

## „Размерный“ эффект, обусловленный матричной изоляцией люминесцирующих композитов полифенилхинолинов

© Е.Л. Александрова\*, Т.Н. Некрасова+, Р.Ю. Смыслов+, Н.В. Матюшина+,  
Л.А. Мягкова+, В.М. Светличный+

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

+ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valsvet@hq.macro.ru

(Получена 16 сентября 2015 г. Принята к печати 30 сентября 2015 г.)

Для фениламинсодержащих 2,6-полифенилхинолинов с карбазол- и индолокарбазолдиильными фрагментами подтвержден в полиметилметакрилате обнаруженный ранее в различных матрицах размерный эффект для 2,6-полифенилхинолина, содержащего кислородные мостиковые и карбазолдиильные группы. Эффект наблюдают по зависимости параметров люминесценции (ее интенсивности и положения максимума) от толщины пленки и концентрации поли-4-фенилхинолина в матрице. Показано, что интенсивность люминесценции снижается по мере уменьшения толщины пленки менее 50 мкм и при расстояниях между молекулами композита  $\langle D \rangle$  менее 9 нм, причем положение максимума смещается в коротковолновую область. Интенсивность люминесценции в зависимости от  $\langle D \rangle$  имеет ярко выраженный максимум в диапазоне 6–9 нм.

### 1. Введение

Полифенилхинолины (ПФХ) — мультифункциональные амбиполярные (способные к биполярному транспорту заряда) материалы, могут содержать различные гетероариленовые (Ar) фрагменты и вследствие этого обладать высокой подвижностью носителей заряда и эффективной люминесценцией в видимой области спектра [1,2]. Ранее показано, что введение ПФХ в полимерные матрицы приводит к увеличению люминесценции композитов по сравнению с индивидуальными полимерами [3,4]. Этот факт несомненно представляет интерес для оптоэлектронных устройств — в производстве органических фоторезисторов, полевых транзисторов, устройств преобразования энергии (фотонной в электронную), материалов для электролюминесценции [5]. Необходимым условием для работы таких устройств является перенос энергии электронного возбуждения (ЭЭВ) фотовозбуждаемыми группами полимера в композите. В связи с этим встает задача определения путей переноса энергии в ПФХ. Эффективный подход для решения поставленной задачи — внедрить в незначительных количествах люминесцирующие макромолекулы в инертные либо фотоактивные полимерные матрицы (метод матричной „изоляции“). При этом можно варьировать концентрацию ПФХ, толщину получаемой пленки либо покрытия. В результате получают информацию о размерном эффекте (РЭ) — влиянии расстояния между фотовозбуждаемыми группами полимера на перенос энергии в материале. Эта информация позволяет раскрыть механизмы внутри- и межмакромолекулярных взаимодействий меж-

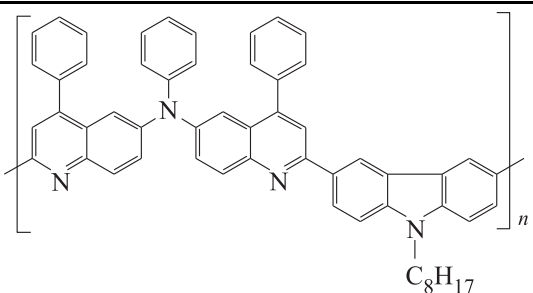
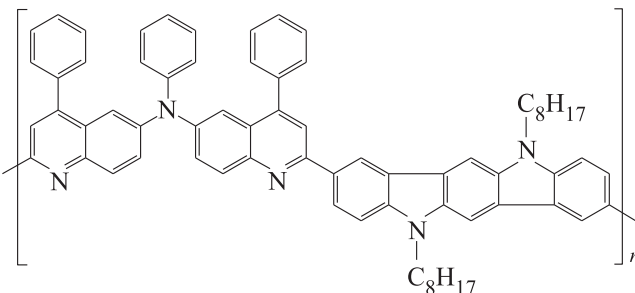
ду структурными элементами исследуемого полимера, что несомненно важно при создании устройств оптоэлектроники.

Ранее было показано [3], что подобный РЭ проявляется в возрастании интенсивности фотолюминесценции ПФХ за счет диспергирования (введения) полимера как в фотоинертную — полиметилметакрилат (ПММА), так и в фотоактивную — поливинилкарбазол (ПВК) — матрицы, при этом наибольший эффект достигается для ПММА. Исследовали ПФХ, содержащий в бис-ФХ-фрагменте кислородную мостиковую группу, а в качестве Ar-группировки карбазолдиильную (К) [3]. Варьирование природы матрицы и концентрации полимера в ней сказывается на люминесцентных характеристиках получаемой композиции, что важно для направленной модификации и контроля фотофизических и люминесцентных свойств формируемых материалов.

