

УДК 541.64

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОПРОЦЕССОВ  
В ПОЛИМЕРНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ

Ванников А. В., Гришина А. Д.

Рассмотрены процессы спектральной сенсибилизации полимерных электронных донорно-акцепторных (ЭДА) систем, в результате которой под воздействием видимого света происходит перенос электрона и образуются заряженные частицы. Обсуждаются проблемы практического использования явления при разработке светочувствительных регистрирующих слоев, фотовольтаических ячеек, преобразующих световое излучение в электрическую энергию, и полимерных фотопроводников.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1105
II. Проблемы практического использования сенсибилизированного фотопереноса электрона в ЭДА-комплексах . . . . .	1107
III. Реакции с участием сенсибилизатора в переносе электрона . . . . .	1112
IV. Сенсибилизация посредством переноса энергии . . . . .	1130
V. Комплексы органических соединений с молекулярным кислородом . . . . .	1133

## I. ВВЕДЕНИЕ

Сенсибилизация реакций переноса электрона в ЭДА-комплексах к излучению определенных длин волн, особенно к видимому спектральному диапазону, подробно исследуется как фундаментальная проблема воздействия электромагнитного излучения на органические системы, а также в связи с возможностью практического приложения этого явления. Речь идет об использовании органических комплексов в качестве фотопроводников, светочувствительных регистрирующих слоев, в фотовольтаических ячейках, преобразующих солнечную энергию в электрическую. Сенсибилизация имеет существенное значение также в процессе фотоокисления органических соединений и при утилизации солнечной энергии фотохимическими методами.

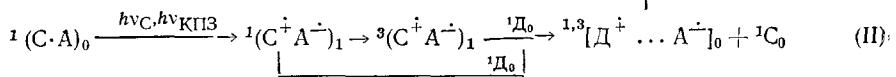
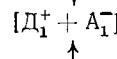
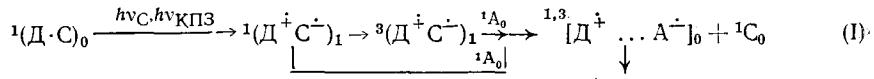
В настоящем обзоре в понятие «полимерные электронные донорно-акцепторные (ЭДА) комплексы» включается не только комплексы, образованные полимерными компонентами, но и комплексы, которые содержат низкомолекулярные соединения, распределенные в полимерной матрице.

Ниже рассмотрены вопросы спектральной сенсибилизации полимерных композиций, включающих доноры (Д), акцепторы (А), а также слабые комплексы с переносом заряда (КПЗ или Д·А). Сенсибилизация осуществляется введением дополнительного компонента — сенсибилизатора (С), обладающего оптическим поглощением в заданном диапазоне длин волн. В настоящем обзоре не обсуждаются процессы, подробно освещенные в публикациях [1—3] и основанные на реакции ионной диссоциации полимерных КПЗ ( $D \cdot A \xrightarrow{h\nu_{KПZ}} D^+ + A^-$ ) в результате их прямого фотовозбуждения. Рассмотрены реакции сенсибилизированного переноса электрона и реакции, обусловленные сенсибилизированным образованием синглетного кислорода.

## 1. Основные типы сенсибилизации реакций с переносом заряда

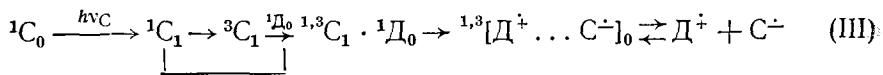
а) Реакции с участием сенсибилизатора в процессе переноса электрона

Сенсибилизатор формирует КПЗ с донорным или акцепторным компонентом:

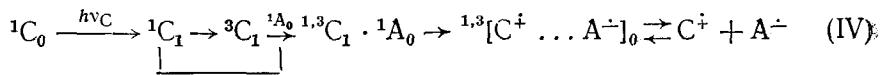
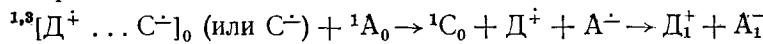


Здесь  ${}^{1,3}(D^+ C^-)_1$ ;  ${}^{1,3}(C^+ A^-)_1$  — синглетно- или триплетно-возбужденный комплексы;  ${}^{1,3}[D^+ \dots A^-]_0$  — геминальная ион-радикальная пара в синглетном или триплетном состоянии.

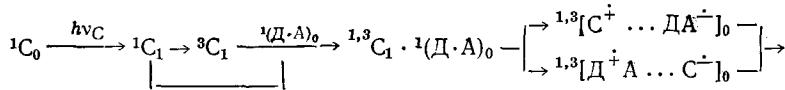
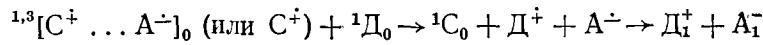
Сенсибилизатор формирует столкновительный комплекс с донорным или акцепторным компонентами, а также с комплексом  ${}^1(D \cdot A)_0$ :



вторичная реакция:

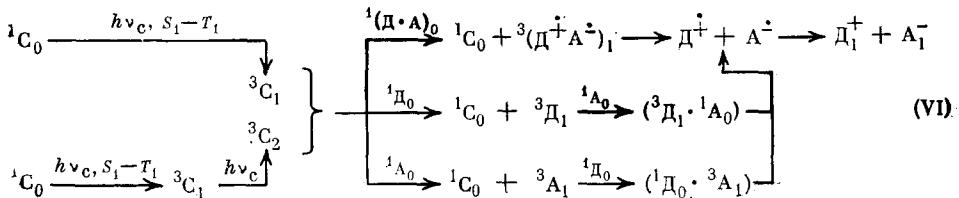


вторичная реакция:



${}^{1,3}C_1 \cdot {}^1D_0$ ;  ${}^{1,3}C_1 \cdot {}^1A_0$ ;  ${}^{1,3}C_1 \cdot {}^1(D \cdot A)_0$  — столкновительные комплексы.

б) Одноквантово- или двухквантово-возбужденный сенсибилизатор является донором триплетной энергии



Процессы (I) — (VI) принято называть автосенсибилизацией в том случае, если  $C \equiv D_1^+$  или  $A_1^-$ .

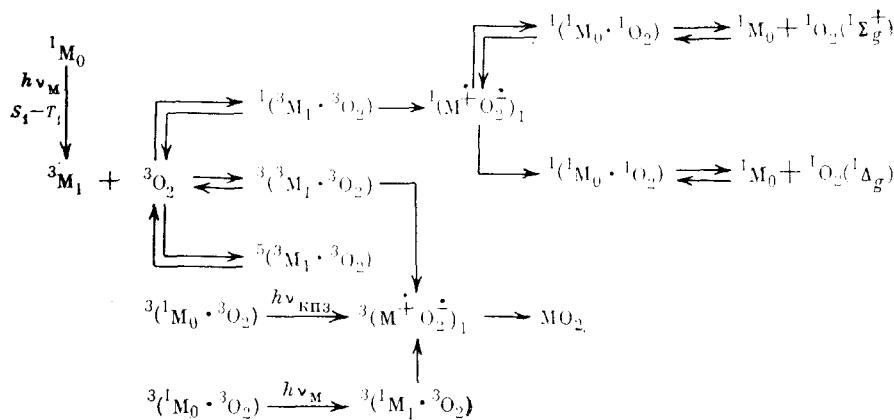
в) Реакции с участием синглетного кислорода

В присутствии  $O_2$  в реакции с триплетно-возбужденной органической молекулой ( ${}^3M_1$ ) образуется кислород в синглетном состоянии ( ${}^1O_2$  может быть в состоянии  ${}^1\Sigma_g^+$  и  ${}^1\Delta_g$ ). Реакции с участием  ${}^1O_2$  используются в процессах регистрации информации.

Квантовый выход  ${}^1\text{O}_2$  определяется взаимным положением уровней  $E({}^3\text{M}_1)$  и возбужденного состояния с переносом заряда  $E[{}^{1,3}(\text{M}^+\text{O}_2^-)_1]$ . Уровень  $E[{}^{1,3}(\text{M}^+\text{O}_2^-)_1]$  лежит ниже, чем  $E({}^3\text{M}_1)$ .

Синглетный кислород образуется по реакциям:

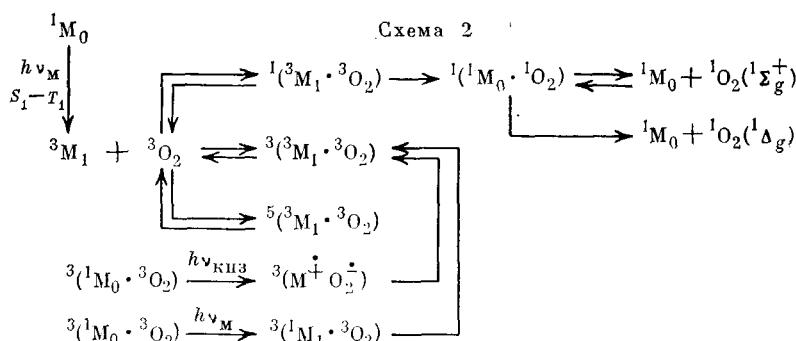
Схема 1



Уровень  $E[{}^{1,3}(\text{M}^+\text{O}_2^-)_1]$  лежит выше, чем  $E({}^3\text{M}_1)$  [4, 5].

