

УДК 541.(64+14)

## МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОНА В ПРОЦЕССАХ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ РАСТВОРИМЫХ ФОТОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИИМИДОВ<sup>1</sup>

© 1998 г. Б. М. Румянцев, В. И. Берендеев, Б. В. Котов

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 10.03.98 г.

Принята в печать 21.05.98 г.

Обнаружено тушение флуоресценции ряда красителей-сенсибилизаторов в пленках растворимых фотопроводящих ПИ, эффективность которого, как и эффективность сенсибилизации фотогенерации, зависит от типа и интенсивности электронного донорно-акцепторного (ЭДА) взаимодействия в этих полимерах. Для ПИ с выраженным межцепным ЭДА-взаимодействием в случае достаточного перекрывания спектров флуоресценции красителей (Кумарин 30, Родамин 6Ж) и поглощения межцепных комплексов с переносом заряда в ПИ тушение следует квадратичной зависимости от концентрации последних в соответствии с уравнением Ферстера. Определены параметры диполь-дипольного безызлучательного переноса энергии: критическое расстояние и константа скорости переноса. При слабом перекрывании спектров (Оксазин 1) тушение следует штерн-фольмеровской зависимости и обусловлено образованием эксиплекса возбужденной молекулы красителя с донорным (трифениламиновым) фрагментом цепи ПИ (механизм переноса электрона). Это подтверждено обнаруженным в работе влиянием внешнего магнитного поля ( $H \leq 1$  кЭ,  $T = 293$  К) на интенсивность флуоресценции эксиплексов, связанных взаимными переходами с ион-радикальными парами, термополевая диссоциация которых приводит к сенсибилизированной фотогенерации носителей тока. Для ПИ с преимущественным образованием межцепных комплексов с переносом заряда обнаружен эффективный безызлучательный перенос энергии от красителя (Оксазин 1) на катион-радикалы трифениламиновых фрагментов полимерных цепей, стабилизированные в поле противоиона (пул-френкелевские пары), поглощение которых находится в красной и ближней ИК-области спектра вне полосы комплексов с переносом заряда. В случае ПИ с преобладающим внутрицепным ЭДА взаимодействием эффективный безызлучательный перенос энергии от красителя на ПИ не наблюдается. Обнаруженный в работе безызлучательный перенос энергии к межцепным комплексам с переносом заряда стабилизованным катион-радикалам позволяет объяснить механизм “универсальной” сенсибилизации фотогенерации носителей тока, наблюдавшейся в некоторых из этих ПИ.

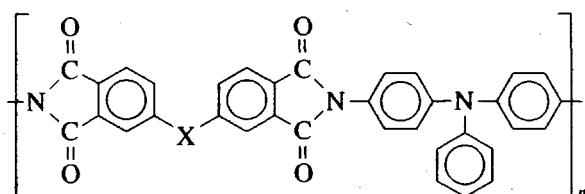
Ароматические ПИ представляют собой наиболее важный класс высокотермостойких полимеров, которые нашли широкое практическое применение благодаря своим превосходным физико-механическим и диэлектрическим свойствам, сохраняющимся в широком диапазоне температур [1]. В последние годы растет интерес и к электронным свойствам ПИ, таким как фотоэле-

ктрические, оптические, люминесцентные и т.д. [2–4]. Ожидается, что материалы с этими свойствами на основе ПИ будут иметь преимущество перед аналогичными материалами на основе других полимеров благодаря высоким термо-, тепло- и радиационной стабильности ПИ и их отличным пленкообразующими свойствами, высокой прочности, а также благодаря широким возможностям направленной структурной вариации их электронных свойств путем изменения электронного донорно-акцепторного (ЭДА) взаимодействия в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33529а).

них, в значительной степени, если не в основном, определяющего эти свойства ПИ [5, 6].

Ранее нами было выполнено исследование [7] процессов фотогенерации носителей заряда в растворимых фотопроводящих ПИ на основе 4,4'-диаминотрифениламина и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, отличающихся мостиковой группой X между фталангидридными фрагментами



где X = O (I), -(II), SO<sub>2</sub> (III) и CO (IV).

Обнаружена и исследована [7] спектральная сенсибилизация фотогенерации носителей тока в этих ПИ различными красителями (в ряде случаев очень эффективная) и показано, что ее эффективность зависит от химической структуры ПИ и преобладающего типа ЭДА-взаимодействия структурных элементов полимерных цепей в нем.

Показано [7], что в слоях указанных ПИ, имеющих один и тот же электронодонорный (трифениламиновый) фрагмент (Д) цепи, но различные электроноакцепторные димицидные фрагменты (А), в том случае когда преобладающим является межцепное ЭДА-взаимодействие с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) (ПИ IV, отчасти ПИ I), сенсибилизированная фотогенерация является высокоэффективной и ее параметры (квантовый выход, его полевая зависимость) не зависят от химической природы красителя-сенсибилизатора и определяются только его спектрально-люминесцентными характеристиками: квантовым выходом флуоресценции, энергией синглетно-возбужденного состояния ("универсальная" сенсибилизация); при этом наблюдается сильное, практически полное (в случае ПИ IV), тушение флуоресценции красителей.

Обнаружено, что спектральная чувствительность сенсибилизованных слоев этих ПИ в видимой области спектра намного превышает собственную чувствительность самих ПИ не только в области их видимого поглощения, но и в ближней УФ-области, где поглощают основные структур-

ные элементы (трифениламиновый, димицидный) их цепей; это указывает на эффективные процессы переноса энергии от фотовозбужденного красителя к центрам генерации носителей тока в ПИ [7].

С другой стороны, для ПИ с преобладающим внутрицепным ЭДА-взаимодействием (ПИ II и ПИ III), характеризующимся наличием в их спектрах поглощения интенсивных полос переходов с внутримолекулярным переносом заряда [7, 8], сенсибилизированная фотогенерация менее эффективна, теряет свой "универсальный" характер и зависит от химической природы и строения красителя-сенсибилизатора.

