

5. Влияние электрического поля на перераспределение электронной плотности в молекулах.

Поскольку молекулы красителей несут на атомах хромофора чередующиеся положительные и отрицательные заряды, то логично предположить, что внешнее электрическое поле может оказывать влияние на внутримолекулярное распределение электронной плотности. Последнее может отразиться на процессах внутримолекулярного и межмолекулярного переноса заряда при фотогенерации. До сих пор считалось, что квантовый выход образования ЭДП (Φ_0) определяется внутримолекулярной конверсией и интерконверсией молекулы центра фотогенерации, соотношением энергий ВЗМО и НВМО этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта электронов и дырок, стерическими факторами и расстоянием от центра фотогенерации до молекул зоны транспорта. Однако замечено, что в области высокой напряженности внешнего электрического поля зависимости квантового выхода фотогенерации носителей заряда от E и T не всегда соответствуют теоретическим предсказаниям и величина квантового выхода не достигает своего максимального значения. Одно из объяснений такого отклонения экспериментальных зависимостей от теоретических состоит в предположении о влиянии внешнего электрического поля на Φ_0 , а именно на прозрачность потенциального барьера для выхода носителя заряда из возбужденной молекулы центра фотогенерации вдоль силовых линий внешнего электрического поля на молекулу, входящую в зону транспорта.

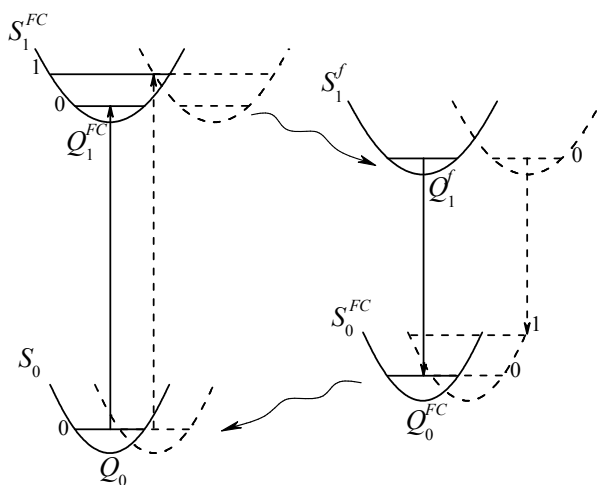
Следовательно, с ростом напряженности внешнего электрического поля из-за появления наведенной анизотропии в распределении электронной плотности в молекулах можно ожидать увеличения вероятности межмолекулярных электронных переходов при образовании ЭДП, а также увеличения вероятности образования ЭДП с радиус-вектором между носителями заряда, направленным против направления силовых линий внешнего электрического поля. Так как внешнее электрическое поле может влиять на распределение электронной плотности внутри молекул как в возбужденном, так и в основном состоянии, то это изменение распределения электронной плотности должно отразиться не только на изменении межмолекулярных электронных переходов, но и на вероятностях внутримолекулярных электронных переходов. Следовательно, во внешнем электрическом поле должны изменяться вероятности электронных переходов, например, при возбуждении молекул светом и эти изменения коррелируют с изменениями вероятности образования ЭДП и свободных носителей заряда.

Исследование спектров поглощения обусловлено тем, что они определяются изменением электронной плотности в молекуле под действием внешних факторов. Это влияние проявляется после приложения электрического поля в появлении положительных и отрицательных максимумов зависимости относительного изменения коэффициента поглощения $\delta k = k_E - k$ от λ в диапазоне длин волн света, в котором находятся длинноволновые полосы поглощения красителей, обусловленные $\pi-\pi$ переходом, поляризованным вдоль длинной оси хромофора. После выключения электрического поля спектр поглощения восстанавливается. Кроме того, обнаружено влияние электрического поля на спектры фотолюминесценции. Изучено влияние внешнего постоянного электрического поля на спектры фотолюминесценции и фотопроводимость катионных

