

# Структурные закономерности фотоэффекта в ароматических полимерах с полиметиновыми красителями

© Е.Л. Александрова

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

(Получена 17 апреля 2007 г. Принята к печати 24 апреля 2007 г.)

Исследованы структурные закономерности изменения квантовых выходов фотогенерации носителей заряда в полимерных системах в введенными в них молекулами полиметиновых красителей различной структуры. Выявлены корреляции величин квантовых выходов с эффективностью генерации второй гармоники в средах, содержащих такие красители, и установлена связь величин квантового выхода с параметрами структуры молекулы красителя, такими как потенциал ионизации его донорного фрагмента, сродства к электрону акцепторного и расстояние переноса электрона между донорным и акцепторным фрагментами молекулы красителя.

PACS: 61.43.Eg, 72.40.+w, 78.66.Qn, 79.60.Fr

Явление внутреннего фотоэффекта в тонких пленках органических полимерных материалов в отличие от кристаллических твердых тел носит молекулярный характер и включает: поглощение кванта света, фотогенерацию свободных носителей заряда и их перенос в электрическом поле, сопровождаемый захватом носителей мелкими и глубокими центрами и их освобождением из этих центров [1–4]. Поэтому необходимыми условиями при создании светочувствительных полимерных материалов является наличие в них хромофорных групп, способных поглотить квант света и затем эффективно использовать световую энергию в процессе фотогенерации свободных носителей заряда [1–5], причем для дальнейшего переноса фотогенерированных носителей необходимо, чтобы эти хромофорные группы обладали также возможностью транспорта фотогенерированных носителей заряда. В качестве поглощающей хромофорной группы могут выступать межмолекулярные и внутримолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся между донором и акцептором электронов, в частности молекулы красителей. Энергия поглощаемого комплексом кванта света зависит от потенциала ионизации донора  $I_D$  и сродства к электрону акцептора  $A_A$  [2,3].

Наиболее часто используемой в светочувствительных полимерах донорной группой являются производные карбазола, входящие в состав КПЗ и обеспечивающие благодаря наличию ароматических фрагментов и атома азота не только эффективную фотогенерацию носителей заряда, но и перенос фотогенерированных свободных носителей заряда [6,7]. Близкий карбазолу по структуре индол, уступающий первому по донорным свойствам (потенциал ионизации молекулы индола — 7.79, а карбазола — 7.4–7.6 эВ [8]), изучен в меньшей степени, хотя индолсодержащие полимеры, например поливинилиндола, являются хорошими транспортными материалами [9]. Кроме того, индол входит в структуру одного из перспективных (по эффективности использования энергии света и по возможности получения светочувствительных материалов в широком спектральном диа-

пазоне) класса красителей — полиметиновых [10–12]. Благодаря высоким квантовым выходам фотогенерации носителей заряда  $\eta = 0.2–0.4$  [4,5,12] и возможности выщипывания области светочувствительности в широких пределах (от 400 нм до инфракрасной области спектра) [11], эти материалы нашли применение при создании электрофотографических и фототермопластических носителей информации [6,13–15], а высокая эффективность генерации второй гармоники в таких средах [16] делают их перспективными для создания на их основе фоторефрактивных полимеров. Возможность ковалентного присоединения хромофорных групп полиметинового красителя к полимеру, обладающему транспортными свойствами, позволяет получить полуфункциональные оптически однородные и структурно упорядоченные пленки с высокой концентрацией красителя [16,17].

В данной работе исследованы светочувствительные свойства полимерных пленок, содержащих полиметиновые красители, в зависимости от структуры как молекулы красителя, диспергированного в полимерной матрице, так и полимера с ковалентно присоединенными молекулами красителя.

## 1. Объекты и методика исследования

Исследования выполнены на полимерных пленках, содержащих как гомогенно-распределенные в полимерной матрице молекулы красителей, так и полимеров, содержащих красители в боковой цепи. Полимерные матрицы были взяты двух типов:

1) инертные (не взаимодействующие с молекулами красителей, поскольку потенциалы ионизации их мономеров  $I_D > 9.2$  эВ [8]) и

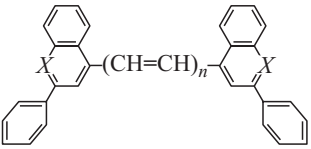
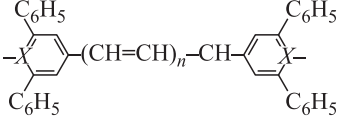
2) содержащие ароматические фрагменты, способные взаимодействовать с хромофорами и красителей.