Цель настоящей работы – изучение механизма тушения флуоресценции красителей в слоях указанных выше фотопроводящих ПИ и соответствующих процессов переноса энергии от красителя к ПИ при сенсибилизированной фотогенерации заряженных носителей тока в них.

Кроме растворимых фотопроводящих ПИ на основе 4,4'-диаминотрифениламина (ПИ I–ПИ IV) тушение люминесценции красителей исследовали также в слоях полиэфириамида из диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксиленоксифенил)пропана и *m*-фенилендиамина (V), промышленным аналогом которого является полиэфиримид Ultem-1000, "General Electric Co.", и известный как ПИР-1 растворимый ПИ из диангидрида бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена (VI).

Эти ПИ в чистом виде практически не обнаруживают фотоэлектрической чувствительности, что можно связывать с отсутствием или очень слабым проявлением ЭДА-взаимодействия в них; в виде тонких слоев они также практически не окрашены в отличие от ПИ I–ПИ IV. Следует отметить, что отдельные структурные элементы цепей указанных ПИ в форме свободных соединений также не имеют поглощения в видимой области спектра, и наличие его в спектрах слоев этих ПИ обусловлено меж- и внутрицепным электронным взаимодействием, прежде всего ЭДА-взаимодействием, этих структурных элементов [5, 6, 8, 9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимые ПИ трифениламинового ряда (ПИ I–ПИ IV) синтезировали из 4,4'-диаминотрифениламина (ДАТФА) и соответствующих диангидридов в растворах в N-метилпирролидоне (МП), используя метод химической имидизации в растворе [10]. С применением этого метода были

получены и другие растворимые ПИ (ПИ V – аналог Ultem-1000 и ПИ VI (ПИР-1)). Все они имели достаточно высокую ММ и характеризовались значениями логарифмической вязкости  $\eta_{\text{лог}} = 0.64-1.3 \text{ дL/g}$  (0.5%-ный раствор в ТХЭ, 25°C) и образовывали прочные и гибкие пленки из растворов.

Использовали лазерные красители марки ДКЭ (для квантовой электроники), синтезированные и очищенные перекристаллизацией в ГНЦ РФ "НИОПИК".

Образцы для измерения относительного выхода флуоресценции представляли собой пленки исследуемого ПИ толщиной 50–100 мкм, содержащие краситель в концентрации  $c_k = 1-3 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$  и в ряде случаев инертную полимерную матрицу, приготовленные путем полива совместного раствора смеси полимеров и красителя на стеклянные и кварцевые подложки размером 2 × 2 см с последующей сушкой при 50–70°C в течение 1 суток. Относительный выход флуоресценции  $f$  красителя определяли как

$$f = L\Pi_0 / \Pi L_0, \quad (1)$$

где  $L$  и  $\Pi$  – интегральная интенсивность флуоресценции образца при возбуждении в полосе поглощения красителя (Кумарин 7: 400–440 нм, максимум флуоресценции при 510 нм; Родамин 6Ж: 510–550 нм, максимум флуоресценции при 560 нм; Оксазин 1: 600–650 нм, максимум флуоресценции при 700 нм) и доля световой энергии, поглощенной красителем с учетом поглощения полимера-тушителя (эффект внутреннего фильтра) соответственно;  $L_0$  и  $\Pi_0$  – то же для образца красителя в инертной матрице (без тушителя). В качестве инертной полимерной матрицы использованы ПИ V (полиэфиримид Ultem-1000) и ПК, в которых тушение флуоресценции отсутствует.

Квантовый выход сенсибилизированной фотогенерации  $\beta$  измеряли электрофотографическим методом в установке, описанной в работе [11]. Образцы представляли собой полимерные пленки того же состава, что и описанные выше, но толщиной 3–5 мкм, полученные поливом соответствующих растворов на стеклянные пластины 2 × 2 см, покрытые прозрачным проводящим слоем  $\text{SnO}_2$ , с последующей сушкой при 90–100°C. При исследовании стационарной фотопроводи-

мости на полимерную пленку наносили второй электрод (напыленный в вакууме Al).

Для идентификации возбужденных состояний с переносом заряда (эксиплексов, ион-радикальных пар), возникающих в процессах переноса электрона при фотовозбуждении, исследовано влияние внешнего магнитного поля ( $H \leq 1 \text{ кЭ}$ ,  $T = 293 \text{ К}$ ) на выходы флуоресценции и сенсибилизированной фотогенерации (магнитные спиновые эффекты [12]) на установке, описанной в работе [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены длинноволновые спектры поглощения тонких слоев исследованных ПИ и спектры флуоресценции выбранных для более детального исследования красителей-сенсибилизаторов: Кумарина 7, Родамина 6Ж и Оксазина 1.

Спектры поглощения ПИ V и ПИ VI находятся практически полностью в УФ-области и обусловлены поглощением отдельных структурных элементов полимерных цепей, тогда как приведенное длинноволновое поглощение ПИ на основе 4,4'-диаминофениламина (ПИ I, ПИ III и ПИ IV) относится к различным переходам с переносом заряда в этих полимерах [7, 8]. Обращает внимание особый характер длинноволнового поглощения слоев ПИ IV, имеющего плоский диimidный фрагмент цепи, которое характеризуется широкой, сравнительно интенсивной ( $\epsilon \sim 5 \times 10^3 \text{ л/моль см}$  в области максимума) полосой в видимой области,

$D_\lambda, L$ , произв. ед.