В настоящей работе исследованы фотофизические свойства (интенсивность и длительность фотолюминесценции, эксимерообразование, миграция ЭЭВ) полимеров и сополимеров, близких по структуре к упомянутому выше ПФХ [3], диспергированных в ПММА, при варьировании толщины пленок и концентрации полимера в них. Синтезированные сополимеры содержат К- и ИК-фрагменты с ФА-развязкой между звеньями бис-ФХ. Использование матрицы ПММА позволяет достичь наибольшей эффективности свечения.

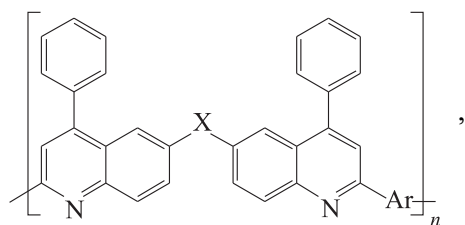
Полученные результаты дают возможность оценить роль РЭ в системе, а также дать рекомендации по выбору матриц, в которых расширяется область фотолюминесценции и усиливается ее интенсивность.

Структурные единицы исследуемых полифенилхинолинов

№ п/п	(Со)полимер	Структурная формула мономерного звена	$M_w$ , кДа
1	ПФХ(ФА-К <sub>8</sub> )		5.7
2	ПФХ(ФА-ИК <sub>8</sub> )		48
3	ПФХ[ФА-(К <sub>8</sub> -ИК <sub>8</sub> )]	50% ФХ(ФА-К <sub>8</sub> ) + 50% ФХ(ФА-ИК <sub>8</sub> )	48

## 2. Объекты и методы исследования

Синтез ПФХ общей формулы:



где X — кислородная или ФА-развязки, а Ar — гетероариленовый фрагмент карбазола или индолокарбазола, проводили по реакции Фридлендера [6]. В настоящей работе получены (см. таблицу) сополимеры фенилхинолина с ФА-группировкой и Ar-фрагментами К<sub>8</sub> и ИК<sub>8</sub> состава 50:50 мол% — ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)]. Молекулярные массы исследованных ПФХ приведены в таблице.

### 2.1. Приготовление композитов

Композитные пленки ПФХ в матрице (ПММА с молекулярной массой 10<sup>5</sup> Да) готовили методом полива раствора полимера в хлороформе на стеклянную подложку. Растворы готовили либо с варьруемым в них содержанием ПФХ, держа постоянной концентрацию ПММА, чтобы получить композиты с одной и той же толщиной пленки  $d$ , либо при постоянном соотношении [полимер]:[матрица], изменяя содержание ПММА

в растворе, чтобы варьировать толщину пленки  $d$  при одинаковой концентрации полимера  $c_{pol}$  в матрице, либо с постоянной концентрацией ПФХ, варьируя в них содержание „матричного“ полимера, чтобы окончательная концентрация ПФХ ( $c_{pol}$ ) в пленке уменьшалась при увеличении ее толщины  $d$ . Приготовленный раствор выливали на стеклянную подложку в кольцо площадью 4 см<sup>2</sup> и сушили при 60°C до постоянного веса.

В полученных вышеописанными способами композитах массовую концентрацию ПФХ варьировали от 0.2 до 3.8 мас%, что соответствовало мольной концентрации полимера  $c_{pol}$  (в молях мономерных звеньев) в блоке 2–40 ммоль/см<sup>3</sup>. Толщину пленки  $d$  исследованных композитов изменяли от 13 до 500 мкм.

Среднее расстояние  $\langle D \rangle$  между хромофорами макромолекул ПФХ в композитах оценивали исходя из величины  $c_{pol}$  в пленке согласно выражению:

$$\langle D \rangle = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{c_{pol} N_A}},$$

где  $N_A$  — число Авогадро, равное  $6.022 \cdot 10^{23}$ . Параметр  $\langle D \rangle$  варьировали в композите за счет изменения концентрации ПФХ  $c_{pol}$  в указанных выше пределах. При этом толщина  $d$  композита либо была постоянной 125 мкм, либо изменялась от 12.5 до 500 мкм. В результате средний размер  $\langle D \rangle$  изменялся в диапазоне 40–120 Å. В пленке индивидуального полимера молярная концентрация мономерных звеньев  $c_{pol} \cong 1.25$  ммоль/см<sup>3</sup>. В этом случае имеем предельно близкое расположение

бис-ФХ-хромофоров, принадлежащих разным макромолекулам, на расстоянии 10–15 Å.