Полимерной матрицей первого типа служили сополимеры стирола с дивинилом (ССД) и полиметилметакрилат (ПММА), полимерами второго типа — поливинил-

Таблица 1. Структура изученных полиметиновых красителей и их спектральные и нелинейно-оптические характеристики

|      | D(-CH(=CH-CH) <sub>n</sub> =CH) | n | A                 | Y                                 | λ <sub>max</sub> , нм | χ <sup>(2)</sup> , 10 <sup>9</sup><br>СГСЭ | r <sub>k</sub> ,<br>нм |
|------|---------------------------------|---|-------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|------------------------|
| I    |                                 | — | —                 | BF <sub>4</sub>                   | 280                   | —  | 0.4                    |
| II   |                                 | 0 |                   | BF <sub>4</sub>                   | 510, 550              | —  | 0.5                    |
| III  |                                 | 0 |                   | BF <sub>4</sub>                   | 515, 548              | 0.98                                       | 0.6                    |
| IV   |                                 | 0 |                   | I                                 | 495, 525              | —  | 0.4                    |
| V    |                                 | 1 |                   | I                                 | 565, 605              | —  | 0.4                    |
| VI   |                                 | 0 | (CN) <sub>2</sub> | I                                 | 560                   | —  | 0.4                    |
| VII  |                                 | — | —                 | CH <sub>3</sub> PhSO <sub>4</sub> | 320                   | —  | 0.4                    |
| VIII |                                 | 0 |                   | BF <sub>4</sub>                   | 430, 582              | 0.22                                       | 0.4                    |
| IX   |                                 | 0 |                   | I                                 | 290, 410<br>595, 630  | —  | 0.6                    |
| X    |                                 | 0 | —                 | I                                 | 280, 335, 460         | —  | 0.5                    |
| XI   |                                 | 0 |                   | Cl                                | 320, 595              | —  | 0.6                    |
| XII  |                                 | 1 | —                 | I                                 | 440                   | —  | 0.5                    |
| XIII |                                 | 0 |                   | —                                 | 437, 580              | 2.40                                       | 0.7                    |
| XIV  |                                 | 0 | —                 | —                                 | —                     | —  | 0.7                    |
| XV   |                                 | 0 | —                 | —                                 | 400, 585              | —  | 0.8                    |
| XVI  |                                 | 0 |                   | —                                 | 515, 547              | 1.50                                       | 0.6                    |
| XVII |                                 | 0 |                   | —                                 | 455                   | 0.16                                       | 0.5                    |

Таблица 1 (продолжение)

|       | $D(-CH(=CH-CH)_n=CH)$   | $n$ | A      | Y | $\lambda_{\max}$ , нм | $\chi^{(2)}$ , $10^9$ СГСЭ | $r_k$ нм |
|-------|---|-----|--------|---|-----------------------|----------------------------|----------|
| XVIII |  | 1   | X = O  | — | 620                   | —                          | 0.8      |
| XIX   |   | 1   | X = S  | — | 710                   | —                          | 0.8      |
| XX    |   | 1   | X = S  | — | 840                   | —                          | 0.8      |
| XXI   |   | 2   | X = S  | — | 960                   | —                          | 0.8      |
| XXII  |   | 3   | X = S  | — | 1050                  | —                          | 1.0      |
| XXIII |   | 1   | X = O  | — | 690                   | —                          | —        |
| XXIV  |  | 1   | X = S  | — | 750                   | —                          | —        |
| XXV   |   | 1   | X = Se | — | 800                   | —                          | —        |
| XXVI  |   | 2   | X = Se | — | 915                   | —                          | —        |

карбазол (ПВК) и полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК), обладающие фотопроводимостью и взаимодействующие с красителями. Для обеспечения переноса заряда в инертную матрицу добавляли 2,3-метилиндол (МИ), имеющий  $I_D = 7.6$  эВ [8]. Концентрация МИ составляла 10 вес%.

