dyakonov V., Poluektov O.G. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2015. – Vol. 119 – № 24 – P. 7407–7416.
89. Uvarov M.N. Electron Spin Echo of Photoinduced Spin-Correlated Polaron Pairs in P3HT:PCBM Composite / Uvarov M.N., Kulik L. V. // *Applied Magnetic Resonance* – 2013. – Vol. 44 – № 1–2 – P. 97–106.
90. Uvarov M.N. Electron Spin Echo of Photoinduced Spin-Correlated Polaron Pairs in P3HT:PCBM Composite / Uvarov M.N., Kulik L. V. // *Applied Magnetic Resonance* – 2012. – Vol. 44 – P. 97–106.
91. Barker A.J. Distance distributions of photogenerated charge pairs in organic photovoltaic cells / Barker A.J., Chen K., Hodgkiss J.M., Barker A.J., Chen K., Hodgkiss J.M. – 2014. – P. 1–16.
92. Дзюба Р. А. Основы магнитного резонанса: Учеб. пособие. / Р. А. Дзюба – Новосибирск, 2010.
93. Carmieli R. Direct measurement of photoinduced charge separation distances in donor-acceptor systems for artificial photosynthesis using OOP-ESEEM / Carmieli R., Mi Q., Ricks A.B., Giacobbe E.M., Mickley S.M., Wasielewski M.R. // *Journal of the American Chemical Society* – 2009. – Vol. 131 – № 24 – P. 8372–8373.
94. Colvin M.T. Electron Spin Polarization Transfer from Photogenerated Spin-Correlated Radical Pairs to a Stable Radical Observer / Colvin M.T., Carmieli R., Miura T., Richert S., Gardner D.M., Smeigh L., Dyar S.M., Conron S.M., Ratner M.A., Wasielewski M.R. – 2013. – Vol. 117 – P. 5314–5325.

95. Timmel C.R. Spin-correlated radical pairs: Microwave pulse effects on lifetimes, electron spin echo envelope modulations, and optimum conditions for detection by electron spin echo spectroscopy / Timmel C.R., Fursman C.E., Hoff A.J., Hore P. J. // *Chemical Physics* – 1998. – Vol. 226 – № 3 – P. 271–283.
96. Hoff A.J. The nuts and bolts of distance determination and zero- and double-quantum coherence in photoinduced radical pairs / Hoff A.J., Gast P., Dzuba S.A., Timmel C.R., Fursman C.E., Hore C P. J. // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 1998. – Vol. 54 – № 14 – P. 2283–2293.
97. Hore P. J. Electron paramagnetic resonance of spin-correlated radical pairs in photosynthetic reactions / Hore P. J., Hunter D.A., McKie C.D., Hoff A.J. // *Chemical Physics Letters* – 1987. – Vol. 137 – № 6 – P. 495–500.
98. Timmel C.R. Flip-angle effects in Fourier-transform EPR spectra of spin-correlated radical pairs / Timmel C.R., Hore P. J. // *Chemical Physics Letters* – 1994. – Vol. 226 – № 1–2 – P. 144–150.
99. Hore P. J. Research note: Transfer of spin correlation between radical pairs in the initial steps of photosynthetic energy conversion / Hore P. J. // *Molecular Physics* – 1996. – Vol. 89 – № 4 – P. 1195–1202.
100. Popov A.A. Time-domain shape of electron spin echo signal of spin-correlated radical pairs in polymer / fullerene blends / Popov A.A., Lukina E.A., Rapatskiy L., Kulik L. V // *Journal of Magnetic Resonance* – 2017. – Vol. 276 – P. 86–94.
101. Hore P. J. Analysis of anisotropic electron spin polarization in the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum*: Evidence that the sign of the exchange interaction in the primary radical pair is positive / Hore P. J., Riley D.J., Semlyen J.J., Zwanenburg G., Hoff A.J. // *Biochim. Biophys. Acta* – 1993. – Vol. 1141 – P. 221–230.
102. Schweiger A. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance / A. Schweiger, G. Jeschke – New York, USA: Oxford University Press, 2005.