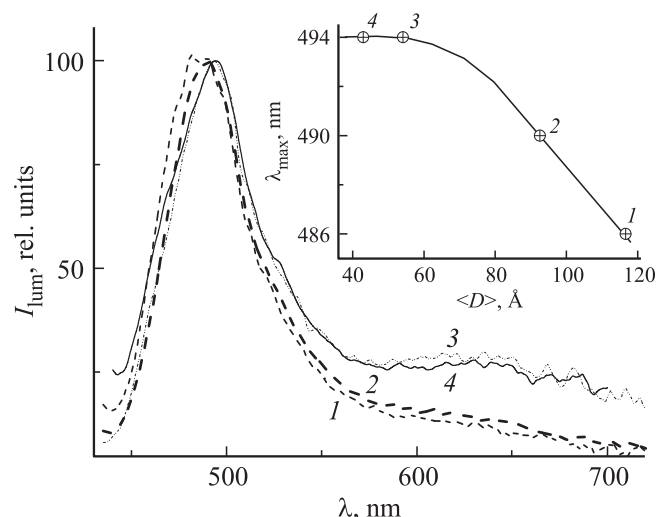
## 2.2. Методы исследования

Спектры люминесценции растворов и пленок записывали на люминесцентном спектрофотометре LS-100 фирмы РТИ (Канада) в интервале длин волн 380–700 нм при длинах волн возбуждения, варьируемых в диапазоне  $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{--}425$  нм. Спектральная ширина щелей на входе и выходе монохроматоров была 4 нм. Длительность люминесценции ПФХ в композите ( $\tau_{fl}$ ) измеряли при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 357$  нм в максимуме полосы испускания в диапазоне 490–494 нм.

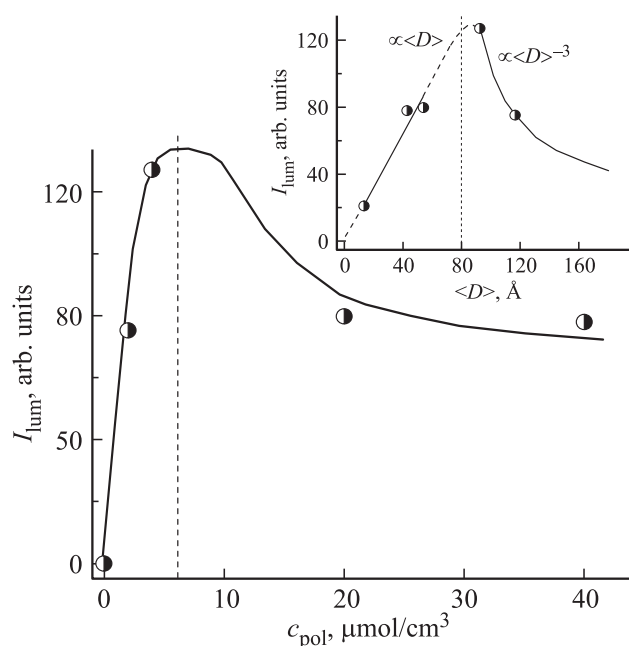
## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены нормированные спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА при постоянной толщине пленки  $d = 125$  мкм и варьировании концентрации сополимера  $c_{\text{pol}}$  от 2 до 40 мкмоль/см<sup>3</sup>. При уменьшении концентрации меняется форма спектра — исчезает длинноволновая полоса в области 600–700 нм и происходит незначительное смещение максимума полосы люминесценции в коротковолновую область (см. вставку на рис. 1).

Зависимость  $I_{\text{lum}}$  в максимуме полосы люминесценции от средних расстояний между звеньями ПФХ в композите приведена на рис. 2 (на врезке). В работе [7] показано, что в процессах передачи энергии обменные взаимодействия происходят при concentra-