В качестве красителей были взяты полиметиновые красители общей формулы  $D(-CH(=CH-CH)_n=CH)A$  (см. табл. 1), содержащие метилпроизводные индолина (красители II–VI, XIII, XIV) и хинолина (красители VIII–XII и XV–XVII), а также синтезированные ранее [16,17] на основе четвертичных солей  $D-CH_3$  индолина (I) и хинолина (VII), и красители, входящие в состав тройных комплексов красителей  $R(X)$  (красители XVIII–XXVI), где  $X = O, S, Se$ , с солями таллия  $Tl_3R(X)_3$ , где лиганд L — резорцин, гидрохинон [12]. Химическая структура красителей и их спектральные и энергетические характеристики приведены в табл. 1. Красители помимо индолиновой или хинолиновой основы отличались:

- 1) формой — катионной (I–XII) или мероцианиновой (XII–XVII),
- 2) положением виниловой связи ( $-CH=CH-$ ) — по отношению к гетероатому хинолинового кольца (красители VIII, IX, XVI, XVII в сравнении с X–XII),
- 3) числом виниловых связей  $n$ ,
- 4) строением донорного D (красители II, VIII–XI) и акцепторного A (красители II–V, VIII, IX) фрагментов молекулы.

Введением метильных групп к индолиновому фрагменту красителя позволило усилить его донорные свойства, а гидроксильных групп в A-фрагмент — акцепторные свойства молекулы.

Энергии  $I_D$  и  $A_A$  D- и A-фрагментов молекулы красителя оценивали по вкладу вводимых групп-заместителей и таблицам [8]. Расстояние переноса электрона в комплексе  $r_k$  оценивали по длине и числу химических связей между D- и A-фрагментами в мероцианиновой форме и расстоянию между зарядами противоположного знака в катионной форме. Выбранные структуры

молекул красителей позволили получить информацию о влиянии электронной структуры красителя на процесс фотогенерации и его эффективность. Концентрация красителя составляла 1–10%, комплексных красителей — 0.5–1.2%.

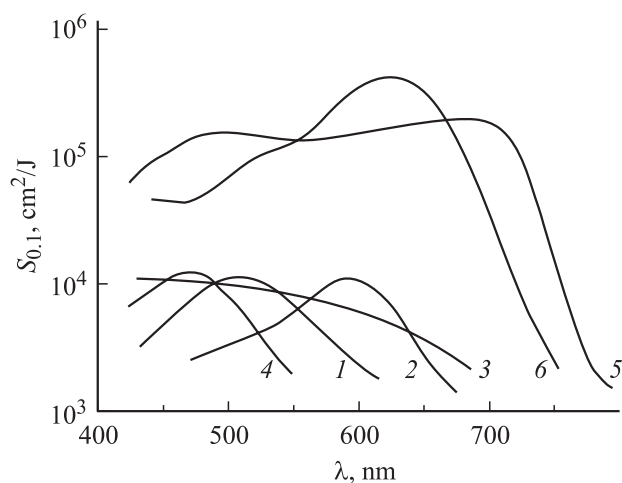
Полимеры, содержащие красители в боковой цепи, были синтезированы на основе полиметилметакрилата (ПММА) с МИ и красителем в соотношении 85:10:5. В качестве красителей, введенных в боковую цепь, были взяты мероцианиновые формы XV и XVII. Слои наносили методом „висящего мениска“ на прозрачные стеклянные подложки с проводящим слоем и сушили при температуре 80°C в течение 6 ч. Толщина слоев составляла 1–3 мкм.

Светочувствительность  $S_{0.1}$  и квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$  измеряли в электрофотографическом режиме по методике [1,2] в области спектра 400–900 нм при напряженности электрического поля  $E = (0.2-1)E_0$ , где  $E_0$  — предельная для данного материала напряженность электрического поля в условиях полного собирания фотогенерированных носителей [2]. По полевым зависимостям  $\eta(E)$  по модели Онзагера, согласно методике [2], определяли квантовые выходы образования связанных пар  $\eta_0$  и радиусы термализации  $r_T$ , т.е. расстояния, на которых образовавшиеся при поглощении фотона связанные пары носителей заряда приходят в равновесие с решеткой. Погрешность определения абсолютных значений  $\eta$  составляет 30%, относительных (при фиксированной длине волны), а также радиусов термализации  $r_T$  — 10% [2]. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах Specord M-40 и СФ-18.