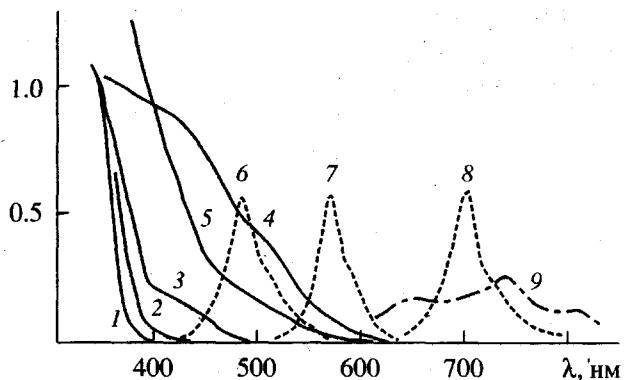


Рис. 1. Спектры поглощения слоев (2 мкм толщиной) полиидов ПИ V (1), ПИ VI (2), ПИ I (3), ПИ IV (4, 9), ПИ III (5) и спектры флуоресценции красителей-сенсибилизаторов Кумарина 7 (6), Родамина 6Ж (7) и Оксазина 1 (8); 9 – спектр поглощения слоя ПИ IV в красной и ближней ИК-области (увеличен).

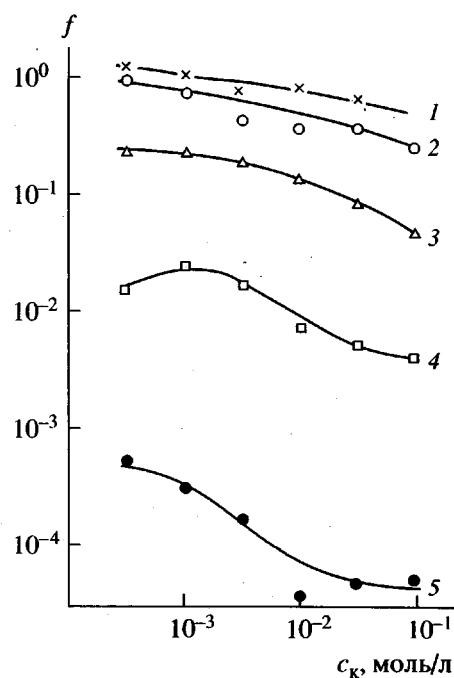


Рис. 2. Зависимость относительного выхода флуоресценции Родамина 6Ж от его концентрации в слоях ПИ V (1), ПК-6 (2), ПИ VI (3), ПИ I (4) и ПИ IV (5).

особенно в сравнении с поглощением ПИ III, имеющим неплоский димиидный фрагмент с практически тем же значением сродства к электрону [13] и близким размером. Эта полоса относится к поглощению межцепных КПЗ в ПИ IV [7, 8]; она не имеет выраженного максимума, который, однако, проявляется в спектре электрофотографической чувствительности этого ПИ при 470–480 нм [7]. Подобная полоса имеется и в спектрах поглощения слоев ПИ I–ПИ III, но характеризуется много меньшей интенсивностью. Исследуемые ПИ располагаются в следующем ряду с усилением межцепного ЭДА-взаимодействия: V ≤ VI ≪ I ≈ II ≈ III ≪ IV.

Быстро спадающая, более коротковолновая полоса в этих ПИ, а также в ПИ IV, относится к переходу с внутримолекулярным переносом заряда от трифениламинового фрагмента цепи к соседнему имидному фрагменту [7, 8]; она имеет максимум в ближней УФ-области и характеризуется наибольшей интенсивностью ( $\epsilon \sim 2.5 \times 10^4$  л/моль см в максимуме) в случае ПИ III [8]. В ПИ IV, где имеется сильное поглощение межцепных КПЗ, эта полоса имеет существенно меньшую интенсивность, чем ПИ II и ПИ III [8].

Обнаружено эффективное тушение флуоресценции указанных красителей (Кумарин 7, Родамин 6Ж и Оксазин 1) в слоях ПИ IV и ПИ I, а также более слабое тушение или его отсутствие в слоях ПИ VI и ПИ V (рис. 2). На рис. 2 приведены зависимости эффективности флуоресценции  $f$  Родамина 6Ж от концентрации красителя в слоях ПИ I, ПИ IV–ПИ VI и в поликарбонате. Приведенные данные показывают исключительно сильную зависимость эффективности тушения от наличия или отсутствия перекрывания спектральной полосы флуоресценции красителя с поглощением полимера, а также от интенсивности и преобладающего типа ЭДА-взаимодействия в исследованных ПИ.

В случае полиэфиримида V, не поглощающего свет в области флуоресценции Родамина 6Ж, как и еще более прозрачного поликарбоната (эффективность флуоресценции  $f$  в котором при низкой концентрации красителя принята за единицу), тушение полимерной матрицей отсутствует и наблюдается только слабое концентрационное тушение (рис. 2, кривые 1 и 2 соответственно). Для ПИ VI, не поглощающего свет в полосе флуоресценции Родамина 6Ж, но содержащего в полимерной цепи димиидный фрагмент со сравнительно высоким  $E_a$ , имеет место понижение  $f$  на ~1 порядок (кривая 3), на 2 порядка уменьшается  $f$  в слое ПИ I (кривая 4) и практически полностью, на 3–4 порядка – в слое ПИ IV (рис. 2, кривая 5); в последнем случае перекрывание полос поглощения ПИ и флуоресценции красителя является значительным (рис. 1, спектры 4 и 7).

Наблюдаемая зависимость эффективности тушения флуоресценции красителя от степени перекрывания спектров его флуоресценции и поглощения ПИ указывает на резонансный перенос энергии возбуждения. В то же время следует отметить, что эффективность тушения флуоресценции красителей коррелирует с усилением межцепного ЭДА-взаимодействия в этих ПИ: его усиление в приведенном выше ряду ПИ сопровождается и повышением эффективности тушения. Прежде чем перейти к установлению механизма переноса энергии от красителя к ПИ и объяснению соответствующих структурно-химических зависимостей, следует рассмотреть более тривиальные возможные причины наблюдаемого тушения.