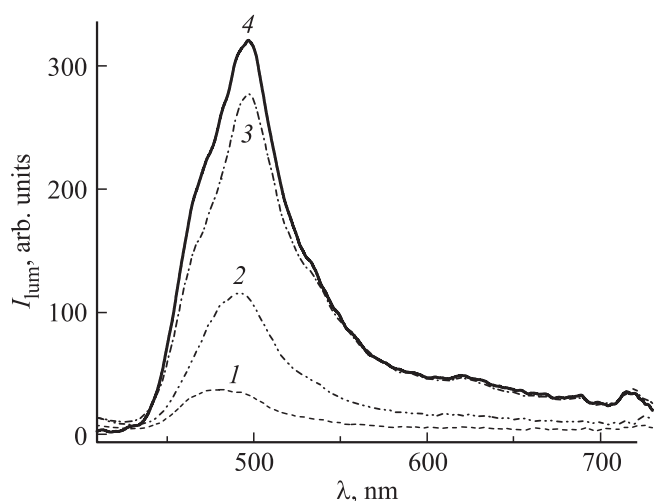


**Рис. 1.** Нормированные при 500 нм спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА при варьировании концентрации  $c_{\text{pol}}$ : 2 (1), 4 (2), 20 (3), 40 мкмоль/см<sup>3</sup> (4). Толщина пленки  $d = 125$  мкм. Возбуждение  $\lambda_{\text{exc}} = 425$  нм. На вставке — зависимость длины волны  $\lambda_{\text{max}}$  для максимума полосы  $I_{\text{lum}}$  в спектре люминесценции от среднего расстояния  $\langle D \rangle$  между хромофорами в композите.

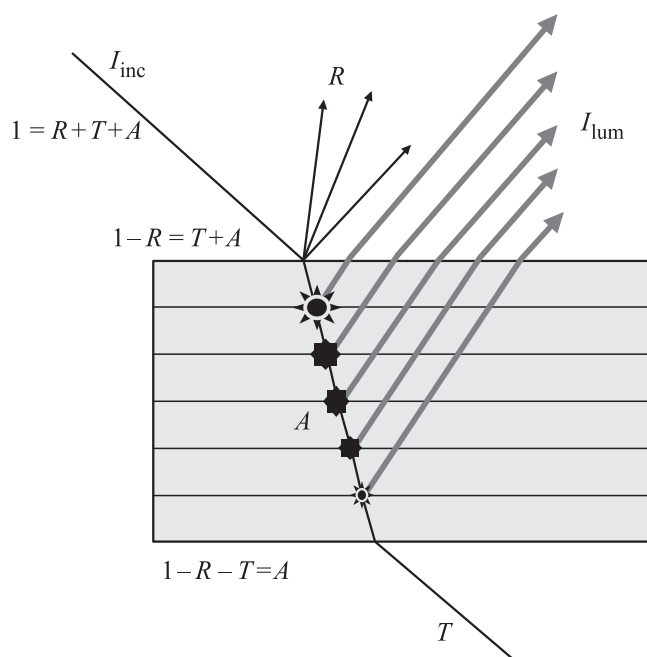


**Рис. 2.** Зависимость интенсивности люминесценции  $I_{\text{lum}}$  при 500 нм для ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] от  $c_{\text{pol}}$  в матрице ПММА. Толщина пленки  $d = 125$  мкм. Возбуждение  $\lambda_{\text{exc}} = 425$  нм. На вставке — зависимость величины  $I_{\text{lum}}$  при 500 нм от среднего расстояния  $\langle D \rangle$  между хромофорами ПФХ в композите.

ции акцепторных групп  $\sim 3.2$  мкмоль/см<sup>3</sup>, а резонансное взаимодействие — при  $\sim 2\text{--}20$  мкмоль/см<sup>3</sup>. Наблюдаемые зависимости интенсивности и формы спектра от концентрации (рис. 1 и 2) свидетельствуют о том, что с уменьшением средних расстояний между макромолекулами в фотофизических процессах существенную роль играет формирование межмолекулярных эксимеров и увеличивается эффективность процессов переноса ЭЭВ. Это приводит к появлению полосы в области 600–700 нм, что наблюдается для пленок (рис. 1, ср. кривые 1, 2 с кривыми 3, 4) и обеспечивает расширение области люминесценции, но при этом уменьшается  $I_{\text{lum}}$ . Процесс переноса ЭЭВ определяется, с одной стороны, тривиальным излучательным процессом, обусловленным тем, что свет, поглощенный „первичным“ акцептором фотонов, далее им испускается и перепоглощается следующим акцептором, находящимся на расстояниях, больших 100 Å. С другой стороны, процесс переноса ЭЭВ включает в себя безызлучательные процессы, обуславливающие и миграцию энергии, за счет резонансного механизма кулоновского дальнего действия с границей взаимодействия до 10–15 Å [7]. Таким образом, следует принять во внимание, что при концентрации 40 мкмоль/см<sup>3</sup> возможно эффективное концентрационное тушение Д–А-комплексов в композите.



**Рис. 3.** Спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА при варьировании толщины  $d$  пленки: 12,5 (1), 31,3 (2), 62,5 (3), 125 мкм (4). Концентрация ПФХ  $c_{\text{pol}} = 40$  мкмоль/см<sup>3</sup>. Возбуждение  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  нм.