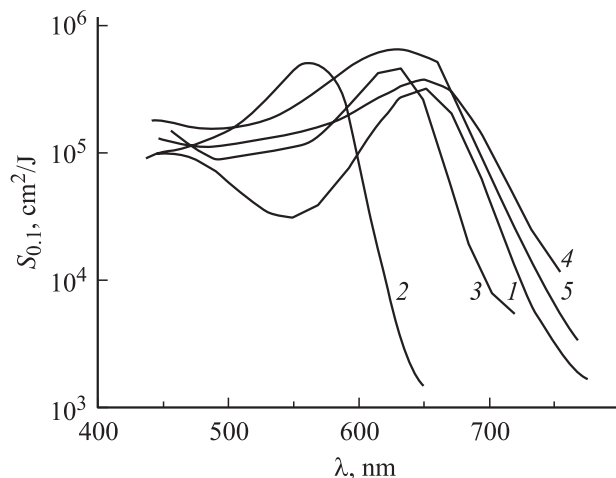
## 2. Результаты исследований и их обсуждение

Спектры светочувствительности исследованных полимерных систем с введенными молекулами красителей приведены на рис. 1–3. Соответствующие значения

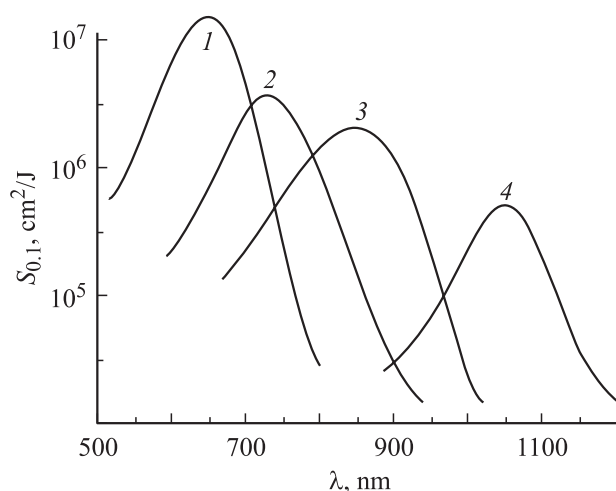
интегральной светочувствительности  $S_{0,1}$  и параметры процесса фотогенерации (при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения полимера, сенсibilизированного красителем): квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$  и квантовый выход образования свободных носителей заряда  $\eta_0$  и радиусы термализации  $r_T$ , приведены в табл. 2. Из сопоставления данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что положение максимумов поглощения красителя и полимерной пленки, полученной на основе инертной матрицы с введенными молекулами красителя, совпадают. Практически совпадают максимумы поглощения катионной и мероцианиновой форм красителей (II и XII, VII и XVI),



**Рис. 1.** Спектры светочувствительности полимерных пленок на основе ССД с индолсодержащими красителями IV, V, IX, X (кривые 1–4 соответственно) и для ПВК с индолсодержащими красителями IV и X (кривые 5 и 6). Концентрация красителя — 5%.



**Рис. 2.** Спектры светочувствительности полимерных пленок на основе ПБО с индолом, введенным в матрицу композиционно, и красителями IV, XV, XVII (кривые 1–3 соответственно) и сополимера ПММА с индолом и красителями XV и XVII в соотношении 85:10:4 (кривые 4 и 5). Концентрация красителя — 5%.



**Рис. 3.** Спектры светочувствительности полимерных пленок на основе ПЭПК с тройными комплексами полиметиновых красителей XVIII–XX, XXII (кривые 1–4 соответственно). Концентрация красителя — 0.8%.