103. Carati C. Density of trap states in organic photovoltaic materials from LESR studies of carrier recombination kinetics / Carati C., Bonoldi L., Po R. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2011. – Vol. 84 – № 24 – P. 1–8.
104. Салихов К.М. Электронное спиновое эхо и его применение / К. М. Салихов, А. Г. Семёнов, Ю. Д. Цветков – Новосибирск: Наука, 1976.
105. Юданов В.Ф. Модуляционные эффекты в электронном спиновом эхе бирадикальных систем / Юданов В.Ф., Салихов К.М., Жидомиров Г.М., Цветков Ю.Д. // *Теоретическая и экспериментальная химия* – 1969. – Vol. 5 – P. 663–668.
106. Deibel C. Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends / Deibel C.,

- Strobel T., Dyakonov V. // *Physical Review Letters* – 2009. – Vol. 103 – № 3 – P. 1–4.
107. Wienk M.M. Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells / Wienk M.M., Kroon J.M., Verhees W.J.H., Knol J., Hummelen J.C., Hal P. A. van, Janssen R.A.J. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2003. – Vol. 42 – № 29 – P. 3371–3375.
108. Kim J.Y. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing / Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.Q., Dante M., Heeger A.J. // *Science* – 2007. – Vol. 317 – № 5835 – P. 222–225.
109. Poluektov O.G. Spin signatures of photogenerated radical anions in polymer-[70]fullerene bulk heterojunctions: High frequency pulsed EPR spectroscopy / Poluektov O.G., Filippone S., Martín N., Sperlich A., Deibel C., Dyakonov V. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2010. – Vol. 114 – № 45 – P. 14426–14429.
110. Lukina E.A. Charge Recombination in P3HT/PC 70 BM Composite Studied by Light-Induced EPR / Lukina E.A., Uvarov M.N., Kulik L. V // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – Vol. 118 – № 32 – P. 18307–18314.
111. Mardis K.L. Electronic Structure of Fullerene Acceptors in Organic Bulk-Heterojunctions: A Combined EPR and DFT Study / Mardis K.L., Webb J.N., Holloway T., Niklas J., Poluektov O.G. // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2015. – Vol. 6 – № 23 – P. 4730–4735.
112. Dzuba S.A. ESEEM study of spin-spin interactions in spin-polarised P+QA-pairs in the photosynthetic purple bacterium *Rhodobacter sphaeroides* R26 / Dzuba S.A., Gast P. , Hoff A.J. // *Chemical Physics Letters* – 1995. – Vol. 236 – № 6 – P. 595–602.
113. Hasbaroni K. Singlet photochemistry in model photosynthesis: identification of charge separated intermediates by Fourier transform and CW-EPR spectroscopies / Hasbaroni K., Levanon H., Tang J., Bowman M.K., Norris J.R., Gust D., Moore T.A., Moore A.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112 – P. 6477–6481.
114. Gorelik V.R. Microwave-Induced Quantum Beats in Micellized Radical Pairs under Spin-Locking Conditions / Gorelik V.R., Maeda K., Yashiro H., Murai H. // *J. Phys. Chem. A* – 2001. – Vol. 105 – P. 8011–8017.
115. Kobori Y. Overcoming coulombic traps: Geometry and electronic characterizations of light-induced separated spins at the bulk heterojunction interface / Kobori Y., Miura T. // *Journal of Physical Chemistry Letters* – 2015. – Vol. 6 – № 1 – P. 113–123.
116. Osintsev A. Spin dynamics in strongly coupled spin-correlated radical pairs: Stochastic modulation of the exchange interaction and ST–1 mixing in different magnetic fields / Osintsev A., Popov A., Fuhs M., Möbius K. // *Applied Magnetic Resonance* – 2001. – Vol. 20 – № 1–2 – P. 111–135.

117. Corvaja C. Transient EPR emission spectra of a free radical trapped in a single crystal of chloranil / Corvaja C., Franco L., Pasimeni L., Toffoletti A., Montanari L. // *Chemical Physics Letters* – 1993. – Vol. 210 – № 4–6 – P. 355–361.