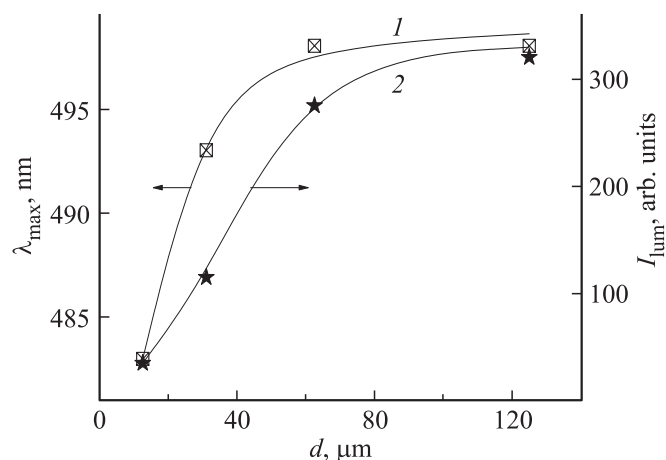


**Рис. 4.** Ход лучей при возбуждении композита ПФХ в полимерной матрице.

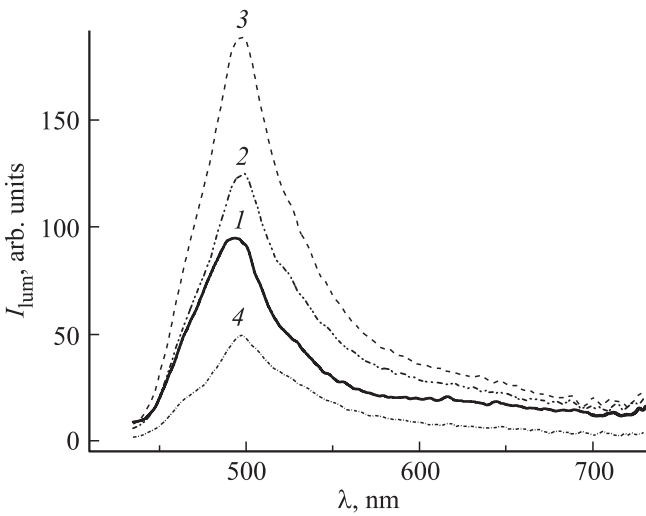
На рис. 3 представлены спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА при варьировании толщины пленки  $d$  от 12,5 до 125 мкм и постоянной концентрации ПФХ, равной 40 мкмоль/см<sup>3</sup>. В этом случае среднее расстояние между хромофорами  $\langle D \rangle$  оставалось постоянной величиной, равной 43 Å. Используя эти спектры, были проанализированы положение максимума ( $\lambda_{\text{max}}$ ) и интенсивность  $I_{\text{lum}}$  при  $\lambda_{\text{max}}$  в полосе люминесценции сополимера в композите в зависимости от толщины пленки  $d$  (рис. 4). Анализ данных показал, что

при увеличении толщины пленки  $d$  от 12,5 до 125 мкм интенсивность люминесценции  $I_{\text{lum}}$  возрастает и ее изменение коррелирует со смещением максимума полосы люминесценции  $\lambda_{\text{max}}$  в области 450–550 нм. Рост интенсивности сопровождается длинноволновым сдвигом. Для тонких пленок увеличение  $I_{\text{lum}}$  пропорционально длине оптического пути  $\delta l$  (рис. 3 и 4), затем последующее замедление роста  $I_{\text{lum}}$  может быть обусловлено, во-первых, эффектом внутреннего фильтра, который состоит в том, что при фронтальном облучении пленки композита интенсивность возбуждающего света на поверхности выше, чем в глубине, из-за частичного поглощения света полимером (см. рис. 4); во-вторых, концентрационным тушением, обусловленным образованием межмолекулярных эксимеров и миграцией ЭЭВ от поглотившего свет хромофора до эксимерной „ловушки“ на расстояниях до 100 Å. На такой механизм уменьшения  $I_{\text{lum}}$  указывает смещение максимума полосы люминесценции (рис. 5, кривая 1) и появление новой (слабой) полосы в области 600–700 нм (рис. 1).

На рис. 6 приведены спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА при варьировании концентрации полимера в композите от 10 до 40 мкмоль/см<sup>3</sup> при одновременном уменьшении толщины пленки от 500 до 125 мкм и соответственно средних расстояний величины  $\langle D \rangle$  от 70 до 40 Å. Изменение  $I_{\text{lum}}$  в спектрах, представленных на рис. 6, свидетельствует о том, что при постоянстве параметра  $c_{\text{pol}}\delta l$  величина  $I_{\text{lum}}$  не остается постоянной. Максимальное значение  $I_{\text{lum}}$  наблюдается при толщине пленки 250 мкм и концентрации полимера 20 мкмоль/см<sup>3</sup>. Отсюда следует, что для получения максимальной  $I_{\text{lum}}$  следует учитывать не только процессы переноса ЭЭВ в матрице, но и тот факт, что при фронтальном облучении пленки композита интенсивность возбуждающего света на поверхности выше, чем в глубине, из-за частичного поглощения света полимером (см. рис. 4).