что свидетельствует о том, что в процессе поглощения определяющую роль играет донорный (индолиновый или хинолиновый) фрагмент. Введение акцепторных нитро- или гидроксильных групп в D-фрагмент красителя (красители IX и X) приводит к появлению дополнительных полос поглощения (3 или 4 вместо 2). При введении красителя в матрицы с ароматическими азотосодержащими фрагментами (ПВК, ПЭПК или матрицы с молекулами МИ) в длинноволновой части спектра появляются новые полосы поглощения, соответствующие полосам поглощения КПЗ, образованных этими фрагментами с хромофорами красителей.

В спектрах светочувствительности введение одного и того же красителя в различные матрицы сопровождается изменением вида спектра: в инертной матрице ССД максимум светочувствительности соответствует максимуму поглощения красителя (рис. 1, кривые 1 и 4), в то же время в ПВК (кривые 5 и 6) появляются дополнительные полосы в длинноволновой части спектра, обусловленные донорно-акцепторным взаимодействием между хромофором молекулы красителя и ароматическим фрагментом полимера, а также слабо выраженное плечо, соответствующее максимуму поглощения самого красителя. Помимо изменения вида спектра светочувствительности таких систем наблюдается возрастание величины  $S_{0,1}$  и расширение области чувствительности полимера (кривые 5 и 6). Квантовый выход  $\eta$  в матрицах с ароматическими фрагментами также возрастает.

Добавление композиционно индола в инертную матрицу наряду с красителем, как и в случае введения красителя в азотосодержащий ароматический полимер, приводит к появлению новых полос светочувствительности, обусловленных взаимодействием хромофора кра-

**Таблица 2.** Светочувствительность и параметры процесса фотогенерации полимерных систем на основе изученных комплексов с полиметиновыми красителями при  $\lambda = \lambda_{\max}^S$  — длине волны, соответствующей максимуму светочувствительности

| Комплекс    | $\lambda_{\max}$ , нм | $S_{0.1}$ , м <sup>2</sup> /Дж | $\eta$ | $\eta_0$ | $r_T$ , нм |
|-------------|-----------------------|--------------------------------|--------|----------|------------|
| ССД+I+МИ    | 550                   | 9.6                            | 0.052  | 0.10     | 2.6        |
| ССД+VII+МИ  | 500                   | 4.8                            | 0.045  | 0.09     | 2.5        |
| ССД+VIII+МИ | 563                   | 11.5                           | 0.060  | 0.12     | 2.5        |
| ССД+IX+МИ   | 610                   | 4.2                            | 0.015  | 0.03     | 2.4        |
| ССД+X+МИ    | 460–500               | 2.1                            | 0.022  | 0.045    | 2.4        |
| ССД+XI+МИ   | 600                   | 7.5                            | 0.045  | 0.08     | 2.5        |
| ССД+XIII+МИ | 325, 595              | 7.5                            | 0.045  | 0.082    | 3.1        |
| ССД+XIV+МИ  | 360, 600              | 7.3                            | 0.042  | 0.080    | 3.0        |
| ССД+XV+МИ   | 400, 585              | 8.5                            | 0.051  | 0.010    | 3.2        |
| ПВК+III     | 590                   | 94                             | 0.082  | 0.15     | 2.5        |
| ПВК+IV      | 625                   | 67                             | 0.062  | 0.11     | 3.0        |
| ПВК+V       | 630                   | 108                            | 0.087  | 0.15     | 3.2        |
| ПВК+VI      | 605                   | 110                            | 0.091  | 0.17     | 2.8        |
| ПВК+IX      | 615                   | 52                             | 0.048  | 0.09     | 2.8        |
| ПВК+VIII    | 510                   | 57                             | 0.059  | 0.11     | 3.0        |
| ПВК+X       | 490–520               | 27                             | 0.054  | 0.13     | 2.9        |
| ПВК+XI      | 610                   | 83                             | 0.078  | 0.14     | 2.8        |
| ПВК+XII     | 710                   | 117                            | 0.095  | 0.17     | 3.3        |
| ПЭПК+XVII   | 650                   | 460                            | 0.32   | 0.60     | 3.1        |
| ПЭПК+XIX    | 730                   | 310                            | 0.35   | 0.67     | 3.2        |
| ПЭПК+XX     | 850                   | 220                            | 0.38   | 0.71     | 3.5        |
| ПЭПК+XXI    | 700                   | 190                            | 0.23   | 0.41     | 3.6        |
| ПЭПК+XXII   | 1060                  | 92                             | 0.13   | 0.22     | 3.8        |
| ПЭПК+XXIII  | 710                   | 205                            | 0.25   | 0.43     | 3.5        |
| ПЭПК+XXVI   | 760                   | 245                            | 0.30   | 0.56     | 3.5        |
| ПЭПК+XXV    | 810                   | 218                            | 0.34   | 0.60     | 3.6        |
| ПЭПК+XXVI   | 920                   | 116                            | 0.20   | 0.38     | 3.7        |