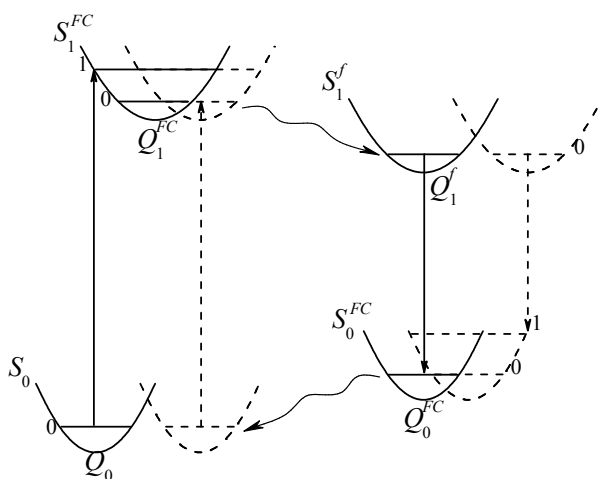
симметричных и несимметричных полиметиновых красителей с концевыми группами различной электронодонорности (основности) в полимерных пленках на основе фотопроводящего поли-N-эпоксипропилкарбазола и нефотопроводящего поливинилэтилалля. Обнаружено как уменьшение, так и возрастание интенсивности люминесценции при включении электрического поля. Наибольшее падение ее интенсивности наблюдается в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола у симметричных красителей либо при понижении электронодонорности концевых групп, либо при уменьшении длины полиметиновой цепи. В окрашенных пленках поливинилэтилалля обнаружен как отрицательный, так и положительный эффект влияния поля на интенсивность фотолюминесценции. Характер изменений спектров люминесценции не зависит от электронодонорности концевых групп. Спектральные эффекты интерпретированы изменением вероятности вибронных переходов, вследствие перераспределения электронной плотности в хромофоре в основном и возбужденном состояниях красителя во внешнем электрическом поле.

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что особенности зависимостей $\delta k(\lambda)$ обусловлены электронной структурой молекул красителей. Механизм этого явления состоит в перераспределении электронной плотности между концевыми частями π -сопряженной системы молекулы. Перераспределение электронной плотности при наличие внешнего электрического поля происходит в молекулах, находящихся в основном не возбужденном состоянии. В случае симметричных красителей электрическое поле вызывает асимметрию в распределении заряда в хромофоре катиона. Это в свою очередь приводит к возникновению альтернации порядков простых и двойных связей в полиметиновой цепи. Такая альтернация усиливает вибронные взаимодействия за счет увеличения межъядерных равновесных расстояний при возбуждении. Их усиление сопровождается падением интенсивности поглощения в области 0-0-перехода, который у симметричных полиметинов находится в длинноволновой области вблизи максимума, и ростом интенсивности на коротковолновом краю полосы.

У несимметричных красителей можно предположить два противоположных варианта изменения распределения заряда в хромофоре: усиление электронной асимметрии за счет дополнительного смещения электронной плотности с более электронодонорного гетероцикла в сторону менее электронодонорного; значительная симметризация зарядов в хромофоре, вследствие сближения электронодонорности концевых групп. В первом случае произойдет дальнейшее усиление вибронных взаимодействий. Во втором случае наоборот, вибронные взаимодействия ослабляются. Переходы на высшие вибронные подуровни становятся менее вероятными, тогда как вероятность переходов в области 0-0-перехода возрастает. В этом случае в спектрах поглощения уменьшится интенсивность поглощения на коротковолновом краю полосы и возрастет на длинноволновом.



(а)



(б)

Модельные представления об электронных переходах в спектрах поглощения и флуоресценции молекул симметричных (а) и несимметричных (б) красителей в отсутствие (сплошная линия) и присутствие (пунктирная линия) внешнего электрического поля.

Внешнее постоянное электрическое поле также оказывает влияние на спектры фотолюминесценции полиметиновых красителей как в фотопроводящем, так и нефотопроводящем полимере. В первом оно приводит к уменьшению интенсивности излучения из-за фотогенерации ЭДП, их диссоциации и уменьшения вероятности рекомбинационной люминесценции. В нефотопроводящем полимере рекомбинационная люминесценция отсутствует и во внешнем электрическом поле может возрасти интенсивность люминесценции. Ход изменения ее интенсивностей определяется перераспределением π -электронной плотности в хромофоре невозбужденной и возбужденной молекулы красителя под действием внешнего электрического поля. Его действие приводит к росту (уменьшению) интенсивности электронных переходов на низшие (высшие) вибронные уровни основного состояния в спектрах фотолюминесценции и обратным эффектам в спектрах поглощения. Поэтому возможно усиление электрическим полем интенсивности люминесценции молекул красителей при их возбуждении ниже 0-0-перехода. Влияние электрического поля на фотопроводимость закономерно зависит от строения красителей. При увеличении донорных свойств концевых групп катионных полиметиновых красителей растет ток фотопроводимости в ППК на основе