**Рис. 5.** Зависимость положения максимума  $\lambda_{\text{max}}$  (1) в полосе люминесценции и ее интенсивности  $I_{\text{lum}}$  (2) для ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в ПММА от толщины пленки  $d$ . Концентрация ПФХ  $c_{\text{pol}} = 40$  мкмоль/см<sup>3</sup>. Возбуждение  $\lambda_{\text{exc}} = 380$  нм.



**Рис. 6.** Спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА при варьировании толщины пленки: 125 (1), 188 (2), 250 (3), 500 мкм (4) и концентрации ПФХ: 40 (1), 27 (2), 20 (3), 10 мкмоль/см<sup>3</sup> (4). Параметр  $c_{pol}\delta l$  постоянный. Возбуждение  $\lambda_{exc} = 425$  нм.

При анализе полученных результатов необходимо принимать во внимание то, что при фронтальном возбуждении люминесценции падающий на поверхность исследуемого объекта поток света с интенсивностью  $I_{inc}$  преобразуется, частично отражаясь от поверхности, рассеиваясь на ней и внутри объема с долей  $R$ , частично проходя сквозь него с долей  $T$  и частично поглощаясь в его объеме хромофорами с долей  $A$  (см. рис. 4):

$$R + T + A = 1.$$

Согласно [8,9], интенсивность люминесценции  $I_{lum}$  твердого образца связана с поглощенным в нем потоком света  $A I_{inc}$  выражением

$$\begin{aligned} I_{lum} &= \varphi A I_{inc} = \varphi(1 - R - T) I_{inc} \\ &= \varphi I_0 (1 - 10^{-\epsilon c_{pol} \delta l}), \end{aligned} \quad (1)$$

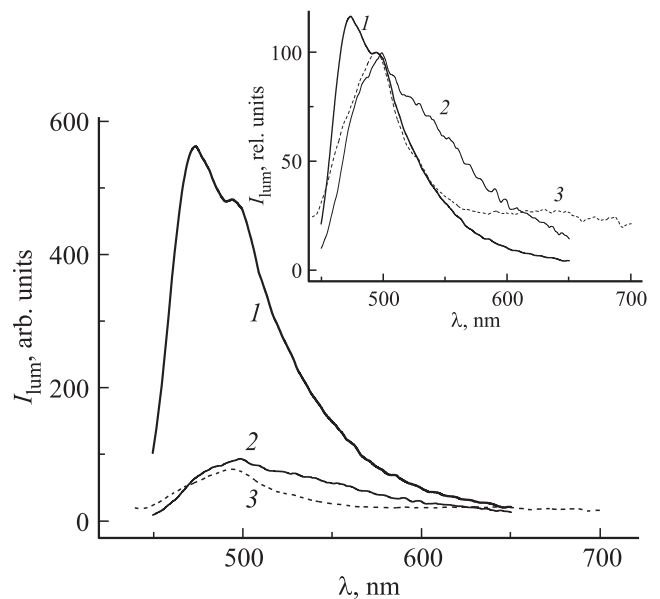
в котором учтено, что по закону Бугера-Ламберта-Бера доля поглощенного света падает экспоненциально в зависимости от его начального значения  $I_0 = I_{inc}(1 - R)$ , молярного коэффициента экстинкции  $\epsilon$  содержащихся в объекте хромофоров (одного типа), их мольной концентрации  $c_{pol}$  и оптического пути  $\delta l$  возбуждающего потока в объекте.

Для двух пленок ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в матрице ПММА толщиной 125 мкм и концентрацией сополимера 4 и 40 мкмоль/см<sup>3</sup> измерена длительность люминесценции в максимуме полосы испускания при 490–494 нм. Определенные значения  $\tau_{fl}$  не зависят от концентрации и равны  $3.44 \pm 0.05$  нс. Оказалось, что полученные величины практически совпадают с величиной  $\tau_{fl}$  для этого сополимера в N,N'-диметилформамиде