В этом процессе исключено прямое участие состояний  ${}^{1,3}(\text{M}^+\text{O}_2^-)_1$ :

Схема 2



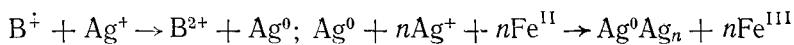
Сравнение реакций по схемам 1 и 2 показывает, что во втором случае реализуется один путь распада столкновительного комплекса  ${}^3\text{M}_1 \cdot {}^3\text{O}_2$  через синглетное состояние  ${}^1({}^3\text{M}_1 \cdot {}^3\text{O}_2)$  с образованием синглетного кислорода, в первом — при прочих равных условиях добавляется реакция распада через состояние  ${}^3(\text{M}^+\text{O}_2^-)_1$ , не приводящая к  ${}^1\text{O}_2$ . Учитывая соотношение заселенностей уровней с различной мультиплетностью, можно предположить, что квантовый выход образования синглетного кислорода по схеме 2 будет в четыре раза превышать квантовый выход по схеме 1.

## II. ПРОБЛЕМЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В ЭДА-КОМПЛЕКСАХ

При разработке регистрирующих полимерных донорно-акцепторных систем или фотовольтаических ячеек, чувствительных к заданному диапазону длин волн, в качестве сенсибилизаторов используют красители различных классов (цианиновые, тиазиновые, ксантеновые и др.), ионы переменной валентности, порфирины, которые применяются в галоген-серебряной фотографии [6, 7] и при создании жидкофазных фотохимических систем, преобразующих энергию солнечного излучения в электрическую или химическую [8—11].

Сенсибилизированное комплексами рутения (в том числе *tris*-(2,2'-дипиридил)-рутением(II) —  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ), порфиринами и красителями

восстановление акцепторов — виологенов ( $B^{2+}$ ) в присутствии доноров различной природы успешно исследуется в последние годы в связи с поиском новых систем для запасания солнечной энергии [8–12]. Одновременно с целью создания несеребряных (или малосеребряных) процессов регистрации информации изучается восстановление акцепторов — виологенов в донорной матрице поливинилового спирта (ПВС) в условиях фотовозбуждения дополнительно введенных сенсибилизаторов: рибофлавина [13, 14], бензофенона [15]. С этой целью может быть также использована система из  $B^{2+}$  и  $Ru(bipy)_3^{2+}$ , введенная в матрицу из целлофана [12]. Наибольшая светочувствительность получена в нанесенной на триацетатную подложку композиции из донора ПВС, акцептора —  $N,N'$ -бис(-*p*-цианофенил)-(*4',4'*-дипиридил)хлорида и сенсибилизатора — рибофлавина. Возбуждение рибофлавина светом с  $\lambda \approx 360$ –440 нм в донорной матрице ПВС обеспечивает переход электрона от матрицы на сенсибилизатор с образованием восстановленной формы рибофлавина — семихионного радикала с квантовым выходом 0,09 [16]. В присутствии  $B^{2+}$  последующий темновой переход электрона от этого радикала на виологен обеспечивает образование центров скрытого изображения — катион-радикалов  $B^{\dot{+}}$ , для визуализации и усиления которого используется процесс физического проявления [14] с образованием видимого изображения из металлического серебра:



Чувствительность  $S_{0,1}$  к монохроматическому свету с  $\lambda_{\text{над}} = 436$  нм определялась как обратная величина экспозиции  $H_{0,1}$  (в Дж/см<sup>2</sup>), при которой после проявления оптическая плотность на экспонированных участках на 0,1 превышает оптическую плотность на неэкспонированных участках (плотность вуали) [14]:

$$S_{0,1} = 1/H_{0,1} = 6,62 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \text{ Дж}^{-1}$$

Делаются попытки создания жидкофазных фотогальванических ячеек, основанных на фотовосстановлении тиазиновых красителей в присутствии Fe(II) [17–18]. Различные варианты регистрации светового воздействия, заключающиеся в фотовосстановлении тиазиновых красителей в присутствии доноров различной природы и последующей передаче электрона от восстановленной формы красителя на катионы металлов в твердых матрицах, приводятся в работе Остера [19].

Продукты фотовосстановления тиазиновых красителей — семихионные радикалы — инициируют полимеризацию виниловых и акриловых мономеров [19–22]. Для фазовой записи голограмм применена система, основанная на инициированной катион-радикалами  $MgH^+$  ( $Mg^+$  — краситель метиленовый голубой) полимеризации акриловых мономеров [23]. Эффективное фотовосстановление  $Mg^+$  было обеспечено присутствием в реакционной смеси донора — толуолсульфоновой кислоты. Голограммы записывались лазерным излучением  $\lambda = 632,8$  нм, вызывающим фотовозбуждение красителя  $Mg^+$ . Установлено [23], что за фазовую запись ответственны два механизма: первый — образование рельефа, второй — изменение коэффициента преломления среды в результате полимеризации. Для фиксирования светочувствительного слоя в состав реакционной смеси вводили 4-нитрофенилуксусную кислоту. Краситель  $Mg^+$  необратимо разрушается в условиях фотовозбуждения кислоты УФ-излучением. Достигнуты светочувствительность  $\sim 10^3$  см<sup>2</sup>/Дж, разрешение 1500 м<sup>-1</sup>, дифракционная эффективность  $\sim 45\%$ : вклад от изменения коэффициента преломления  $\sim 12\%$ , модуляция толщины  $\sim 33\%$ .

Высокую светочувствительность, приближающуюся к галогенсеребряным эмульсиям ( $S_{0,2} = 3 \cdot 10^6$  см<sup>2</sup>/Дж для негативного процесса и  $3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж для позитивного), имеют желатиновые слои, содержащие N-винилкарбазол (ВК) и СВГ<sub>4</sub>, распределенные в матрице в виде частиц размером от 0,5 до 20 мкм [24]. В зависимости от последовательности фотовозбуждения и термообработок реализуется позитивный или негативный процесс. В условиях фотовозбуждения сенсибилизатора — КПЗ

ВК·СBr<sub>4</sub> происходит его ионная диссоциация с образованием активных продуктов ВК<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>...СBr<sub>3</sub>, инициирующих полимеризацию ВК, высокая концентрация которого определяется диспергированным состоянием. Высокий квантовый выход полимера достигается последующим усилением изображения за счет чередования термообработки и интенсивной засветки всего слоя.

Для регистрации информации предложены сенсибилизированные донорно-акцепторные системы на основе акцепторов — солей диазония [16, 25—33] (4-диазофениламиносульфоната, солей общей формулы  $n\text{-X—C}_6\text{H}_4\text{—N}^+\text{—N}\equiv\text{N}^- \text{BF}_4^-$ , где X = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>O, Br, CH<sub>3</sub>COO, NO<sub>2</sub>). В качестве доноров используются толуолсульфоновая кислота, *n*-толуолсульфонат натрия, дифениламин, 1,4-диазодицикло-2,2,2-октан [25—28], фосфорноватистая кислота, аскорбиновая кислота, полимерная матрица ПВС (в сочетании с пластификатором — полиэтиленгликолем) [16, 29—33].

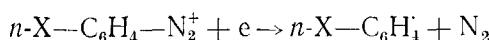
Сенсибилизаторами служат красители (тиазиновые, акридиновые, ксантеновые), рибофлавин [16, 25—33], ионы переменной валентности [33]. Необходимыми компонентами являются также фенолы и кислотный стабилизатор. В этих системах запись информации обусловлена распадом акцепторов (солей диазония) в результате перехода электрона сначала от донора на фотовозбужденный сенсибилизатор и затем от восстановленного сенсибилизатора на акцептор.

Изображение появляется при обработке экспонированного слоя аммиаком, обеспечивающей преобразование фенолов RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH в фенолят-ионы (RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sup>-</sup>). Последние, обладая повышенными по сравнению с RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH донорными свойствами, вступают в темновую реакцию азосочетания с сохранившимся на неэкспонированных участках акцептором — диазониевой солью. Это приводит к образованию азокрасителя и окрашиванию неэкспонированных участков:



Продукты фоторазложения солей диазония не реагируют с фенолят-ионами.

В зависимости от полярности среды распад солей диазония протекает либо по ионному (гетеролитический распад в полярных матрицах), либо по радикальному механизму (гомолитический распад в неполярных матрицах):



В результате взаимодействия арильных радикалов, образующихся при гомолитическом распаде, с Н-донорами (RH) возникают новые донорные свободные радикалы (R<sup>·</sup>), вызывающие дополнительный распад соли диазония [16, 27]. Образование свободных радикалов используется для инициирования полимеризации дополнительно введенного в слой акриламида [28]. В системе, содержащей акцептор — 4-диазодифениламиносульфонат, донор — *n*-толуолсульфонат натрия, сенсибилизатор — Mg<sup>+</sup>, а также акриламид, при фотовозбуждении Mg<sup>+</sup> светом с  $\lambda=665$  нм образуется полиакриламид (молекулярная масса  $M=7 \cdot 10^6$ ) с квантовым выходом  $\varphi=1,3 \cdot 10^4$ . Как отмечено выше, фоточувствительный краситель Mg<sup>+</sup> и в отсутствие соли диазония инициирует полимеризацию мономерных производных акриламида. Например [28], преобразование акриламида в полимер ( $M=9 \cdot 10^5$ ) протекает с квантовым выходом  $1,7 \cdot 10^3$ .

Известно, что слои на основе доноров — поливинилкарбазола (ПВК), полиэпоксипропилкарбазола (ПЭПК) и акцепторов различной природы при дополнительном введении сенсибилизирующих красителей приобретают фоточувствительность в широком спектральном диапазоне, включающем полосу поглощения красителя. Эффективными спектральными сенсибилизаторами для ПВК являются родамин 6Ж, кумарин 6 [34], эозин [35], а также цианиновые красители с электроноакцепторными свойствами [36], основной уровень которых лежит ниже верхней грани-

цы валентной зоны ПВК. Эффекты сенсибилизированной фотопроводимости в этих системах подробно обсуждаются в работах [1—3].