Одной из них (наряду с эффектом внутреннего фильтра) может быть ресорбция флуоресценции с объеме слоя, определяемая коэффициентом поглощения слоя на длине волны флуоресценции  $k_f$ , а также геометрией возбуждения и регистрации. Была выбрана фронтальная геометрия возбуждения и регистрации под малым углом  $\vartheta$  по

отношению к падающему пучку внутри малого телесного угла сбора  $\omega$  как наиболее подходящего для сведения к минимуму эффекта реабсорбции. При такой геометрии максимальное понижение выхода флуоресценции за счет реабсорбции можно оценить следующим образом:

$$f/f_0 = \exp(-k_\Phi \Delta / \cos \vartheta), \quad (2)$$

где ширина зоны возбуждения  $\Delta = 1/k$ , если  $k d \gg 1$  (сильное поглощение),  $k$  – коэффициент поглощения на длине волны возбуждения, или  $\Delta = d$ , если  $k d < 1$  (слабое поглощение). Для сильного поглощения и  $\Delta = 10^{-4}$  см при выбранных параметрах  $k_\Phi$ ,  $\Delta$ ,  $\vartheta$  и  $\omega$  максимальное снижение выхода из-за реабсорбции для наиболее неблагоприятного случая (краситель Кумарин 7) составляло не более 40%.

Гораздо более эффективным является тушение, обусловленное не прямым поглощением флуоресценции красителя (излучательный перенос энергии), а диполь-дипольным безызлучательным переносом энергии (БПЭ) возбуждения на низшие состояния переноса заряда с константой скорости, определяемой по формуле

$$k_{\text{ПЭ}} = (1/\tau_0)(R_0/R)^6, \quad (3)$$

где  $\tau_0$  – время жизни возбужденного состояния красителя;  $R_0$  – критическое расстояние переноса, определяемое интегралом перекрывания спектра поглощения КПЗ и флуоресценции красителя, а также квантовым выходом последней;  $R = (n_k + n_t)^{-1/3}$  – среднее расстояние между молекулами красителя с концентрацией  $n_k$  и тушащими центрами с концентрацией  $n_t$ . Из выражения (3) величина тушения выхода флуоресценции красителя в случае БПЭ при высоких концентрациях тушителя  $n_t > (3/4\pi R_0^3) = n_{kp}$  ( $n_{kp}$  – критическая концентрация переноса) составляет

$$q = (f_0/f) - 1 = R_0^6(n_k + n_t)^2 \approx R_0^6 n_t^2 \quad (4)$$

Для  $n_t < n_{kp}$  (расстояние между центрами тушения  $> R_0$ )  $q = n_t/n_{kp}$ .

Экспериментально определенные зависимости  $\lg q$  от  $\lg n_m$  ( $n_m$  – концентрация мономерных звеньев ПИ), полученные при разбавлении наиболее сильного тушителя (ПИ IV) полиэфиримидом ПИ V, для различных красителей показаны на рис. 3. Обнаружено, что для достаточно высоких значений  $n_m > n_{m_0}$  ( $n_{m_0} = 1.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для Кумарина 7 и Родамина 6Ж и  $6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для Оксазина 1) зависимости  $q(n_m)$  квадратичны, что в соответствии с формулой (4) позволяет сделать вывод о том, что в этих условиях значительная доля донорных и акцепторных фрагментов цепей  $\alpha$ , не зависящая от  $n_m$ , образует КПЗ, являющиеся тушающими центрами:  $n_t = \alpha n_m$ .

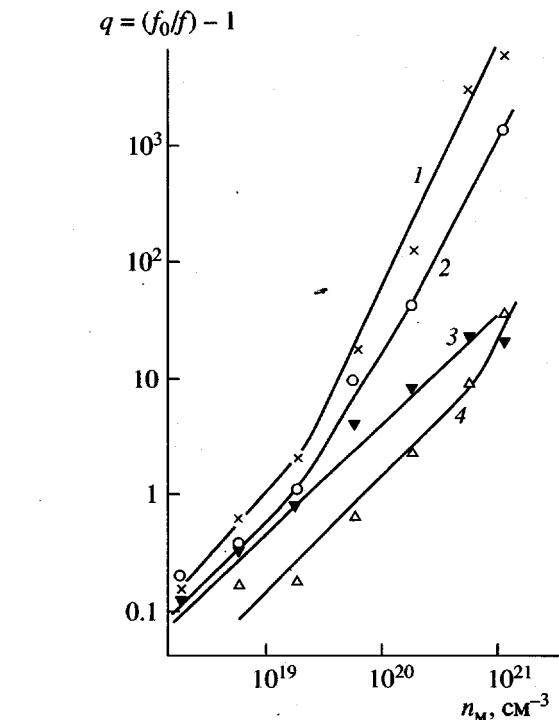


Рис. 3. Зависимость относительного тушения флуоресценции красителей-сенсибилизаторов  $q = (f_0/f) - 1$  от концентрации мономерных звеньев  $n_m$  ПИ IV (1, 2, 4) и ПИ III (3) в матрице ПИ V в смешанных слоях: 1, 3 – Кумарин 7; 2 – Родамин 6Ж; 4 – Оксазин 1. Возбуждение в полосе поглощения красителей.

марина 7 и Родамина 6Ж и  $6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  для Оксазина 1) зависимости  $q(n_m)$  квадратичны, что в соответствии с формулой (4) позволяет сделать вывод о том, что в этих условиях значительная доля донорных и акцепторных фрагментов цепей  $\alpha$ , не зависящая от  $n_m$ , образует КПЗ, являющиеся тушающими центрами:  $n_t = \alpha n_m$ .

Если образование КПЗ происходит в равновесных условиях при поливе слоев из раствора, то доля межцепных звеньев, образующих КПЗ, составляет

$$\alpha = [1 + 2K_p n_m - (1 + 4K_p n_m)^{1/2}] / 2K_p n_m, \quad (5)$$

где  $K_p$  – константа равновесия комплексообразования. Из выражения (5) нетрудно получить, что при  $K_p n_m \gg 1$ ,  $\alpha = 1$ . Соответственно концентрация тушителя (КПЗ)  $n_t = n_m$  при  $K_p n_m \gg 1$  и  $n_t = K_p n_m^2$  ( $K_p n_m < 1$ ).