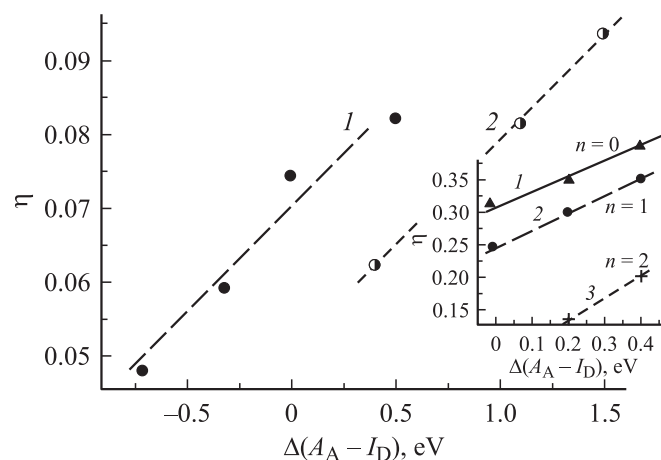
сителя с индолильными фрагментом и, следовательно, соответствующих полосам поглощения КПЗ красителя и ароматического фрагмента. Как видно из табл. 2, квантовый выход  $\eta$  в инертной полимерной матрице с ароматическими соединениями, например ССД с МИ, возрастает, как и в случае введения красителя в ароматический полимер (ПВК или ПЭПК). Величина квантового выхода становится равной  $\eta$  самого карбазолильного полимера (ПВК или ПЭПК) или МИ в области собственного поглощения (при  $\lambda < 360$  нм), причем, как видно из табл. 2, для комплексов с МИ величина  $\eta$  в 2–3 раза меньше, чем для комплексов с карбазолильными полимерами. Меньшие значения  $\eta$  для индолсодержащих матриц обусловлены более низкими потенциалами ионизации молекулы МИ по сравнению с карбазолом, величина которого, согласно [2], определяется

$$\eta(I_D, A_A) \propto \exp(A_A - I_D + c/kT), \quad (1)$$

где  $c$  — постоянная,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура. Из приведенных спектров видно, что добавление виниловой группы (удлинение полиметиновой цепи, краситель V по сравнению с IV, и XII по сравнению с XI) приводит к смещению максимума поглощения

в длинноволновую часть спектра (рис. 1, кривая 2 относительно кривой 1) примерно на 100 нм (на 0.4 эВ), что совпадает с данными для индолсодержащих полиметиновых красителей с цианогруппами [13], а также приводит к возрастанию  $\eta$  до 1.5 раз. Введение акцепторной нитрогруппы в донорную часть (краситель IX) приводит к появлению новых полос поглощения (табл. 1) и более панхроматическому характеру спектра светочувствительности  $S_{0.1}(\lambda)$  (рис. 1, кривая 3 относительно 1).