Следует заметить, что для слоев ПВК широко применяется также инжекционная и химическая сенсибилизации. Инжекционная сенсибилизация на границе ПВК/селен возникает при введении ароматических молекул и обусловлена формированием на границе раздела фаз КПЗ между селеном и ароматической молекулой [37], выравнивающих «потолки» валентных зон селена и ПВК и обеспечивающих переход в ПВК дырок<sup>1</sup>, фотогенерированных в селене.

Химическая сенсибилизация обеспечивается введением таких добавок, как трихлоруксусная кислота [38], соли диазония [39—43] в систему, состоящую из донора (ПВК) и спектрального сенсибилизатора или акцептора (*o*-динитробензола, тринитрофлюоренона). Введение этих добавок приводит к увеличению почти на порядок фотопроводимости системы и появлению «эффекта памяти», заключающегося в увеличении на 3—4 порядка (до 24 ч) времени спада фототока после выключения освещения. Эффекты связаны с взаимодействием образующихся при фотопереносе электрона анион-радикалов ( $A^-$  или  $C^-$ ) с введенными добавками (например,  $A^- + H^+ \rightarrow HA^-$ ), приводящему к снижению константы скорости объемной рекомбинации электронно-дырочных пар. «Эффект памяти» используется при записи информации в электрофотографическом режиме. Упрощенная схема электрофотографического процесса на слоях ПВК заключается в следующем: слои заряжаются равномерно отрицательным зарядом с помощью коронного разряда. При экспонировании в участках слоя, на которые воздействует свет, генерируются свободные дырки, рекомбинирующие с поверхностным отрицательным зарядом. В результате формируется рельеф потенциала на поверхности, повторяющий распределение освещенности при экспонировании. Проявление проводится с помощью заряженных частиц красителя [1, 44, гл. 2]. Время всего процесса от экспонирования до проявления определяется временем «удерживания» заряда на поверхности, которое, вообще говоря, мало (не более нескольких минут). «Эффект памяти» позволяет существенно упростить процесс и проводить экспонирование незаряженной поверхности пленки, т. е. разделить во времени и аппаратурно стадии заряжения и экспонирования. Сохранение на экспонированных участках повышенной электропроводности делает возможным визуализацию изображения заряжением поверхности через продолжительное время после экспонирования.

В фотовольтаических ячейках и в процессах записи информации могут быть использованы системы, представляющие сочетание тонких слоев металлов и органических полупроводников. Для электрофотографического процесса применяют слои чистого ПВК или ПВК, содержащего диспергированный ZnO [45], нанесенные на металлический слой. Для сенсибилизации этих систем к видимому свету на границу раздела фаз металл/органический слой вводят краситель. Применяя красители различной природы (сенсибилизаторы либо для ZnO, либо для ПВК), авторы работы [45] установили, что первичной стадией является фотокисление красителя-сенсибилизатора с передачей электрона от фотовозбужденного красителя на ZnO, а вторичной — переход электрона от ПВК на окисленный сенсибилизатор. В результате этого процесса возникает пара заряженных частиц, которые могут рекомбинировать или разойтись в объем, внося вклад в фотопроводимость слоя.

Особый интерес представляет применение органических слоев в фотовольтаических ячейках для преобразования солнечной энергии в электрическую. Обычно для этой цели используется барьер Шоттки, который возникает в органическом слое при его контакте с металлом. Так как органические полупроводники обладают, как правило, *p*-типом про-

<sup>1</sup> Здесь и далее говорится о носителях заряда *p*-типа (дырках) и *n*-типа (электронах) в тех случаях, когда имеется возможность движения электронов по системе  $M \cdots M^+ \cdots M$  и  $M \cdots M^- \cdots M$ , где  $M$  — нейтральная молекула,  $M^+$ ,  $M^-$  — катион- и анион-радикалы.

водимости, необходимым условием для образования барьера Шоттки является условие  $\Phi_m < \Phi_{pp}$  ( $\Phi_m$ ,  $\Phi_{pp}$  — работа выхода из металла и полупроводника соответственно). В этом случае при контакте органический слой заряжается положительно, металлический — отрицательно, высота барьера Шоттки не превышает разности  $V_0 = \Phi_{pp} - \Phi_m$ , а электрическое поле в барьерной области составляет  $E_d = 2V_0/d$  ( $d$  — ширина барьера).

Достоинствами систем на основе барьера Шоттки являются низкая стоимость необходимых компонентов и технологичность процесса изготовления ячеек. Среди большого числа работ, посвященных этой проблеме, нас будут интересовать сообщения о получении органических слоев на основе фталоцианина без металла (Фтц), диспергированного в полимерной матрице [46—48]. На таких слоях, сенсибилизированных красителями, удалось получить максимальные среди органических систем значения к. п. д. (несколько процентов). В принципе механизм генерации носителей заряда в этих системах тот же, что и в органических слоях с гомогенным распределением красителя и полупроводника в полимере. Однако имеется и специфика, связанная с тем, что краситель распределяется на границе раздела диспергированный Фтц/металл. В этом случае редокс-процессы в твердотельной системе идут с переносом электрона через межфазную границу. Кроме того, для Фтц можно использовать представления зонной модели твердого тела. По сравнению с напыленными слоями Фтц полимерные слои с диспергированными частицами Фтц позволяют получить ячейки со значительно большими к. п. д. [48]. Основным элементом фотовольтаической ячейки является тонкий ( $\sim 1$  мкм) слой полимера (ПВА, ПВК, поликарбонат), в котором равномерно распределены частицы поликристаллического Фтц с линейными размерами в несколько сотен ангстрем. Этот слой наносится на проводящую подложку, формирующую с ним омический контакт (для этого необходимо выполнение условия  $\Phi_{подл} > \Phi_{Фтц}$ ). В качестве проводящей подложки обычно используют прозрачный слой  $SnO_2$  на стекле или кварце, а также металлы — Au, Ag, Cu, Pt. На свободную поверхность органического слоя напыляется полупрозрачный слой металла с небольшой работой выхода. Наиболее стабильные характеристики ячеек получены с In ( $\Phi_{In} = 4,0$  эВ,  $\Phi_{Фтц} = 5,1$  эВ). При освещении ячейки со стороны металлического слоя (для максимальной эффективности важно, чтобы весь свет поглощался в области барьера) генерируются электронно-дырочные пары, в поле  $E_d$  происходит их разделение, электрон переходит в металл, а положительный заряд — в объем полупроводника. Если ячейка электрически замкнута, то в цепи возникает при освещении ток короткого замыкания  $I_{кз}$ . При размыкании на металлическом и  $SnO_2$ -слоях генерируется разность потенциалов — фото-ЭДС разомкнутой цепи ( $V_{pp}$ ), которая не может превышать  $V_0$ . При включении во внешнюю цепь нагруженного сопротивления  $R$  его величина определяет значения  $V$  и  $I$ , генерируемых при освещении ячейки, при этом полезная работа равна  $V \cdot I$ .

Значения фото-ЭДС и фототока, при которых полезная работа максимальна, обозначают как  $V_{макс}$  и  $I_{макс}$ . Для оценки к. п. д. ячейки вводится так называемый фактор заполнения  $F$  [34]:

$$F = \frac{I_{макс}V_{макс}}{I_{кз}V_0}$$

Значения  $I_{кз}$ ,  $V_0$  и  $F$  можно рассчитать из вольт-амперной характеристики ячейки при освещении.

К. п. д. фотовольтаической ячейки можно рассчитывать на интенсивность света, падающего на ячейку ( $L_t$ ):

$$\eta = \frac{I_{кз}V_0F}{L_t} \cdot 100 \% \quad (1)$$

или на интенсивность света, прошедшего металлический электрод ( $L_t$ ):

$$\eta' = \frac{I_{кз}V_0F}{L_t} \cdot 100 \% \quad (2)$$

К. п. д.  $\eta$  характеризует эффективность работы ячейки в целом, а  $\eta'$  — эффективность преобразования энергии на барьере.

Из величины  $I_{\text{кз}}$  получают квантовую эффективность фотогенерации носителей заряда [34]:

$$\varphi = 1,24 I_{\text{кз}} / L_t \lambda_{\text{пад}} \quad (3)$$

$I_{\text{кз}}$  в  $\text{A}/\text{см}^2$ ,  $L_t$  в  $\text{Вт}/\text{см}^2$ ,  $\lambda_{\text{пад}}$ , нм — длина волны падающего излучения. Спектр фототока коррелирует со спектром поглощения Фтц, что свидетельствует о независимости  $\varphi$  от  $\lambda_{\text{пад}}$  ( $\varphi=0,27$ , а  $F=0,33$ ). Для монохроматического излучения  $\lambda_{\text{пад}}=670$  нм,  $L_t=6 \text{ мкВт}/\text{см}^2$ ,  $I_{\text{кз}}=1,4 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{см}^2$ ,  $V_0=0,86 \text{ В}$ ,  $\eta'=6,5\%$ ,  $\eta=2\%$ . Однако для излучения того же спектрального состава, что и солнечное,  $L_t=1 \text{ мВт}/\text{см}^2$  (0,01 интенсивности солнечного излучения), а  $\eta'=0,5\%$ . При увеличении  $L_t$  до 10 мВт/см<sup>2</sup>  $\eta'$  падает до 0,07%. Наиболее понятные пути увеличения  $\eta'$  связаны с повышением  $I_{\text{кз}}$  за счет увеличения  $\varphi$  и более эффективного поглощения солнечного света, так как оптическое поглощение Фтц в зеленой зоне спектра, где сосредоточен максимум энергии солнечного излучения, имеет провал. Увеличение  $\varphi$  при возбуждении светом в полосе поглощения Фтц можно получить за счет химической сенсибилизации системы, например введением акцептора, образующего КПЗ с Фтц. Подбор красителей, имеющих максимум поглощения в зеленом провале поглощения Фтц позволяет ожидать спектральную сенсибилизацию слоя, что в конечном итоге также должно привести к возрастанию  $\varphi$  и  $I_{\text{кз}}$ . Механизмы сенсибилизации обсуждаются в работах [34, 35] и будут приведены в гл. III.