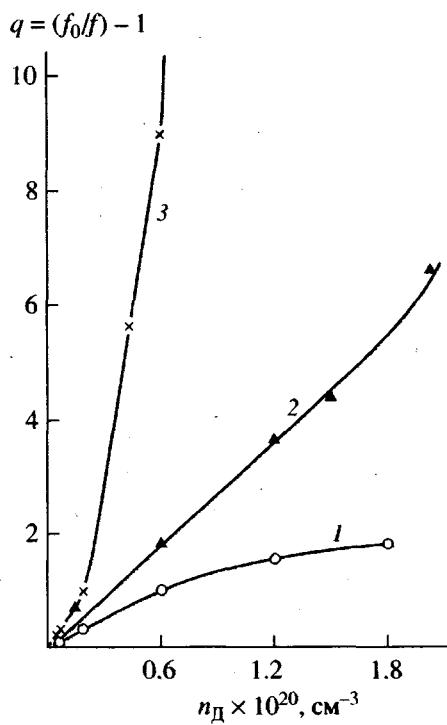


Рис. 4. Зависимость относительного тушения флуоресценции ( $q = (f_0/f) - 1$ ) Родамина 6Ж от концентрации тушителя-донара электрона  $n_{\text{D}}$  ТФА (1, 2) или ТФА фрагментов ПИ IV (3) в полимерной матрице: 1 – ПК + Родамин 6Ж + ТФА; 2 – ПК + Родамин 6Ж + ТФА + ДМДИ ( $n_{\text{D}} = n_{\text{A}}$ ); 3 – ПИ V + Родамин 6Ж + ПИ IV. Возбуждение – в полосе поглощения красителя, регистрация – при  $\lambda > 600 \text{ нм}$ .

Отсюда для высоких  $n_{\text{m}}$  ( $K_p n_{\text{m}} \gg 1$ ,  $n_{\text{t}} > n_{\text{kp}}$ ), считая  $n_{\text{m}} = n_{\text{t}}$ , из рис. 3 для участков квадратичной зависимости  $q(n_{\text{m}})$  можно оценить критическое расстояние и константы скорости переноса энергии от красителей в матрице ПИ IV, если считать, что БПЭ происходит на КПЗ: для Кумарина 7  $R_0 = 41 \text{ \AA}$  и  $k_{\text{ПЭ}} = 8 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , для Родамина 6Ж  $R_0 = 32 \text{ \AA}$  и  $k_{\text{ПЭ}} = 2 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , для Оксазина 1  $R_0 = 17 \text{ \AA}$  и  $k_{\text{ПЭ}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

Следует отметить, что для Оксазина 1 полученные значения  $R_0$  и  $k_{\text{ПЭ}}$  не соответствуют величине интеграла перекрывания спектров (рис. 1).

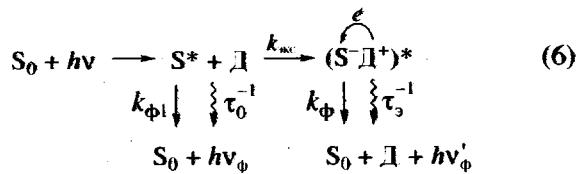
При низких  $n_{\text{m}}$  наблюдается линейная зависимость  $q(n_{\text{m}})$  (рис. 3). Из формул (4) и (5) следует, что в случае тушения по механизму БПЭ зависимость  $q(n_{\text{m}})$  при  $n_{\text{kp}} > n_{\text{t}}$  может быть линейной, если  $n_{\text{m}} = n_{\text{t}}$ , что возможно при достаточно большой величине  $K_p$ :  $K_p > n_{\text{kp}}^{-1} = 3.2 \times 10^{-19} \text{ см}^3$  (200 л/моль).

Специальное исследование зависимости оптической плотности слоев в максимуме полосы КПЗ для ПИ IV ( $\lambda = 500 \text{ нм}$ ) от  $n_{\text{m}}$  (при разбавлении ПИ IV полиэфиримидом ПИ V, не поглощающим в видимой области) показано, что существенное отклонение зависимости Дкпз ( $n_{\text{m}}$ ) от линейной (т.е. понижение доли молекулярных звеньев, образующих КПЗ) наблюдается только при  $n_{\text{m}} < 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Из выражения (5) можно получить, что для ПИ IV  $K_p = 10^{-19} \text{ см}^3$  (60 л/моль).

Поскольку экспериментально  $K_p < n_{\text{kp}}^{-1}$ , линейная зависимость  $q(n_{\text{m}})$  не может быть объяснена в рамках механизма БПЭ. Следует отметить, что линейное тушение доминирует только в случае низкого значения интеграла перекрывания спектров флуоресценции красителя и поглощения полимера-тушителя, и, следовательно, малого вклада диполь-дипольного БПЭ (краситель Оксазин 1, рис. 3). Возможным механизмом линейного тушения может быть перенос электрона от донорного (трифениламинового) фрагмента полимера к возбужденной молекуле красителя. Для выяснения возможности такого механизма исследовано тушение флуоресценции Родамина 6Ж низкомолекулярным донором электрона – трифениламином (ТФА) в ПК. Обнаружено, что при низких концентрациях ТФА ( $n_{\text{D}}$ ) тушение следует штернфольмеровской зависимости

$$q = (f_0/f) - 1 = An_{\text{D}}$$

с константой  $A = 3 \times 10^{-20} \text{ см}^3$ , а при высоких  $n_{\text{D}} > 6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  величина  $q$  достигает предельного значения  $q = q_{\infty}$  и не зависит от  $n_{\text{D}}$  (рис. 4). Такая зависимость  $q(n_{\text{D}})$  характерна для тушения по механизму переноса электрона, протекающую через стадию образования возбужденного комплекса с переносом заряда (эксплекса)



Здесь  $k_{\Phi!}$  и  $k_{\Phi}$  – излучательные константы для возбужденного красителя и эксплекса,  $\tau_0$  и  $\tau_3$  – соответствующие времена жизни,  $k_{\text{ex}}$  – константа скорости образования эксплекса.