Удлинение полиметиновой цепи приводит не только к увеличению длины волны  $\lambda_{\max}$ , соответствующей максимуму поглощения, и квантового выхода  $\eta$ , но и коэффициента нелинейно-оптической активности  $\chi^{(2)}$ , определяемого, как и  $\eta$ , дипольным моментом молекулы красителя в возбужденном состоянии  $\mu_e = \delta r_T$ , где  $\delta$  — степень переноса заряда. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что  $\eta$  возрастает по мере увеличения расстояния между D- и A-фрагментами в ряду катионных форм красителей II–VIII и мероцианиновых XIII–XVI, причем  $\chi^{(2)}$  возрастает на порядок при переходе к пара-положению атома кислорода в бензольном кольце A-фрагмента (переход от красителя XVI к XVII). Для мероцианиновых форм (красители XV и XVII) радиус  $r_T$ , зависящий от  $r_k$  [5], выше (примерно на 20%), чем для катионной формы (красители IX и XI), что также коррелирует с увеличением  $\chi^{(2)}$  и  $r_T$  в мероцианиновой форме красителя (табл. 1 и 2), т.е.  $\chi^{(2)} \propto r_T \propto r_k$ . Для красителей, содержащих нитрогруппу в донорном фрагменте, т.е. представляющих собой сложный внутримолекулярный КПЗ, наблюдается возрастание расстояния  $r_T$  при практически неизменной (изменение  $\eta$  менее 15%) величине  $\eta = 0.05$  (красители IX и XV).



**Рис. 4.** Зависимости квантового выхода полимерных пленок от энергетических параметров молекулы  $\Delta(A_A - I_D)$  полиметинового красителя: 1 — для красителей с различными донорными фрагментами ( $A_A = \text{const}$ ), 2 — для хинолиновых красителей с различными акцепторными фрагментами ( $I_D = \text{const}$ ), 3 — для тройных комплексов красителей с различными гетероатомами X. На вставке — зависимости  $\eta = f[\Delta(A_A - I_D)]$  для пленок с молекулами A(X) со значениями  $n$ , указанными на рисунке.

Зависимости  $\eta$  от параметров структуры красителей исследованы для рядов красителей, различающихся донорными (при неизменном акцепторном) или акцепторными (при данном донорном) фрагментами. В первом случае (красители II, VIII–X)  $\eta$  возрастает в ряду  $\text{NO}_2$ -,  $(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ -замещенных и незамещенного хинолинов и триметилндолина (рис. 4, кривая 1), во втором — в ряду IV–II–VI (рис. 4, кривая 2). Квантовый выход для красителей с индолилсодержащими D-фрагментами выше, чем для содержащих хинолиновый фрагмент. Это коррелирует с большим смещением в длинноволновую область максимумов поглощения  $\lambda_{\text{max}}$  и светочувствительности  $S_{0,1}(\lambda)$  — величины  $\lambda_{\text{max}}^S \approx \lambda_{\text{max}}$  в спектрах индолилсодержащих красителей, поскольку  $\lambda_{\text{max}}$  зависит от энергетических параметров  $A_A$  и  $I_D$ :  $\lambda_{\text{max}} \propto (A_A - I_D)^{-1}$  [2,3]. Таким образом, для полимерных пленок с полиметиновыми красителями установлено возрастание величины  $\eta$  с уменьшением потенциала ионизации  $I_D$  донорного фрагмента и с увеличением сродства к электрону  $A_A$  акцепторного, т.е. выполнении условия (1). Установленная закономерность совпадает с найденными ранее структурными закономерностями для комплексов ароматических полимеров [2].

Для полимеров с красителями в боковой цепи (сополимеры ПММА–индол–краситель в соотношении 85:10:5) в спектре светочувствительности  $S_{0,1}(\lambda)$  (рис. 2) наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую часть спектра (кривые 4 и 5 относительно 1 и 3) при незначительном увеличении  $S_{0,1}$ .

Для тройных комплексов красителей XVIII–XXVI (рис. 3), как и для рассмотренных выше красителей, справедливы те же структурные закономерности: увеличение числа виниловых связей  $n$  приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область (до 1050 нм для комплекса на основе красителя XXII с  $n = 3$ , кривая 4 на рис. 3), а также возрастание  $\eta$  до 3 и более раз при усилении акцепторных свойств (величины  $A_A$ ) A-фрагмента молекулы A(X) за счет перехода от X=O к S и Se (см. вставку на рис. 4, кривые 1–3). В отличие от рассмотренных ранее красителей тройные комплексы имеют более высокие квантовые выходы  $\eta$  (до значений 0.4), что, по-видимому, обусловлено высокими градиентами сродства к электрону в пределах молекулы [2].