Слои для записи информации на основе комплексов с переносом заряда между донорами — ароматическими аминами (Ам) и акцепторами — четырехбромистым углеродом ( $\text{CBr}_4$ ) или гексабромдиметилсульфоном ( $\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3$ ), чувствительные к свету в области длин волн короче 500 нм, были сенсибилизированы к видимому свету введением цианиновых красителей [3, гл. 5; 44, гл. 6; 49, 50]. Как и в галогенсеребряном процессе, спектральная сенсибилизация этих несеребряных фотографических систем обусловлена реакциями фотопереноса электрона.

Несеребряные фотографические системы на основе КПЗ между донорами различной природы (лейкоформой кристаллического фиолетового [51], ПВК [52], 1,1-бис-(*n*-диметиламинофенил) этилена и *n*-диэтиламиностирилхинолина [53], дифенилбензиламина и дibenзиламина [3, гл. 5; 44, гл. 6]) и акцепторами ( $\text{CBr}_4$  и  $\text{CHI}_3$ ) обладают высокой светочувствительностью ( $S_{\text{вз}} \sim 10^5 \text{ см}^2/\text{Дж}$  [3, 13, 51—58]) благодаря возможности оптического усиления скрытого изображения, впервые установленного в работе [51]. Возможность оптического усиления скрытого изображения обусловлена тем, что образующийся в результате фотодиссоциации КПЗ окрашенный продукт (в конечной форме [13, 51—53, 55—57] или промежуточный [3, гл. 5; 44, гл. 6; 50, 58]) является сенсибилизатором (автосенсибилизатором) композиции на основе КПЗ к свету в области собственного поглощения. Разработано представление [51—53], что механизм оптического усиления обусловлен передачей триплетной энергии от фотовозбужденного окрашенного продукта на ближайшие КПЗ. В работе [58] установлен двухквантовый механизм этого процесса в системе на основе КПЗ между бензиламинаами и  $\text{CBr}_4$ .

### III. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СЕНСИБИЛИЗАТОРА В ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА

#### 1. Энергетические соотношения

При оценке эффективности переноса электрона проводят сопоставление взаимного положения энергетических уровней взаимодействующих компонентов. В конденсированной фазе наряду с энергетическими характеристиками, такими как потенциал ионизации молекулы  $I_m$  (доно-

ра —  $I_M$ ) или сродство к электрону молекулы  $E_M$  (акцептора —  $E_A$ ), используют равновесные окислительно-восстановительные потенциалы. Связь этих величин дается соотношениями (4), (4а) для потенциала ионизации и (5), (5а) для сродства к электрону.

$$I_M^\pi = I_M^{\text{жидк}} + (E_M^\pm - P_M^\pm) \quad (4)$$

$$I_M^{\text{жидк}} = I_M^{\text{газ}} - E_M^\pm = E_0 + eE_{1/2}(M/M^\pm) \quad (4a)$$

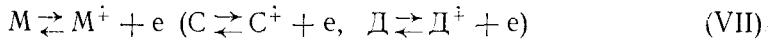
$$E_M^\pi = E_M^{\text{жидк}} - (E_M^\pm - P_M^\pm) \quad (5)$$

$$E_M^{\text{жидк}} = E_M^{\text{газ}} + E_M^\pm = E_0 + eE_{1/2}(M^\pm/M) \quad (5a)$$

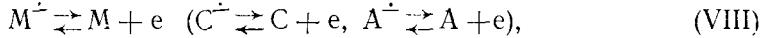
Здесь индексы  $\pi$ ,  $\text{жидк}$ ,  $\text{газ}$  отвечают значениям  $I_M$  и  $E_M$  соответственно в полимере, жидкой и газовой фазе;  $E_M^\pm$  или  $E_M^\pm = \frac{e^2}{2r^\pm} \left( 1 - \frac{1}{\kappa} \right)$  — изменение реальной энергии сольватации в жидкой фазе при переходе от молекулы к катион- или анион-радикалу соответственно,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость той жидкости, в которой измерены потенциалы  $E_{1/2}^{\text{ox,red}}$ .

$$P_M^\pm \text{ или } P_M^\pm = \frac{e^2}{2r^\pm} \left( 1 - \frac{1}{\kappa_n} \right) \quad (6)$$

— изменение энергии поляризации полимера при переходе от молекулы к катион- или анион-радикалу соответственно,  $\kappa_n$  — диэлектрическая проницаемость полимерного слоя,  $r^\pm$  — радиус соответственно катион- или анион-радикала  $E_{1/2}^{\text{ox}} \equiv E_{1/2}(M/M^\pm)$  — равновесный потенциал окисления молекулы по редокс-реакции:



$E_{1/2}^{\text{red}} \equiv E_{1/2}(M^\pm/M)$  — равновесный потенциал ее восстановления по редокс-реакции:



$E_0$  — положение того уровня электрода сравнения, относительно которого отчитываются равновесные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_{1/2}(M/M^\pm)$  и  $E_{1/2}(M^\pm/M)$  при их измерении в жидкой фазе. Согласно [59—61],  $E_0 = \Phi + e\Delta\Phi$  — отсчитанная от вакуумного уровня энергии электрона, находящегося на уровне Ферми электрода сравнения при равновесном электродном потенциале, — определяется как работа выхода электрона в газовую фазу из материала электрода сравнения ( $\Phi$ ) с учетом  $\Delta\Phi$ , где  $\Delta\Phi$  — приповерхностный скачок потенциала из-за взаимодействия электрода сравнения с ориентированными молекулами растворителя;  $\Delta\Phi$  зависит от природы электрода сравнения и растворителя [59, 60]. В работах [60, 61], используя для платинового электрода сравнения в 1 N водном растворе кислоты (нормальный водородный электрод; н. в. э.) значения  $\Phi = 4,5$  эВ и  $e\Delta\Phi = -0,07$  эВ, получено  $E_0 = -4,43$  эВ (н. в. э.). Это соответствует значениям  $E_0 = 4,67$  эВ (насыщенный каломельный электрод сравнения; нас. к. э.) и  $E_0 = 4,62$  эВ (хлорсеребряный электрод сравнения в смеси метанол:вода 1:1 об. %:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) [62].

В [59] отмечается, что потенциал  $\Delta\Phi$  известен лишь для нескольких сочетаний металл — раствор. По-видимому, по этой причине  $E_0$  часто отождествляется со значением  $\Phi$ . Например, в обзорной работе [8, с. 199]  $E_0$  оценивается, как  $\Phi = 4,5—4,7$  эВ (н. в. э.).

Из анализа литературных данных следует, что в работах последних лет не используют значение  $E_0 = 5,07$  эВ (нас. к. э.) [63, 64], полученное исходя из представления, согласно которому  $E_0 = \Phi + e\Delta\Phi'$ , где принято  $\Phi = 4,54$  эВ, а  $\Delta\Phi' = 0,53$  В — потенциал протекания реакции на электроде сравнения:



В работе [65] энергия  $E_0$  насыщенного каломельного электрода рассчитана на основании измерения редокс-потенциалов в ароматических

углеводородах (AY).  $E_0$  получено суммированием соотношений (4а) и (5а) для одной и той же молекулы:

$$E_0 = \frac{I_{AY}^{\text{газ}} + E_{AY}^{\text{газ}}}{2} - \frac{e [E_{1/2}(\text{AY}/\text{AY}^+) + E_{1/2}(\text{AY}^+/\text{AY})]}{2} + (E_{AY}^+ - E_{AY}^{\cdot})$$

В соответствии с экспериментальными данными:

$$\frac{(I_{AY}^{\text{газ}} + E_{AY}^{\text{газ}})/2 = 4,34 \text{ эВ}}{\frac{e [E_{1/2}(\text{AY}/\text{AY}^+) + E_{1/2}(\text{AY}^+/\text{AY})]}{2} = -0,31 \text{ эВ (нас. к. э.)}} \\ E_{AY}^{\cdot} = E_{AY}^+ = 1,94 \text{ эВ}$$

Таким образом,  $E_0 = 4,65 \text{ эВ}$  (нас. к. э.). Значения  $E_M^{\cdot} \simeq E_M^+ \simeq 1,8 \div 2,0 \text{ эВ}$  в средах с  $\kappa > 10$  (когда  $(1 - \frac{1}{\kappa}) \simeq 1$ ), согласно экспериментальным оценкам, проведенным для ароматических углеводородов [65, 66, 67], арилазонафтолов [68], цианиновых красителей [69].

Из сопоставления  $I_M^{\text{газ}}$ , измеренных различными методами, и  $E_{1/2}(M/M^+)$  получено соотношение:

$$I_M^{\text{газ}} = E_0' + eE_{1/2}(M/M^+) \quad (46)$$

в котором для ароматических углеводородов в ацетонитриле приводятся значения  $E_0' = E_0 + E_M^{\cdot} = 4,65 + 1,94 = 6,59 \text{ эВ}$  (нас. к. э.) [65],  $E_0' = -6,5 \text{ эВ}$  (нас. к. э.) [70, 71],  $E_0' = 4,5 + 1,94 = 6,44 \text{ эВ}$  (н. в. э.) [66], для цианиновых красителей в воде (pH 10)  $E_0' = 4,51 + 1,84 = 6,35 \text{ эВ}$  ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) [69, 72, 73].