Из схемы (6) следует, что наблюдаемое тушение флуоресценции в интегральном режиме регистрации (если спектры флуоресценции красителя и эксиплекса близки) будет выражаться следующим образом:

$$q = (l_m - l_e) k_{\text{екс}} n_D \tau_0 / (l_m + l_e k_{\text{екс}} n_D \tau_0), \quad (7)$$

где  $l_m = k_{\phi} \tau_0$  – квантовый выход флуоресценции красителя,  $l_e = k_{\phi} \tau_e$  – то же для эксиплекса.

Из выражения (7) можно получить, что при  $k_{\text{екс}} n_D \tau_0 \ll l_m / l_e$  тушение следует штерн-фольмеровской зависимости с константой

$$A = k_{\text{екс}} \tau_0 (l_m - l_e) / l_m \quad (8)$$

При  $k_{\text{екс}} n_D \tau_0 \gg l_m / l_e$ ,  $q_{\infty} = l_m / l_e - 1$ ; так как экспериментально  $q_{\infty} = 2$  (рис. 4),  $l_m / l_e = 3$ . Из формулы (8), зная  $l_m / l_e$  и принимая  $\tau_0 = 5 \times 10^{-9}$  с, оцениваем  $k_{\text{екс}} = 9 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с.

При добавлении в слои ПК, содержащие ТФА и Родамин 6Ж, низкомолекулярного аналога акцепторного фрагмента ПИ IV – диметилдимида (ДМДИ) с концентрацией  $n_A = n_D$  наблюдается ускоряющийся, приближающийся к квадратичному, рост величины  $q$ , даже при высоких  $n_D$  (рис. 4), что, безусловно, связано с образованием КПЗ между ТФА и ДМДИ в этом случае и с эффективным БПЭ. При низких  $n_A$  и  $n_D$ , когда концентрация КПЗ мала, тушение следует обычной штерн-фольмеровской зависимости с той же константой, что и при тушении ТФА. Такая же зависимость  $q(n_D)$  (при  $n_D = n_A$ ) в штерн-фольмеровских координатах (Д и А – фрагменты цепи) наблюдается и для тушения Родамина 6Ж ПИ IV в матрице ПИ V, хотя в этом случае равновесная концентрация КПЗ, по-видимому, выше, при одних и тех же  $n_D$ , чем в случае низкомолекулярных ТФА и ДМДИ (рис. 4). Аналогичным образом определены константы  $k_{\text{екс}}$  и для других красителей, равные  $2 \times 10^{-11}$  и  $2.5 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с для Кумарина 7 и Оксазина 1 соответственно.

Прямыми доказательством образования эксиплекса является наблюдение влияния внешнего магнитного поля ( $H \leq 1$  кЭ,  $T = 293$  К) на выход флуоресценции красителей в полимерных слоях, потушенной в процессе эксиплексообразования (магнитный спиновой эффект) (рис. 5, 6). Масштаб действующего магнитного поля и вид зависимости  $\Delta f(H)/f = [f(H) - f(0)]/f(0)$  (рис. 5) свиде-

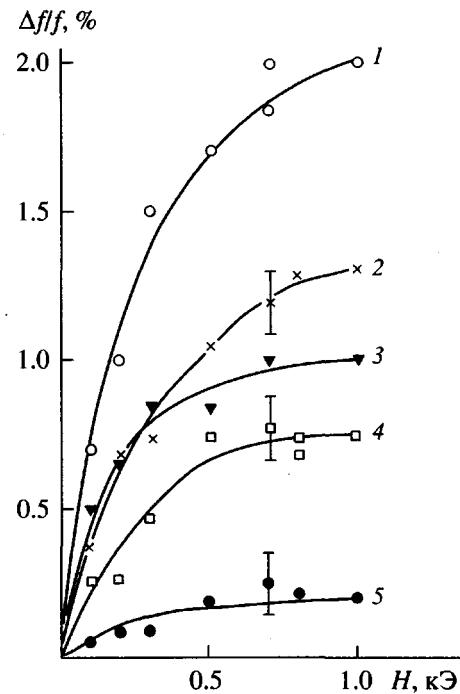


Рис. 5. Зависимость относительного изменения выхода флуоресценции красителя (Родамин 6Ж и Оксазин 1,  $c_k = 3 \times 10^{-3}$  моль/л)  $f(H)/f = (f(H) - f(0))/f(0)$  от напряженности внешнего магнитного поля  $H$  ( $T = 293$  К): 1 – ПИ I + Родамин 6Ж; 2 – ПК + Родамин 6Ж + ТФА (0.6 моль/л); 3 – ПИ V + Оксазин 1 + ПИ IV (1.0 моль/л); 4 – ПК + Родамин 6Ж + ТФА + ДМДИ (по 0.6 моль/л); 5 – ПИ V + Родамин 6Ж + ПИ IV (1.0 моль/л). Возбуждение – в полосе поглощения красителя, регистрация – при  $\lambda > 600$  нм (1, 2, 4, 5) и  $\lambda > 700$  нм (3).

тельствует о том, что влияние поля связано с модулированием синглет-триплетной конверсии, индуцируемой сверхтонким спин-ядерным взаимодействием в спин-коррелированных ион-радикальных парах, связанных взаимными переходами с эксиплексом (СТВ-механизм влияния магнитного поля)



(ИРП – ион-радикальные пары). Здесь  $k_1$  и  $k_{-1}$  – константы скоростей взаимных переходов между ион-радикальными парами и эксиплексом.