118. Neese F. The ORCA program system / Neese F. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* – 2012. – Vol. 2 – № 1 – P. 73–78.
119. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / Perdew J.P. // *Physical Review B* – 1986. – Vol. 33 – № 12 – P. 8822–8824.
120. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / Becke A.D. // *Physical Review A* – 1988. – Vol. 38 – № 6 – P. 3098–3100.
121. Schäfer A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr / Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. // *The Journal of Chemical Physics* – 1992. – Vol. 97 – № 4 – P. 2571–2577.
122. Schäfer A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr / Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // *The Journal of Chemical Physics* – 1994. – Vol. 100 – № 8 – P. 5829–5835.
123. Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / Weigend F., Ahlrichs R. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2005. – Vol. 7 – № 18 – P. 3297.
124. Grimme S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *The Journal of Chemical Physics* – 2010. – Vol. 132 – № 15 – P. 154104.
125. Grimme S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *Journal of Computational Chemistry* – 2011. – Vol. 32 – № 7 – P. 1456–1465.
126. Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix / Neese F. // *Journal of Computational Chemistry* – 2003. – Vol. 24 – № 14 – P. 1740–1747.
127. Valentin M. Di Photoinduced Long-Lived Charge Separation in a Tetrathiafulvalene–Porphyrin–Fullerene Triad Detected by Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance / Valentin M. Di, Bisol A., Agostini G., Liddell P. A., Kodis G., Moore A.L., Moore T.A., Gust D., Carbonera D. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – Vol. 109 – № 30 – P. 14401–14409.
128. Gélinas S. Ultrafast long-range charge separation in organic semiconductor photovoltaic diodes / Gélinas S., Rao A., Kumar A., Smith S.L., Chin A.W., Clark J., Poll T.S. Van Der, Bazan G.C., Friend R.H. // *Science* – 2014. – Vol. 343 – № 6170 – P. 512–516.

129. Dzuba, S.A., Bosch, M. K. Hoff A.J. Electron spin echo detection of quantum beats and double-quantum coherence in spin-correlated radical pairs of protonated photosynthetic reaction centers / Dzuba, S.A., Bosch, M. K. Hoff A.J. // *Chemical Physics Letters* – 1996. – Vol. 248 – P. 427–433.
130. Pasimeni L. Evidence of high charge mobility in photoirradiated polythiophene– fullerene composites / Pasimeni L., Franco L., Ruzzi M., Mucci A., Schenetti L., Luo C., Guldi D.M., Prato M. – 2001. – P. 981–983.
131. Fukuju T. Singlet-Born SCRIP Observed in the Photolysis of Tetraphenylhydrazine in an SDS Micelle: Time Dependence of the Population of the Spin States / Fukuju T., Yashiro H., Maeda K., Murai H., Azumi T. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 1997. – Vol. 101 – P. 7783–7786.
132. Borovykh I.V. No T-Selective excitation in pulsed EPR of spin-correlated radical pairs: electron–electron interactions, zero-, single-, and double-quantum relaxation and spectral diffusion / Borovykh I.V., Kulik L.V., Dzuba S.A., Hoff A.J. // *Chemical Physics Letters* – 2001. – Vol. 338 – P. 173–179.
133. Reijerse E. A tunable general purpose Q-band resonator for CW and pulse EPR/ENDOR experiments with large sample access and optical excitation / Reijerse E., Lendzian F., Isaacson R., Lubitz W. // *J. Magn. Reson.* – 2012. – Vol. 214 – P. 237–243.
134. Kulik L.V. Selective excitation in pulsed EPR of a spin-correlated triplet-radical pair / Kulik L.V., Borovykh I.V., Gast P., Dzuba S.A. // *J. Magn. Res.* – 2003. – Vol. 162 – P. 423–428.
135. Konov K.B. Selective Hole-Burning in RIDME Experiment: Dead-Time Free Measurement of Dipolar Modulation / Konov K.B., Knyazev A.A., Galyametdinov Y.G., Isaev N.P., Kulik L. V. // *Applied Magnetic Resonance* – 2013. – Vol. 44 – P. 949–966.