При сопоставлении измеренных магнетронным методом значений  $E_A^{\text{газ}}$  с равновесными потенциалами  $E_{1/2}(A^+/A)$  для сильных акцепторов, преимущественно с цианогруппами, получено соотношение [74]:

$$E_A^{\text{газ}} = E_1'' + eE_{1/2}(A^+/A), \text{ эВ} \quad (56)$$

в котором для растворов в ацетонитриле получено  $E_0'' = E_0 - E^{\cdot} = 2,7 \text{ эВ}$ . Близкие к этому значению величины  $E_0''$  получены для цианиновых [69] и тиазиновых красителей [75]. Из сопоставления (46) и (56) следует, что для ион-радикалов крупных молекул с сопряженными связями  $(E_M^{\cdot} + E_M^+) = (E_0' - E_0'') = 3,89 \div 3,8 \text{ эВ}$  и реальная энергия сольватации составляет  $E_M^{\cdot} \simeq E_M^+ \simeq 1,95 \div 1,9 \text{ эВ}$ .

Энергия поляризации в твердой среде  $P_M^{\cdot}$  или  $P_M^+$  определяется из сопоставления  $I_M^{\text{газ}}$  с пороговым значением фотоэлектронной эмиссии. Анализ фотоэлектронной эмиссии из органических твердых тел (включая полимеры) проводится в монографиях [76, 77]. Сравнением  $I_M^{\text{газ}}$  [78] с пороговыми значениями фотоэлектронной эмиссии соединений различных классов [77] можно оценить по (4, 4а), что  $P_M^{\cdot} \simeq 1,5 \div 1,9 \text{ эВ}$ . Для молекул, находящихся на границе раздела фаз,  $P_M^{\pm}$  отличается от значения, характерного для молекул внутри твердой фазы [47, 79]. На границе раздела фаз, имеющих диэлектрические проницаемости  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ , энергия  $P^{\pm} = \frac{e^2}{2\kappa^{\pm}} \left(1 - \frac{1}{\kappa'}\right)$ , где  $\kappa' = (\kappa_1 + \kappa_2)/2$ ; на границе воздух — твердая фаза  $\kappa' = (1 + \kappa_{\text{в}})/2$  [36]. Для молекул ПВК энергия поляризации катион-радикала определена как разность  $P^+ = I_{\text{ПВК}}^{\text{газ}} - I_{\text{ПВК}}^{\text{слой}} = 1,5 \text{ эВ}$  [79], исходя из предположения, что  $I_{\text{ПВК}}^{\text{газ}} = I_{\text{ИПК}}^{\text{газ}} = 7,6 \text{ эВ}$ , где ИПК — N-изопропилкарбазол. Значение  $I_{\text{ПВК}}^{\text{слой}} = 6,1 \text{ эВ}$  получено [79] сопоставлением работы выхода электрона из металлов в вакуум и пороговой энергии квантов света, обеспечивающей фотоэмиссию дырок из металлов, напыленных на слой ПВК в этот полимерный слой. В монографии [80] приводятся значения энергии поляризации:  $\sim 1,2 \div 2,04 \text{ эВ}$  и  $1,8 \text{ эВ}$  для ароматических углеводородов соответственно в полистироле и полиме-

тилметакрилате. Эти значения представляют собой разность между пороговыми значениями двухквантовой ионизации молекул в газовой фазе и в полимерной матрице.

С учетом разброса значений  $E_0$ ,  $E_M^\pm$ ,  $P_M^\pm$ , приводимых в рассмотренных выше работах, можно предложить следующие выражения, связывающие потенциалы ионизации молекулы в полимерной матрице  $I_M^\pm$  и сродство к электрону  $E_M^\pm$  с равновесными редокс-потенциалами:

$$I_M^\pm = E_0 + 1,9 \left( \frac{1}{\kappa_n} - \frac{1}{\kappa} \right) + eE_{1/2} (M/M^\pm), \text{ эВ} \quad (7)$$

$$E_M^\pm = E_0 - 1,9 \left( \frac{1}{\kappa_n} - \frac{1}{\kappa} \right) + eE_{1/2} (M^\pm/M), \text{ эВ} \quad (8)$$

где  $E_0 = 4,6$  эВ (нас. к. э.); 4,55 эВ (Ag/Ag в  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  об. %); 4,36 (н. в. э.). Ниже приняты обозначения:

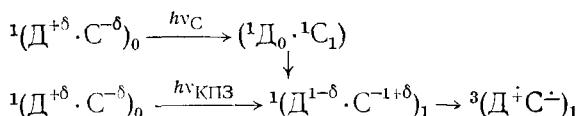
$$\Delta G_n^\pm = \Delta G_n^- = 1,9 \left( \frac{1}{\kappa_n} - \frac{1}{\kappa} \right)$$

$$eE_{1/2}' (M/M^\pm) = eE_{1/2} (M/M^\pm) + \Delta G_n^\pm, \quad eE_{1/2}' (M^\pm/M) = eE_{1/2} (M^\pm/M) - \Delta G_n^- \quad (9)$$

## 2. Взаимное положение уровней в процессе фотопереноса электрона

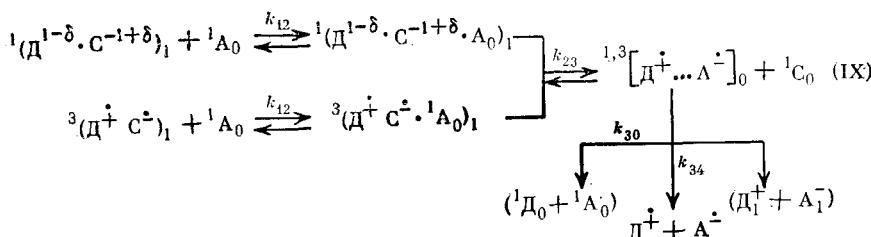
Квантовомеханическая теория элементарного акта переноса электрона подробно рассмотрена в монографиях [81, 82]. Связь константы скорости тушения фотовозбуждения молекул посредством переноса электрона со свободной энергией активации этого процесса в жидких средах обсуждается в работах [83—89]. В настоящем обзоре основное внимание уделяется анализу энергетических характеристик участвующих в редокс-реакциях компонентов и соотношений между ними как факторов, определяющих направление и механизм редокс-процессов в этих системах. При разработке фотохимически активных полимерных сред на основе ЭДА-комплексов применяют компоненты Д и А, формирующие либо слабые КПЗ, либо контактные комплексы, отвечающие полному переносу электрона от Д к А в возбужденном состоянии. Использование КПЗ с низколежащим уровнем с полным переносом заряда привело бы к темновому накоплению продуктов переноса электрона.

Рассмотрим сначала реакции с участием комплексов Д·С или С·А (I) и (II). В условиях формирования электронных донорно-акцепторных комплексов между С и Д или А возможно протекание процессов, представленных на рис. 1. Эти процессы в случае КПЗ  ${}^1(\text{D}\cdot\text{C})_0$  могут быть представлены процессом (I) (рис. 1, a):



Здесь  $\delta$  — степень переноса заряда в основном состоянии комплекса,  ${}^1(\text{D}^{1-\delta} \cdot \text{C}^{-1+\delta})_1$  — низшее синглетно-возбужденное состояние КПЗ. Для контактных комплексов  $\delta = 0$  и  ${}^1(\text{D}^{1-\delta} \cdot \text{C}^{-1+\delta})_1 \equiv {}^1(\text{D}^+ \text{C}^-)_1$ .

Далее следуют образование столкновительного комплекса с А (с константой  $k_{12}$ ) и перенос электрона ( $k_{23}$ ):



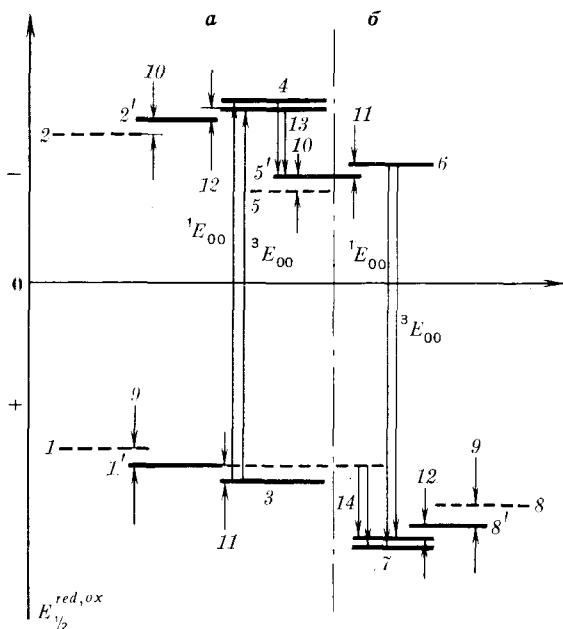
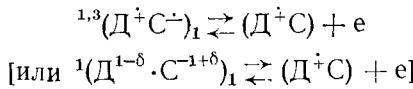