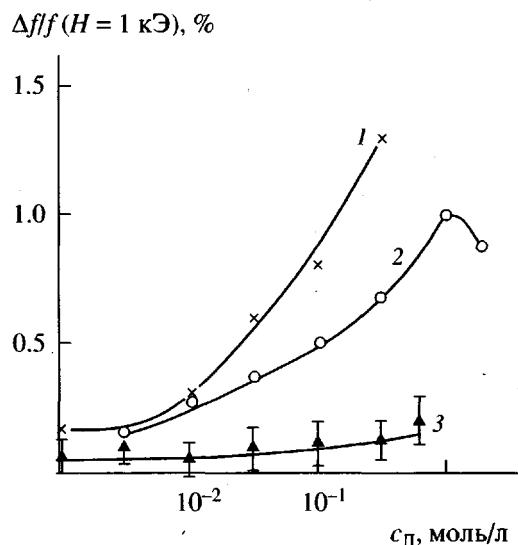


Рис. 6. Зависимость относительного изменения выхода флуоресценции красителя (Родамин 6Ж (1, 3) и Оксазин 1 (2),  $c_K = 3 \times 10^{-3}$  моль/л)  $\Delta f(H)/f(0) = (f(H) - f(0))/f(0)$  в поле  $H = 1$  кЭ ( $T = 293$  К) от концентрации донора электрона  $c_D$  ТФА (1) или ТФА-фрагментов ПИ IV (2, 3) в матрице ПК (1) или ПИ V (2, 3). Возбуждение – в полосе поглощения красителя, регистрация – при  $\lambda > 600$  нм (1, 3) и  $\lambda > 700$  нм (2).

Согласно схеме (9), относительное изменение выхода флуоресценции красителя в магнитном поле выражается следующим образом:

$$\Delta f(H)/f = (\Delta I_s(H)k_{\text{ек}}n_D\tau_0)/(I_m + I_s k_{\text{ек}}n_D\tau_0), \quad (10)$$

где  $\Delta I_s(H)$  – изменение выхода эксиплексной флуоресценции в магнитном поле  $H$ .

Из формулы (10) следует, что величина  $\Delta f(H)/f$  увеличивается с ростом штерн-фольмеровского фактора  $k_{\text{ек}}n_D\tau_0$ , т.е. по мере роста доли эксиплексной флуоресценции и тушения флуоресценции красителя, что хорошо согласуется с экспериментом (рис. 6). Предельное значение  $\Delta f(H)/f$  (при  $k_{\text{ек}}n_D\tau_0 \rightarrow \infty$ )

$$\begin{aligned} \Delta f(H)/f &= \Delta I_s(H)/I_s = \\ &= (k_1 k_{-1} \tau_s \Delta \tau(H))/(1 + k_{-1} \tau)^2, \end{aligned} \quad (11)$$

т.е. определяется изменением в магнитном поле  $H$  времени жизни (стационарной концентрации) ион-радикальных пар,  $\Delta \tau(H)$ , а также константами скоростей взаимных переходов  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

Из рис. 6 видно, что для композиций Родамин 6Ж + ТФА в матрице ПК (кривая 1) и Оксазин-1 + ПИ IV в матрице ПИ V (кривая 2), когда туше-

ние происходит по механизму переноса электрона (образование эксиплекса) и величина  $\Delta f(H)/f$  возрастает с повышением концентрации донора электрона  $c_D$  (т.е. штерн-фольмеровского фактора, так как  $c_D \sim p_D$ ), ее значение намного превышает аналогичное значение для композиции (Родамин 6Ж + ПИ IV в матрице ПИ V, кривая 3), в которой тушение происходит по механизму БПЭ, поскольку в таком случае в процессе тушения не участвуют магниточувствительные спин-коррелированные состояния. Поэтому имеется корреляция данной величины со степенью межцепного ЭДА-взаимодействия в ПИ: чем сильнее взаимодействие (при постоянных донорных свойствах, как это происходит в ряду трифениламиновых ПИ I–ПИ IV), тем существенно ниже величина  $\Delta f(H)/f$ . Образование межцепных КПЗ препятствует образованию эксиплекса с красителем как за счет непосредственного связывания донорной компоненты, так и вследствие эффективного ферстеровского БПЭ на КПЗ (снижение времени жизни  $\tau_0$  в выражении (10), т.е. штерн-фольмеровского фактора). В случае преимущественно внутрицепного ЭДА взаимодействия (ПИ III) не происходит эффективный БПЭ с возбужденного красителя на состояния с внутримолекулярным переносом заряда прежде всего по энергетическим причинам, и тушение носит штерн-фольмеровский характер (рис. 3).

Интересно отметить, что для красителя Оксазин 1 при высоком содержании тушителя ПИ IV также наблюдается квадратичное тушение из-за БПЭ (рис. 3) с параметрами  $R = 17 \text{ \AA}$  и  $k_{\text{ПЭ}} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , хотя даже небольшое перекрывание спектров отсутствует (рис. 1). В то же время имеется очень хорошее перекрывание спектра флуоресценции этого красителя с поглощением стабильных ИК-центров (рис. 1, кривая 9), которые отождествляются с катион-радикалами  $D^+$  трифениламиновых фрагментов ПИ, стабилизированными в поле противоионов, поэтому можно предположить, что наблюдаемое для Оксазина 1 при высоких концентрациях ПИ IV тушение (рис. 3) связано с БПЭ от красителя на пары  $D^+X^-$ , присутствующие в концентрации  $n \geq n_{\text{кр}}$ .

Из данных работы [7], зная оптическую плотность поглощения этих пар в чистом ПИ IV в максимуме ( $\lambda = 740$  нм,  $D_\lambda = 0.1$ ), можно оценить их концентрацию ( $n \approx 1.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и из нее критическое расстояние переноса энергии  $R_0 \geq 60 \text{ \AA}$ , что сильно отличается от значения, которое мы получили выше ( $17 \text{ \AA}$ ), предполагая БПЭ на межцепной КПЗ. Высокое значение  $R_0$  может быть обусловлено как более полным перекрыванием спектров

(рис. 1), так и высоким ( $\epsilon \geq 2 \times 10^4$  л/моль см) мольным коэффициентом экстинкции пар  $D^+X^-$ .