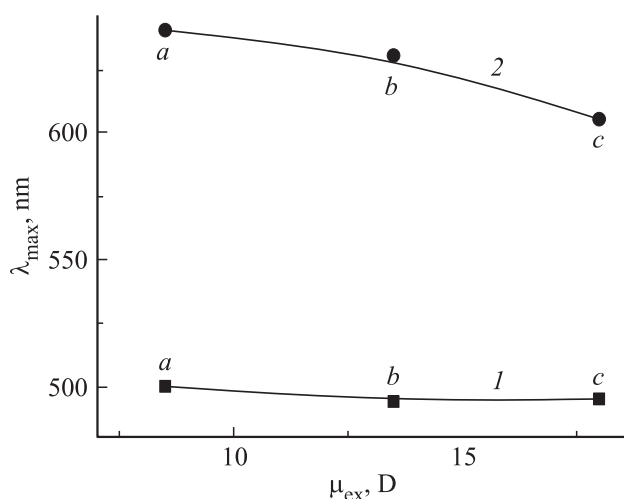
(ДМФА) — полярном растворителе с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 36.7$  [4]. Спектр фотолюминесценции сополимера в ДМФА (рис. 7, кривая 2) по величине интенсивности полосы является промежуточным между раствором в толуоле (неполярном растворителе с  $\epsilon = 2.2$ , см. рис. 7, кривая 1) и пленками композитов (кривая 3). Совпадение значений  $\tau_{fl}$  в ДМФА и в матрице ПММА, а также наблюдаемое уменьшение интенсивности люминесценции в полосе 450–550 нм и появление длинноволновой полосы 600–700 нм в спектрах фотолюминесценции (рис. 1) позволяют говорить о влиянии межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями ПФХ на фотофизические процессы в матрице и пленке.

Межмолекулярные взаимодействия, включая диполь-дипольные, могут зависеть от дипольных моментов  $\mu_{ex}$  хромофоров ПФХ в возбужденном состоянии. Это означает, что Д-А-комплекс в бис-ФХ фрагменте находится в матрице ПММА в окружении себе подобных группировок, которые обеспечивают сильную полярность окружения.

Ранее было показано [3] на основе анализа сольватохромного эффекта спектров поглощения и люминесценции растворов ПФХ, что возбужденное состояние хромофорных групп в макромолекулах по сравнению с основным характеризуется большим дипольным моментом  $\mu_{ex}$ , что обусловлено более сильным (эффективным) внутримолекулярным переносом заряда (ВМПЗ). Дипольный момент Д-А-молекул зависит от степени разделения зарядов: их делокализации  $\delta$  и расстояния  $r$ , вдоль которого происходит перенос заряда. Наблюдаемые изменения оптических параметров (аб-



**Рис. 7.** Спектры люминесценции ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] в толуоле (1), диметилформамиде (2), в ПММА  $c_{pol} = 40$  мкмоль/см<sup>3</sup> (3). На вставке — нормированные спектры при 500 нм.



**Рис. 8.** Зависимость положения максимума  $\lambda_{max}$  в коротковолновой (1) и длинноволновой (2) полосах от дипольного момента  $\mu_{ex}$  для ПФХ(ФА-ИК<sub>8</sub>) (а), ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] (б) и ПФХ(ФА-К<sub>8</sub>) (в).

сорбционных, светочувствительных и люминесцентных) в пленках могут быть обусловлены диполь-дипольным взаимодействием хромофоров в макромолекулах ПФХ с окружением при уменьшении расстояний между ними. Поэтому для анализа РЭ необходима оценка величин дипольных моментов молекул  $\mu_{ex}$ , определяющих вид спектров люминесценции, т.е. смещением максимумов пиков в полосе люминесценции.

Нижнюю оценку величины дипольного момента комплекса, включающего фенилхинолиновый и карбазол-диильный фрагменты, в возбужденном состоянии  $\mu_{ex}$  можно дать исходя из параметров фотогенерации: по квантовому выходу образования связанных пар  $\eta_0$ , не превосходящему степень переноса заряда между Д- и А-фрагментами мономерного звена после поглощения кванта света, и радиусу этих пар, равному радиусу термализации  $r_T$ , т.е.  $\mu_{ex} = \delta \cdot r$ , где  $\delta < \eta_0$  и  $r = r_T$ . В работе [10] для кислородсодержащего ПФХ ( $X = -O-$ ,  $Ag = -K_{12}-$ ) показано, что величина дипольного момента  $\mu_{ex}$  Д-А-комплекса в возбужденном состоянии составляет 6.6 D. Дипольный момент в возбужденном состоянии, исходя из данных по сольватохромизму ПФХ [3], оказался равным  $\mu_{ex} = 12.1$  D, что почти в 2 раза выше нижней оценки, полученной расчетом по параметрам процесса фотогенерации носителей заряда. За величину  $\mu_{ex}$  для ПФХ(О-К<sub>12</sub>) принимали среднюю величину, равную  $\sim 9$  D. Величины  $\mu_{ex}$  для ПФХ[ФА-(К<sub>8</sub>-ИК<sub>8</sub>)] и гомополимеров ПФХ(ФА-К<sub>8</sub>) и ПФХ(ФА-ИК<sub>8</sub>), рассчитанные исходя из значений  $\eta_0$  и  $r_T$  [3], равны 13.5, 8.5 и 18 D соответственно.