Рис. 1. Схема взаимного расположения окислительно-восстановительных потенциалов донора ( $\text{D}$ ), акцептора ( $\text{A}$ ), а также комплексов  $\text{D}\cdot\text{C}$  ( $a$ ) и  $\text{C}\cdot\text{A}$  ( $b$ ) в основном и возбужденном состоянии; С — сенсибилизатор, сплошная линия — полимерная матрица, пунктир — жидккая фаза: 1,  $1'$  —  $E_{\text{h}_2}(\text{D}_0/\text{D}^+)$ ,  $E_{\text{h}_2'}(\text{D}_0/\text{D}^+)$ ; 2,  $2'$  —  $E_{\text{h}_2}(\text{C}^-/\text{C}_0)$ ,  $E_{\text{h}_2'}(\text{C}^-/\text{C}_0)$ ; 3 —  $E_{\text{h}_2}[(\text{D}\cdot\text{C})_0/(\text{D}^+\text{C})]$ ; 4 —  $E_{\text{h}_2}[^{1,3}(\text{D}^+\text{C}^-)_1/(\text{D}^+\text{C})]$ ; 5,  $5'$  —  $E_{\text{h}_2}(\text{A}^-/\text{A}_0)$ ,  $E_{\text{h}_2'}(\text{A}^-/\text{A}_0)$ ; 6 —  $E_{\text{h}_2}[(\text{CA}^-)/^{1,3}(\text{C}\cdot\text{A})_0]$ ; 7 —  $E_{\text{h}_2}[(\text{CA}^-)^{1,3}(\text{C}^+\text{A}^-)_1]$ ; 8; 8' —  $E_{\text{h}_2}(\text{C}_0/\text{C}^+)$ ,  $E_{\text{h}_2'}(\text{C}_0/\text{C}^+)$ ; 9 —  $\Delta G_{\text{n}^+}$ ; 10 —  $\Delta G_{\text{n}^-}$ ; 11 —  $\Delta G_{\text{n}^{\text{КПЗ}}}$ ; 12 —  $\Delta G_{\text{n}^{\text{КПЗ}}}$ ; 13 —  $\Delta G_{23}$  (IX); 14 —  $\Delta G_{23}$  (X)

Свободная энергия  $\Delta G_{23}$  (IX) стадии переноса электрона реакции (IX) представляет разность редокс-потенциалов (рис. 1, а):

$$\Delta G_{23}(\text{IX}) = eE'_{1/2} [^{1,3}(\text{D}^+ \text{C}^-)_1 / (\text{D}^+ \text{C})] - eE'_{1/2} (\text{A}^-/ \text{A}_0) \quad (10)$$

В этой формуле  $E'_{1/2} [1/3(D^+C^-)_1/(D^+C)]$  — приведенный к полимерной матрице потенциал окисления возбужденного комплекса в редокс-реакции



который может быть рассчитан по соотношению:

$$eE'_{1/2} [{}^{1,3}(\bar{D}^+ C^-)_1 / (\bar{D}^+ C)] = eE'_{1/2} [{}^1(\bar{D} \cdot C)_0 / (\bar{D}^+ C)] - {}^{1,3}E_{00} \quad (11)$$

где  ${}^{1,3}E_{00}$  — расстояние от основного до синглетно- или триплетно-воздушного уровня комплекса.

$$eE'_{1/2} [{}^1(\Delta \cdot C)_0 / (\Delta^+ C)] = eE_{1/2} ({}^1\Delta_0 / \Delta^+) + X + \Delta G_n^+ \quad (11a)$$

— приведенный к полимерной матрице равновесный потенциал окисления комплекса в основном состоянии по реакции

$$^1(\bar{\Delta} \cdot C)_0 \rightleftharpoons (\bar{\Delta}^+ C) + e$$

В уравнении (11а)  $X$  — энергия образования комплекса, для контактных комплексов член  $X=0$ , а для КПЗ:

$$X = \frac{\{W_{01} - eS_{01}[E'_{1/2}(1/\Delta_0/\Delta^+) + E_0]\}^2}{e[E'_{1/2}(1/\Delta_0/\Delta^+) - E'_{1/2}(C^+/C_0)] + (P_{\Delta}^+ + P_C^+) - (Q^{ra3} + P)}$$

$W_{01} = \int \varphi_1(\Delta, C) H \varphi_2(\Delta^+ C^-) d\tau$  — энергия взаимодействия состояний без связи  $\varphi_1(\Delta, C)$  и отвечающего полному переносу заряда между компонентами  $\varphi_2(\Delta^+ C^-)$ ;  $W_{01} = 0$  в контактных комплексах,  $W_{01} \sim 0,05 \div 0,5$  эВ в КПЗ;  $S_{01} = \int \varphi_1(\Delta, C) \varphi_2(\Delta^+ C^-) d\tau$  — интеграл перекрывания волновых функций этих состояний;  $S_{01} = 0$  в контактных комплексах,  $S_{01} = 0,01 \div 0,1$  в КПЗ.  $Q^{\text{газ}} = e^2/2r$  — энергия кулоновского притяжения ион-радикалов в состоянии  ${}^{1,3}(\Delta^+ C^-)$ , в газовой фазе.

$$P = 2\mu^2 \left( \frac{\chi_n - 1}{2\chi_n + 1} \right) / a^3 \quad (12)$$

$P$  — энергия поляризации полимерной среды диполем  ${}^{1,3}(\text{D}^+ \text{C}^-)_1$ , включающая быструю электронную, а также атомную и медленную ориентационную составляющие.  $\mu = e\tau_{\text{D}^+ \text{C}^-} \simeq 2er$  — дипольный момент;  $a (\simeq 2r)$  — радиус полости поляризующего диполя,  $r = r^+ = r^-$  — радиус катион- или анион-радикала. Отсюда  $(Q^{\text{газ}} + P) = 1,9 \left( \frac{4\chi_n - 1}{2\chi_n + 1} \right)$ .

В реакции (IX) продолжительность жизни полярных состояний  ${}^1(\text{D}^{1-\delta} \cdot \text{C}^{-1+\delta} \cdot \text{A})_1$  составляет  $\geq 10^{-12}$  с в том случае, если образование столкновительного комплекса между возбужденным комплексом и молекулой А является результатом только увеличения размеров комплекса при его фотовозбуждении. В течение этого времени устанавливается только электронная поляризация среды (когда  $\chi_n = n^2$ , где  $n$  — коэффициент преломления света). Одновременно, в условиях сегментальной подвижности полимерных звеньев столкновение с молекулой может произойти после перехода возбужденного комплекса в равновесное состояние  $({}^{1,3}E_{00})$ , отвечающее энергии поляризации  $P$  и, следовательно, равновесному редокс-потенциалу возбужденного комплекса.

$$\begin{aligned} {}^{1,3}E_{00} &= I_{\text{D}}^{\text{газ}} - E_{\text{C}}^{\text{газ}} + X - (Q^{\text{газ}} + P) + {}^{1,3}Q_e = \\ &= e [E'_{1/2} ({}^1\text{D}_0 / \text{D}^+) - E'_{1/2} (\text{C}^- / {}^1\text{C}_0)] + X + \Delta G_{\text{КПЗ}}^{\text{II}} + {}^{1,3}Q_e \end{aligned} \quad (13)$$

$$\Delta G_{\text{КПЗ}}^{\text{II}} = (P_{\text{D}}^+ + P_{\text{C}}^-) - (Q^{\text{газ}} + P) \quad (14)$$

Здесь  ${}^1Q_e = X + {}^1Q'_e$ ;  ${}^1Q'_e = J_{12} + K_{12}$  и  ${}^3Q_e = J_{12} - K_{12}$  — энергия межэлектронного отталкивания в синглетно- и триплетно-возбужденном комплексе.  $J_{12}$  и  $K_{12}$  — кулоновская и обменная энергия соответственно [90].

Согласно (11), (11а) и (13)

$$eE'_{1/2} [{}^{1,3}(\text{D}^+ \text{C}^-)_1 / (\text{D}^+ \text{C})] = eE'_{1/2} (\text{C}^- / {}^1\text{C}_0) - \Delta G_{\text{КПЗ}}^{\text{II}} - \Delta G_{\text{II}}^+ - {}^{1,3}Q_e \quad (15)$$

Таким образом, из соотношений (10) и (15) получаем (рис. 1, а):

$$\Delta G_{23}(\text{IX}) = e [E'_{1/2} (\text{C}^- / {}^1\text{C}_0) - E'_{1/2} (\text{A}^- / {}^1\text{A}_0)] - \Delta G_{\text{КПЗ}}^{\text{II}} - {}^{1,3}Q_e \quad (10\text{a})$$

В том случае, когда в переносе электрона принимает участие КПЗ типа  ${}^1(\text{C} \cdot \text{A})_0$ , протекают фотопроцессы (Х) по схеме (II) (рис. 1, б), аналогичные (IX) (с заменой Д на С и С на А). Свободная энергия фотопереноса электрона составляет (рис. 1, б):

$$\Delta G_{23}(\text{X}) = e \{ E'_{1/2} ({}^1\text{D}_0 / \text{D}^+) - E'_{1/2} [(\text{CA}^-) / {}^{1,3}(\text{C}^+ \text{A}^-)_1] \}, \quad (16)$$

$$\text{где } E'_{1/2} [(\text{CA}^-) / {}^{1,3}(\text{C}^+ \text{A}^-)_1] = eE'_{1/2} [(\text{CA}^-) / {}^1(\text{CA}_0)] + {}^{1,3}E_{00};$$

$$eE'_{1/2} [(\text{CA}^-) / {}^1(\text{C} \cdot \text{A}_0)] = eE'_{1/2} (\text{A}^- / {}^1\text{A}_0) - X;$$

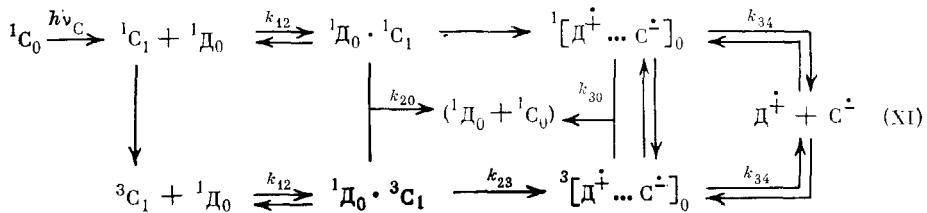
$${}^{1,3}E_{00} = e [E'_{1/2} ({}^1\text{C}_0 / \text{C}^+) - E'_{1/2} (\text{A}^- / {}^1\text{A}_0)] + \Delta G_{\text{КПЗ}}^{\text{II}} + X + {}^{1,3}Q_e$$

После подстановок соотношение (16) приобретает вид:

$$\Delta G_{23}(\text{X}) = e [E'_{1/2} ({}^1\text{D}_0 / \text{D}^+) - E'_{1/2} ({}^1\text{C}_0 / \text{C}^+)] - \Delta G_{\text{КПЗ}}^{\text{II}} - {}^{1,3}Q_e.$$

Перейдем к рассмотрению реакций фотовозбужденного сенсибилизатора (II) — (V). Ниже рассмотрены реакции фотопереноса электрона с участием сенсибилизатора, не формирующего комплексы с Д- или А-компонентами в основном состоянии. Спектральная сенсибилизация в этом случае обусловлена образованием столкновительного комплекса между фотовозбужденным сенсибилизатором и Д- или А-компонентом системы. Ниже показано, что направление процесса переноса заряда (тип первичной реакции) определяется взаимным положением уровней фотовозбужденного сенсибилизатора и равновесным редокс-потенциалом компонентов ЭДА-системы.