Эффективный БПЭ на межцепные КПЗ (Кумарин 7 и Родамин 6Ж) или стабилизированные пары  $D^+X^-$  (Оксазин 1) приводят к эффективной сенсибилизированной фотогенерации заряженных носителей тока [7]. Полевые зависимости квантового выхода фотогенерации  $\beta(E)$ , характеризующие разделение в паре электрон–дырка, термополевая диссоциация которой приводит к образованию носителей тока, подобны аналогичным зависимостям для слоев несенсибилизованных ПИ при возбуждении в полосе КПЗ (Кумарин 7 и Родамин 6Ж) или пар  $D^+X^-$  (Оксазин 1). Это свидетельствует о том, что механизм фотогенерации носителей в обоих случаях одинаков, и роль БПЭ состоит только в эффективном возбуждении соответствующих центров генерации, что и определяет “универсальный” характер сенсибилизации. Данный вывод подтверждается также наблюдением влияния магнитного поля диапазона СТВ на квантовый выход сенсибилизированной фотогенерации при наличии эффективного БПЭ от красителя.

Обнаружено, что альтернативный механизм сенсибилизированной фотогенерации носителей заряда в исследованных ПИ, заключающийся в образовании эксиплекса между возбужденной молекулой красителя и трифениламиновым фрагментом полимерной цепи, доминирует только в случае слабого межцепного (ПИ I) или преобладающего внутрицепного (ПИ II и ПИ III) ЭДА-взаимодействия, когда скорость БПЭ на межцепные КПЗ много меньше скорости образования эксиплекса (переноса электрона),  $k_{\text{ПЭ}} \ll k_{\text{эксп}} n_D < 4 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ . В этом случае квантовый выход сенсибилизированной фотогенерации носителей и его параметры определяются химической природой красителя.

Таким образом, на основании приведенных выше исследований и анализа полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что тушение флуоресценции красителей в фото проводящих ПИ и связанная с ним сенсибилизированная фотогенерация носителей заряда определяются двумя конкурирующими процессами: безызлучательным переносом энергии на межцепные КПЗ и имеющиеся в этих полимерах стабилизированные катион-радикалы (пул-френкелевские пары) или через состояния с переносом заряда (эксиплексы) между возбужденными красителями и электронодонорными фрагментами цепей ПИ в зависимости от характера (меж- или

внутрицепного) и интенсивности превалирующего ЭДА-взаимодействия в этих полимерах.

Первый механизм – определяющий в ПИ, где преобладающим является образование межцепных КПЗ; он объясняет “универсальный” характер сенсибилизации, наблюдающийся в этом случае.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Hasegawa M., Mita I., Kochi M., Yokota R. // J. Polym. Sci. C. 1989. V. 27. № 8. P. 263.
- Takimoto A., Wakemoto H., Ogawa H. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 5. P. 2799.
- Wu J.W., Valley J.F., Elmer S., Binkley E.S., Kenney J.T., Lipscomb G.E., Lytel R. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 3. P. 225.
- Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
- Котов Б.В., Гордина Т.А., Вощев В.С., Колников О.В., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
- Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
- Ламская Е.В., Котов Б.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1397.
- Гордина Т.А., Котов Б.В., Колников О.В., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 378.
- Василенко Н.А., Ахметьева Е.И., Свиридов Е.Б., Берендяев В.И., Рогожкина Е.Д., Алкаева О.Ф., Кошелев К.К., Изюмников А.Л., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1549.
- Румянцев Б.М., Балабанов Е.И., Семенова Л.В., Юдин Г.И., Меленчук Л.А. // Успехи научной фотографии. Физика и химия полиметиновых красителей, спектральная сенсибилизация. М.: Наука, 1984. Т. 22. С. 161.
- Франкевич Е.Л. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 154. С. 195.
- Пебалк Д.В., Спасибин Ю.Л., Котов Б.В., Выгодский Я.С., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.

## Mechanisms of the Energy and Electron Transfer during Sensitization of Soluble Photoconducting Polyimides

B. M. Rumyantsev, V. I. Berendyaev, and B. V. Kotov

Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—The effect of fluorescence quenching was observed for several sensitizing dyes in the films of soluble photoconducting polyimides. The efficiency of quenching, as well as the efficiency of photogeneration sensitization, depends on the type and strength of the electron donor–acceptor (EDA) interaction in these polymers. PIs with pronounced interchain EDA interaction and a sufficiently large overlap between the fluorescence spectra of dyes (Coumarin 30, Rhodamine 6G) and the absorption spectra of interchain charge-transfer (CT) complexes in PI, the quenching obeys a quadratic dependence on the concentration of these CT complexes, in accordance with the Ferster equation. Parameters of the nonradiative dipole–dipole energy transfer, including the critical distance and the transfer rate constant, are determined. For a low overlap between the fluorescence and absorption spectra (Oxazine 1), the quenching follows the Stern–Volmer law and is determined by the formation of an exciplex between the excited dye molecule and a do not (triphenylamine) fragment of the PI chain (electron transfer mechanism). This is confirmed by the effect of the applied magnetic field ( $H < 1$  kOe;  $T = 293$  K) on the fluorescence from exciplexes related by mutual transitions to the radical ion pairs whose thermal and field-induced dissociation leads to sensitized photogeneration of charge carrier. For PIs with predominant formation of interchain CT complexes, the energy is transferred by an efficient nonradiative mechanism from the dye (Oxazine 1) to the radical cations of triphenylamine fragments in the polymer chains, stabilized in the field of counterion (Poole–Frenkel pairs). These radicals absorb in the red and near-IR spectral region, outside the fluorescence band of CT complexes. No effective nonradiative energy transfer was observed in PIs with dominating intrachain EDA interactions. The nonradiative energy transfer from dye molecules to interchain CT complexes and stabilized radical cations, observed in this work, provides explanation for the mechanism of “universal” sensitization of the charge carrier photogeneration reported for some of these PIs.