Механизм фотогенерации в полимерных системах с полиметиновыми красителями сводится к поглощению кванта света молекулой красителя с последующим образованием электронно-дырочной пары носителей и их термополевой диссоциации во внешнем электрическом поле [1–3] согласно модели Онзагера [18]. Из такого рассмотрения процесса видно, что эффективность разделения носителей заряда на начальной стадии процесса (значения величин  $\eta_0$ , а также  $\chi^{(2)}$ ) определяется расстоянием  $r_k$  и тем выше, чем больше молекулы красителя. Этот вывод подтверждает сравнение величин  $\chi^{(2)}$ ,  $r_T$  и  $r_k$ , приведенных в табл. 1 и 2.

### 3. Заключение

Исследованы структурные закономерности изменения квантовых выходов фотогенерации носителей заряда в полимерных системах с введенными в них молекулами полиметиновых красителей различной структуры. Выявлены корреляции величин квантовых выходов с эффективностью генерации второй гармоники в средах, содержащих такие красители, и установлена связь величин квантового выхода с параметрами структуры молекулы красителя, такими как потенциал ионизации его донорного фрагмента  $I_D$ , сродства к электрону акцепторного  $A_A$  и расстояния переноса электронов между донорным и акцепторным фрагментами молекулы красителя: величина  $\eta$  возрастает с уменьшением  $I_D$  донорного фрагмента и с увеличением  $A_A$  акцепторного, т.е. выполнении условия (1). Установленная закономерность совпадает с найденными ранее структурными закономерностями для комплексов ароматических полимеров [2–4].

Автор выражает благодарность Е.Е. Сироткиной, К.К. Кошелеву, Ю.П. Гетманчуку и Г.К. Лебедевой за предоставление образцов полимерных пленок с полиметиновыми красителями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00215-а).

### Список литературы

- [1] Ю.А. Черкасов, И.А. Акимов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [2] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64** (5), 1047 (1988).
- [3] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов* (М., Наука, 1984).
- [4] Е.Л. Александрова. *ФТП*, **38** (10), 1153 (2004).
- [5] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **40** (3), 45 (1995).
- [6] Ю.П. Гетманчук, И.Д. Лазникова. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **38** (1), 42 (1993).
- [7] Н.В. Дьяченко, Ю.А. Черкасов. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **37** (1), 3 (1992).
- [8] Л.В. Гуревич, В.Н. Кондратьев, Г.В. Караченцев. *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону* (М., Наука, 1974).
- [9] H. Mikawa, N. Yokoama. *Дэнси сясин гаккайси*, **23**, 9 (1986).
- [10] Ю.П. Гетманчук, Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко и др. *Высокомолекуляр. соединения*, **44A** (8), 1347 (2002).
- [11] А.А. Ищенко, Н.А. Давиденко, Н.Я. Деревянко. *ФТТ*, **41** (1), 44 (1999).
- [12] Е.Е. Сироткина, Н.С. Коботаева. *Тез. докл. всес. конф. Бессеребряные и необычные фотографические процессы* (Россия, Суздаль, 1984), с. 103.
- [13] А.Д. Аль-Кадими, Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. *Оптический журн.*, **69** (10), 53 (2002).
- [14] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Журн. науч. и прикл. фотографии*, **43** (2), 63 (1998).

- [15] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **84** (3), 455 (1988).
- [16] Л.В. Хохлова, Г.К. Лебедева, В.А. Лукошкин. *ЖОХ*, **74** (32), 304 (2002).
- [17] Г.К. Лебедева, Е.Л. Александрова, В.Н. Иванова, В.В. Кудрявцев. *ФТТ*, **49** (11), (2007).
- [18] L. Onsager. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 554 (1934).

*Редактор Т.А. Полянская*

## **Structural regularities of the photoeffect for aromatic polymers with polymethyne dyes**

*E.L. Alexandrova*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** The structural regularities of the changing of the quantum efficiencies of free charge carrier photogeneration for aromatic polymers systems contained different polymethyne dyes have been studied. The correlations of quantum efficiencies of free charge carrier photogeneration with the second harmonic efficiency coefficients and dyes molecule structures parameters, such as ionization potential of donor and electron affinity of acceptor are shown.