Рассмотрим первичное окисление донора и восстановление возбужденного сенсибилизатора (реакции (III)–(V)):



Как показано на рис. 2, *a*, протекание реакции (XI) на стадии 23 обусловлено смещением потенциала восстановления сенсибилизатора в возбужденном состоянии в положительную сторону до значения (в полимерной композиции):

$$eE'_{1/2}(C^-/^{1,3}C_1) = eE_{1/2}(C^-/^{1}C_0) - \Delta G_n^- + {}^{1,3}E_{00} \text{ (или } {}^{1,3}E) \quad (17)$$

Потенциал (17) является равновесным, если реакция переноса электрона осуществляется после перехода  $^{1,3}C_1$  на низший синглетно- или тройлетно-возбужденный уровень ( $^{1,3}E_{00}$ ).

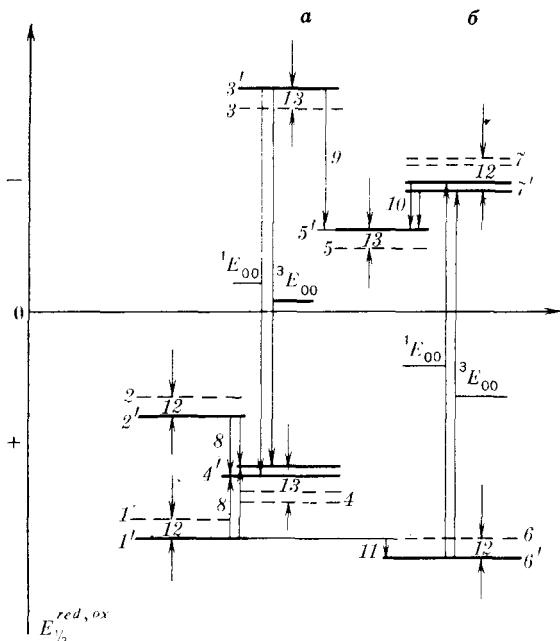


Рис. 2. Схема взаимного положения окислительно-восстановительного потенциалов при первичной реакции окисления донора (а) или восстановления акцептора (б); Д и Д' — доноры различной природы: 1, 1' —  $E_{1/2}(D_0/D^+)$ ,  $E_{1/2}'(D_0'/D^+)$ ; 2, 2' —  $E_{1/2}(D)_{0/0'}(D')^+$ ,  $E_{1/2}'[1(D')_{0/0'}(D')^+]$ ; 3, 3' —  $E_{1/2}(C^-/C_0)$ ,  $E_{1/2}'(C^-/C_0)$ ; 4, 4' —  $E_{1/2}(C^-/C_0^3)$ ,  $E_{1/2}'(C^-/C_0^3)$ ; 5, 5' —  $E_{1/2}(A^-/A_0)$ ,  $E_{1/2}'(A^-/A_0)$ ; 6, 6' —  $E_{1/2}(C_0/C^+)$ ,  $E_{1/2}'(C_0/C^+)$ ; 7, 7' —  $E_{1/2}(^3C_1/C^+)$ ,  $E_{1/2}'(^3C_1/C^+)$ ; 8 —  $\Delta G_{23}$  (XI); 9 —  $\Delta G_{B^+}$  (XII); 10 —  $\Delta G_{23}$  (XIII), 11 —  $\Delta G_{B^+}$  (XIV); 12 —  $\Delta G_{n^+}$ , 13 —  $\Delta G_{n^-}$ .

Свободная энергия переноса электрона (стадия 23) в реакции (XI) составляет:

$$\Delta G_{23} (\text{XI}) = e [E_{1/2} (1^1\Delta_0 / \Delta^+) - E_{1/2} (C^- / ^1C_0)] + 2\Delta G_n^+ - \frac{e^2}{R_N} - {}^{1,3}E_{00} \quad (18)$$

$R$  — расстояние между  $D^+$  и  $C^-$  в геминальной паре. Предполагается, что в отличие от возбужденного КПЗ, например  $^{1,3}(D^+C^-)_1$ , поляризующего среду как единый диполь (см. формулу (12)), геминальная пара  $^{1,3}[D^+ \dots C^-]_0$  отвечает кулоновскому притяжению ( $e^2/R\kappa$ ) ион-радикалов, имеющих собственные сольватные оболочки.

### Свободная энергия вторичной реакции:



определяется как разность следующих равновесных редокс-потенциалов:

$$\Delta G_{\text{BT}}(\text{XII}) = e [E_{1/2}(\text{C}^{\dot{-}}/\text{C}_0) - E_{1/2}(\text{A}^{\dot{-}}/\text{A}_0)] \quad (19)$$

При первичном восстановлении акцептора за счет окисления фото-возбужденного сенсибилизатора (реакции (IV)) протекают процессы (XIII), (XIV) (рис. 2, б), аналогичные процессам (XI), (XIX) (с заменой Д на С и С на А).

Свободная энергия переноса электрона по реакции (XIII) составляет (рис. 2, б):

$$\Delta G_{23}(\text{XIII}) = e [E_{1/2}(^1\text{C}_0/\text{C}^+) - E_{1/2}(\text{A}^+/^1\text{A}_0)] + 2\Delta G_{\text{n}}^{\pm} - \frac{e^2}{R\kappa} - {}^{1,3}E_{00} \quad (20)$$

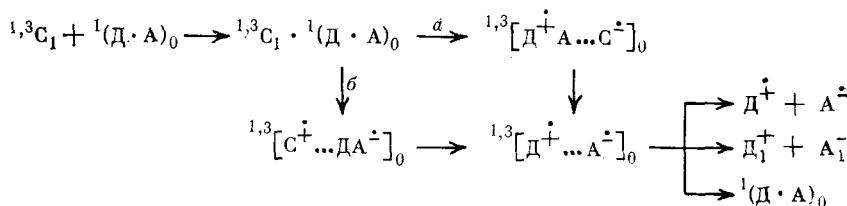
и по вторичной реакции (XIV):

$$\Delta G_{\text{BT}}(\text{XIV}) = e [E_{1/2}({}^1\text{D}_0/\text{D}^+) - E_{1/2}({}^1\text{C}_0/\text{C}^+)] \quad (21)$$

Преобладающее направление первичной реакции определяется разностью свободных энергий  $[\Delta G_{23}(\text{XI}) - \Delta G_{23}(\text{XIII})]$  и отношение равновесных концентраций дается выражением:

$$\frac{1,3[\text{D}^+ \text{C}^-]_1}{1,3[\text{C}^+ \text{A}^-]_1} = \exp \left[ \frac{\Delta G_{23}(\text{XI}) - \Delta G_{23}(\text{XIII})}{kT} \right]$$

При столкновении  $^{1,3}\text{C}_1$  (энергия  $^{1,3}E_{60}$ ) с комплексом  $^1(\text{Д}\cdot\text{А})_0$  из двух возможных направлений реакции  $a$  или  $b$ :



для которых

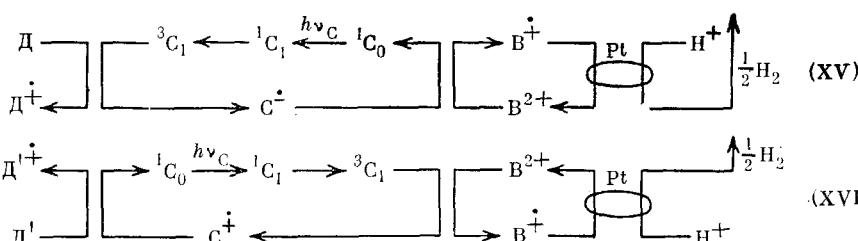
$$\Delta G(a) = e [E_{1/2}(^1\text{D}_0/\text{D}^+) - E_{1/2}(\text{C}^+/\text{C}_0)] + 2\Delta G_n^{\pm} + X + {}^{1,3}E_{00}$$

$$\Delta G(b) = e [E_{1/2}(^1\text{C}_0/\text{C}^+) - E_{1/2}(\text{A}^+/\text{A}_0)] + 2\Delta G_n^{\pm} + X - {}^{1,3}E_{00}$$

преимущественный путь определяется разностью  $[\Delta G(a) - \Delta G(b)]$ :

$$\frac{\frac{1,3}{\text{[D}^{\dot{+}}\text{A...C}^{\dot{+}}\text{]}_0}}{\frac{1,3}{\text{[C}^{\dot{+}}\text{...DA}^{\dot{+}}\text{]}_0}} = \exp \{ [\Delta G(a) - \Delta G(\delta)]/kT \}$$

Жидкофазные системы, включающие доноры различной природы ( $D$  и  $D'$ ), сенсибилизаторы — низкомолекулярные и высокомолекулярные производные  $Ru(bipy)_3^{2+}$ , ксантеновые красители, порфирины, акцепторы-виологены ( $B^{2+}$ ) в присутствии диспергированной платины, подробно исследуются [8—11, 71, 91—96] в связи с разработкой преобразователей солнечного излучения в химическую энергию выделения молекулярного водорода. Совокупность реакций может быть представлена двумя схемами:



В реакциях (XV) и (XVI) свободная энергия процесса образования  $H_2$

$$\Delta G(H_2) = e [E_{1/2}(B^+/B^{2+}) - E_{1/2}(0,5H_2/H^+)]$$

где  $E_{1/2}(0,5\text{H}_2/\text{H}^+) = -0,059 \text{ pH}$ , В (н. в. э.) — равновесный потенциал восстановления  $\text{H}^+$  до  $0,5\text{H}_2$  в реакции  $0,5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}$  на поверхности Pt.