136. Hodgkiss J.M. Exciton-charge annihilation in organic semiconductor films / Hodgkiss J.M., Albert-Seifried S., Rao A., Barker A.J., Campbell A.R., Marsh R.A., Friend R.H. // *Advanced Functional Materials* – 2012. – Vol. 22 – № 8 – P. 1567–1577.
137. Reenen S. Van Photoluminescence quenching in films of conjugated polymers by electrochemical doping / Reenen S. Van, Vitorino M. V., Meskers S.C.J., Janssen R.A.J., Kemerink M. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2014. – Vol. 89 – № 20 – P. 1–10.
138. Dzuba S.A. Control of radical pair lifetimes by microwave irradiation. Application to photosynthetic reaction centres / Dzuba S.A., Proskuryakov I.I., Hulsebosch R.J., Bosch M.K., Gast P., Hoff A.J. // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 253 – P. Chem. Phys. Lett.
139. Gulla A.F. Orientation Dependence of Electric Field Effects on the g Factor of Nitroxides Measured by 220 GHz EPR / Gulla A.F., Budil D.E. // *J. Phys. Chem. B* – 2001. – Vol. 105 – P. 8056–8063.
140. Tao J. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient

- Approximation Designed for Molecules and Solids / Tao J., Perdew J.P, Staroverov V.N., Scuseria G.E. // *Physical Review Letters* – 2003. – Vol. 91 – № 14 – P. 146401.
141. Staroverov V.N. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes / Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // *The Journal of Chemical Physics* – 2003. – Vol. 119 – № 23 – P. 12129–12137.
142. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn / Weigend F. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2006. – Vol. 8 – № 9 – P. 1057.
143. Neese F. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations / Neese F. // *The Journal of Chemical Physics* – 2005. – Vol. 122 – № 3 – P. 034107.
144. Miura T. Geometries, Electronic Couplings, and Hole Dissociation Dynamics of Photoinduced Electron-Hole Pairs in Polyhexylthiophene-Fullerene Dyads Rigidly Linked by Oligophenylenes / Miura T., Tao R., Shibata S., Umeyama T., Tachikawa T., Imahori H., Kobori Y. // *Journal of the American Chemical Society* – 2016. – Vol. 138 – № 18 – P. 5879–5885.
145. Lukina E.A. Photochemistry of P3HT and PC 60 BM in toluene solution : Evidence of T – T energy transfer / Lukina E.A., Pozdnyakov I.P. , Mereshchenko A.S., Uvarov M.N., Kulik L. V // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* – 2015. – Vol. 311 – P. 193–198.
146. Veldman D. The Energy of Charge - Transfer States in Electron Donor - Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells / Veldman D., Meskers S.C.J., Janssen R.A.J. // *Adv. Func. Mat.* - 2009. - Vol. 19 - P. 1939 - 1948.
147. Kobori Y. Time-Resolved EPR Characterization of a Folded Conformation of Photoinduced Charge-Separated State in Porphyrin-Fullerene Dyad Bridged by Diphenyldisilane / Kobori Y., Shibano Y., Endo T., Tsuji H., Murai H., Tamao K. // *JACS* – 2009. – Vol. 131 – P. 1624 – 1625.
148. Mauer R. The Impact of Polymer Regioregularity on Charge Transport and Efficiency of P3HT:PCBM Photovoltaic Devices / Mauer R., Kastler M., Laquai F. // *Adv. Func. Mat.* – 2010. – Vol. 20 – P. 2085 – 2092.
149. Guo J. Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly (3-hexylthiophene)/ Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies / Guo J., Ohkita H., Benten H., Ito S. // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – Vol. 132 – № 6 – P. 6154–6164.
150. Scott A.M. Comparing Spin - Selective Charge Transport through Donor - Bridge - Acceptor Molecules with Different Oligomeric Aromatic Bridges / Scott A.M., Ricks A.B., Colvin M.T., Wasielewski M.R. // *Angew. Chem. Int. Ed* - 2010. - Vol. 49 - P. 2904 - 2908.