На рис. 8 приведены зависимости положения максимума люминесценции  $\lambda_{max}$  от дипольного момента  $\mu_{ex}$  для исследованных ПФХ (см. таблицу) в коротковолновой (450–550 нм) и длинноволновой (600–700 нм) полосах

(см. вставки на рис. 1 и 7). Следует отметить, что полоса 600–650 нм, появление которой в матрице обусловлено межмолекулярными взаимодействиями, оказалась наиболее чувствительной к величине дипольного момента  $\mu_{ex}$  макромолекулы ПФХ.

Изученные закономерности изменения оптоэлектронных свойств ПФХ в пленке свидетельствуют о достаточно сильных межмолекулярных взаимодействиях в ПФХ. Варьирование этих взаимодействий за счет оптимизации толщины пленки композита и концентрации в ней полимера позволяет управлять спектром и интенсивностью излучения („тюнинг“ спектров люминесценции), что несомненно важно при разработке оптоэлектронных приборов и систем.

#### 4. Заключение

1. Для оптимизации фотофизических свойств композита необходимо подбирать концентрации полимера в пленках и их толщину. Необходимо учитывать не только среднее расстояние  $\langle D \rangle$  по всему объему композита, но и локальную концентрацию мономерных звеньев, обусловленную полимерной природой люминесцентных фрагментов.

2. В связи с этим варьирование молекулярной массы полимера может приводить к изменению фотофизических характеристик композита ПФХ в матрице ПММА из-за возможного изменения баланса внутри- и межмакромолекулярных взаимодействий.

3. Выбор матрицы позволяет направленно менять как fotocувствительность композита, так и область его фотолюминесценции.

#### Список литературы

- [1] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, А.Р. Тамеев, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **44** (12), 1629 (2010).
- [2] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, А.Р. Тамеев, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **45** (10), 1392 (2011).
- [3] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина. *ФТП*, **46** (4), 512 (2012).
- [4] Е.Л. Александрова, В.М. Светличный, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, А.Р. Тамеев, В.Д. Паутов, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **47** (8), 1055 (2013).
- [5] S.A. Jenekhe, L. Lu, M.M. Alam. *Macromolecules*, **34**, 7315 (2001).
- [6] А.В. Сидорович, В.М. Светличный, И.В. Калинина, Т.И. Жукова, Л.Ф. Сергеева, В.В. Кудрявцев, И.В. Гофман. *Высокомолекуляр. соединения: Сер. Б*, **35** (9), 1538 (1993).
- [7] C. David, W. Demartea, G. Geuskens. *Eur. Polym. J.*, **6**, 1397 (1970).
- [8] С.А. Паркер. *Фотолюминесценция растворов* (М., Мир, 1972) с. 28–29, 215.

- [9] N.C. Greenham, I.D.W. Samuel, G.R. Hayes, R.T. Phillips, Y.A.R.R. Kessener, S.C. Moratti, A.B. Holmes, R.H. Friend. *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 89 (1995).
- [10] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **84** (3), 455 (1998).

*Редактор А.Н. Смирнов*

### **„Dimensional“ effect caused by matrix isolation of the luminescent composites based on polyphenylquinolines**

*E.L. Alexandrova\**, *T.N. Nekrasova*<sup>+</sup>, *R.Yu. Smyslov*<sup>+</sup>, *N.V. Matyushina*<sup>+</sup>, *L.A. Myagkova*<sup>+</sup>, *V.M. Svetlichnyi*<sup>+</sup>

\* Ioffe Institute,

Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Institute of Macromolecular Compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
199004 St.Petersburg, Russia

**Abstract** The „dimensional“ effect was studied for 2,6-polyphenylquinolines (PPQ) containing phenylamine bridge group and carbazole- or indolocarbazole moieties in a matrix of polymethylmethacrylate. The effect is observed depending on the parameters of luminescence (its intensity and peak position), of the film thickness, and the PPQ concentration in the matrix. The luminescence intensity declines with decreasing film thickness less than 50 microns and the distance,  $\langle D \rangle$ , between the molecules in the composite less than 9 nm. At that, the peak position is shifted to shorter wavelengths. The luminescence intensity depended on the  $\langle D \rangle$  has a pronounced maximum in the range of 6–9 nm. The comparative analysis of the influence of nature of phenylamine or oxygen bridge on a „dimensional“ effect was carried out.