фотопроводящих полимеров с собственной дырочной проводимостью. Такой же эффект прослеживается при уменьшении длины полиметиновой цепи в молекулах красителей. Для увеличения эффективности фотогенерации носителей заряда в ППК на основе полимеров с собственным дырочным типом проводимости следует использовать катионные красители, содержащие сильноэлектронодонорные концевые группы. Эти обстоятельства необходимо учитывать при создании ППК с фотопроводящими и электрооптическими свойствами.

Изменения в спектрах поглощения и люминесценции органических красителей в электрическом поле могут быть рекомендованы в качестве весьма чувствительного метода для анализа распределения электронной плотности в хромофорах в зависимости от строения красителей. Однако для понимания основных фотофизических свойств ППК важным представляется тот результат, что показана возможность влияния внешнего электрического поля на перераспределение электронной плотности внутри органических молекул. Это означает, что для описания процессов транспорта носителей заряда вполне допустимо использовать представления их диффузии и дрейфа, принятых в разделах физики твердого тела и полупроводников. С другой стороны, предложенный метод исследования особенностей перераспределения электронной плотности внутри молекул центров фотогенерации под действием внешнего электрического поля позволяет изучать ППК с различными фотопроводящими свойствами и детализировать механизм фотогенерации ЭДП на стадии ее образования.

Результаты исследований влияния внешнего электрического поля на спектры поглощения и люминесценции ППК с красителями указывают на то, что в сильных электрических полях действительно происходит перераспределение электронной плотности в молекулах. Это перераспределение является анизотропным и его нужно учитывать при анализе механизмов фотогенерации и транспорта носителей заряда в ППК. В частности, смещение электронной плотности в направлении к потенциальному барьеру, разделяющему молекулы, между которыми происходит межмолекулярный переход носителя заряда, может быть одной из причин увеличения квантового выхода фотогенерации ЭДП.

Публикации.

1. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Студзинский С.Л., Павлов В.А., Четыркин А.Д., Чуприна Н.Г. Влияние постоянного электрического поля на фотолюминесценцию и фотопроводимость полимерных пленок, допированных катионными полиметиновыми красителями с концевыми группами различной ионности. // *Оптика и спектроскопия*, 2009, т.106, №2, с.267-276.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Гетьманчук Ю.П., Деревянко Н.А., Костенко Л.И., Кулинич А.В., Курдюков В.В., Мокринская Е.В., Гуменюк Л.Н., Павлов В.А., Чуприна Н.Г., Куранда Н.Н., Хуторный С.В. КрокоНИЕВЫЙ краситель в качестве сенситизатора фототермопластических голографических сред для ближней ИК области спектра. // *Оптический журнал*, 2008, т.75, №3, с.54-59.
3. Davidenko N.A., Zabolotny M.A., Ishchenko A.A. Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field. // *Spectrochimica Acta. Part A*, 2005, v.61, p.213-218.
4. Давиденко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Боролина Н.П. Влияние электрического поля на фотопроводимость и спектры электронного поглощения центров фотогенерации аморфных молекулярных полупроводников. // *Химия высоких энергий*. 2004, т.38, №1, с.16-23.

5. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Закономерности и природа изменения во внешнем постоянном электрическом поле спектров оптического поглощения полиметиновых красителей в полимерных матрицах. // *Оптика и спектроскопия*, 2001, т.91, №4, с.604-611.
6. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Влияние электрического поля на оптическое поглощение аморфных молекулярных полупроводников, допированных полиметиновыми красителями. // *ФТТ*, 2001, т.43, №8, с.1369-1375.
7. Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Давиденко Н.А., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Влияние постоянного электрического поля на спектры поглощения полиметиновых красителей. // *Теор. и экспериментальная химия*, 2001, т.37, №1, с.1-7.