Высокий квантовый выход  $\text{H}_2$  ( $\varphi(0,5\text{H}_2) = 0,25$ ) достигнут в композиции, в которой в качестве С используется сложная система из смеси трех ксантеновых красителей с различными областями оптического поглощения, передающих поглощенную солнечную энергию на «антенну» — 9-антраценкарбоксиловую кислоту. «Антенна» в триплетно-возбужденном состоянии принимает участие в переносе электрона от донора — этилендиаминтрауксусной кислоты (ЭДТК) на акцептор — метилвиологен [96].

Как показано на рис. 2, положение основного энергетического уровня сенсибилизатора, например комплекса рутения  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ , характеризуется двумя значениями редокс-потенциалов [71]:

$$\begin{aligned} eE_{1/2} \{ \text{Ru}(\text{bipy})_3^{1+}/^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1 \} = \\ = eE_{1/2} \{ \text{Ru}(\text{bipy})_3^{1+}/^1[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0 \} + {}^3E_{00} = 0,84 \text{ эВ} \\ ({}^3E_{00} = 2,1 \text{ эВ}) \\ eE_{1/2} \{ {}^1[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+} \} = 1,27 \text{ эВ (н. в. э.)} \end{aligned} \quad (22)$$

определяющими свободные энергии перехода электрона при взаимодействии с донором. Первое значение характеризует свободную энергию (18) перехода электрона от Д на нижний уровень триплетно-возбужденного сенсибилизатора (реакция (XV)), второе — отвечает свободной энергии (21) вторичной реакции (XVI) перехода электрона с Д' на окисленный сенсибилизатор.

Аналогично, положение возбужденного энергетического уровня этого сенсибилизатора характеризуется редокс-потенциалами [71]:

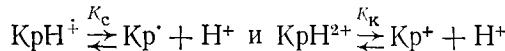
$$\begin{aligned} eE_{1/2} \{ {}^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+} \} = \\ = eE_{1/2} \{ {}^1[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+} \} - {}^3E_{00} = -0,83 \text{ эВ} \\ eE_{1/2} \{ \text{Ru}(\text{bipy})_3^{1+}/{}^1[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0 \} = -1,26 \text{ эВ (н. в. э.)} \end{aligned}$$

определяющими свободную энергию (20) и (19) перехода электрона на акцептор соответственно от возбужденного комплекса рутения в первичной реакции (XVI) и от восстановленного сенсибилизатора во вторичной реакции (XV). Реакция (XV) преобладает при использовании доноров с малым  $E_{1/2}({}^1\text{D}_0/\text{D}^+)$  [0,16–0,64 В (н. в. э.)], таких как тетраметил-*n*-фенилендиамин, дифенил-*n*-фенилендиамин, тетраметилбензидин, тетрапиридиум, в сочетании с  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  и акцептором метилвиологеном ( $\text{MB}^{2+}$ ):  $E_{1/2}(\text{MB}^+/\text{MB}^{2+}) = -0,44$  В (н. в. э.). Реакция (XVI) протекает в том случае, когда применены такие доноры, как триэтаноламин (ТЭОА), ЭДТК, равновесные потенциалы окисления которых составляют  $E_{1/2}({}^1\text{D}'_0/(\text{D}')^+) = 0,82$  и  $0,9$  В (н. в. э.) соответственно и почти совпадают или положительнее потенциала (22).

Положение энергетических уровней сенсибилизирующих красителей (азиновых, тиазиновых, ксантеновых) и доноров (ЭДТК, ТЭОА) зависит от кислотно-основных свойств среды [76, 97–100]. Например, широко используемые в несеребряных процессах регистрации информации (гл. II) тиазиновые красители ( $\text{Kp}^+$ ) тионин ( $\text{TH}^+$ ) и  $\text{Mg}^+$  имеют равновесный потенциал восстановления в протонированной форме положительнее, чем в непротонированной на величину:

$$\begin{aligned} E_{1/2}(\text{KpH}^+/{}^1(\text{KpH}^{2+})_0 - E_{1/2}(\text{Kp}^+/{}^1(\text{Kp}^+)_0 = \\ = 2,303 \frac{kT}{e} (\text{p}K_c - \text{p}K_k), \quad \left( 2,303 \frac{kT}{e} = 0,059, \text{ В при } 293 \text{ К} \right) \end{aligned}$$

где  $K_c$  и  $K_k$  — константы равновесия реакций



Значения  $\text{p}K_c$  и  $\text{p}K_k$  составляют для тионина 10,4 и  $-0,4$ ; для метиле-

нового голубого 9 и 0 соответственно. Равновесный потенциал восстановления триплетно-возбужденных красителей в протонированной форме положительнее, чем в непротонированной на величину:

$$E_{\frac{1}{2}} [\text{KpH}^+/\text{KpH}^{2+}] - E_{\frac{1}{2}} [\text{Kp}^+/\text{Kp}^+] = 0,059 (\text{p}K_c - \text{p}K_t)$$

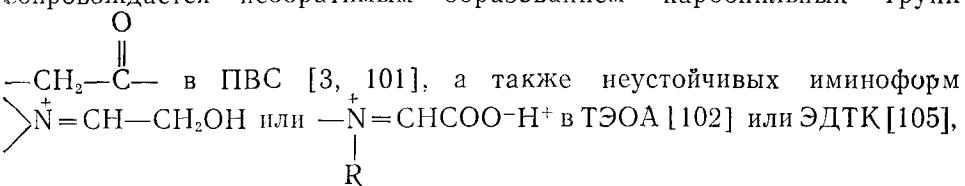
где  $K_t$  — константа равновесия реакции  ${}^3(\text{KpH}^{2+})_1 \rightleftharpoons {}^3(\text{Kp}^+)_1 + \text{H}^+$  для  $\text{TH}^+$  и  $\text{Mg}^+$  составляет 7,0 и 7,2 соответственно.

Снижение (смещение в положительную сторону) энергетических уровней триплетно-возбужденных красителей при протонировании приводит к увеличению свободной энергии (константы скорости) переноса электрона от донора на фотовозбужденный краситель.

### 3. Способы ограничения обратных реакций

Подавление обратных реакций является одной из центральных проблем практической реализации процессов переноса электрона в системах, включающих КПЗ. В фотопроводящих системах подавление обратных реакций (рекомбинации в геминальных парах) приводит к возрастанию квантовой эффективности генерации свободных носителей заряда. Этого можно достичь приложением больших электрических полей или, например, в случае ПВК, увеличением начального расстояния разделения зарядов в геминальной паре за счет увеличения энергии возбуждающих квантов [1, 3].

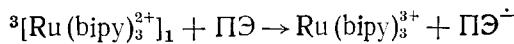
В несеребряных светочувствительных системах на основе комплексов с переносом заряда используются акцепторы — галогенсодержащие соединения ( $\text{CBr}_4$ ;  $\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3$ ). Обратная реакция тушится вследствие диссоциации акцептора при захвате электрона ( $\text{CBr}_4 + e \rightarrow \text{Br}^- \dots \text{CBr}_3$ ;  $\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3 + e \rightarrow \text{Br}^- \dots \text{CBr}_2\text{SO}_2\text{CBr}_3$  и т. д.). В сенсибилизованных системах на основе акцепторов — виологенов используются такие доноры и условия, в которых образующиеся в результате реакции переноса электрона катион-радикальные формы депротонируются  $\text{D}\text{H}^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{H}^+$  (ПВС $^+$  [3, 101], ТЭОА $^+$  [102, 103], ЭДТК $^+$  [104, 105]). В отличие от  $\text{D}\text{H}^+$  радикалы  $\text{D}^+$ :  $-\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{OH}-$  (ПВС $^+$ );  $(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_2\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$  или  $(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COO}-\text{H}^+$  ( $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-(\text{R})\text{N}-\dot{\text{C}}\text{HCOO}-\text{H}^+$  ( $\text{R} \equiv \text{CH}_2\text{COO}-\text{H}^+$  (ЭДТК $^+$ )) являются сильными донорами и дополнительно передают электрон на акцептор в темновых условиях, что сопровождается необратимым образованием карбонильных групп



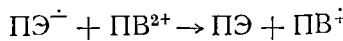
которые подвергаются последующему необратимому разрушению. Таким образом, в подобных системах не только подавляются обратные реакции, но и удваивается квантовый выход восстановленного виологена. В полимерных системах удвоение  $\varphi (\text{B}^+)$  достигается переходом от низкомолекулярных акцепторов к полимерным формам с высокой локальной концентрацией виологеновых звеньев, таким как полипентаметиленвиологен, полидекаметиленвиологен или поли-*n*-ксилиленвиологен [3, 101, 106].

Согласно [107], полимер на основе полистирола с виологенными заместителями в фенильных группах ( $\text{ПВ}^{2+} : E_{\frac{1}{2}}(\text{ПВ}^+/\text{ПВ}^{2+}) = -0,135 \text{ В}$ , н. в. э.) не вступает в редокс-взаимодействие ни с возбужденным, ни с окисленным комплексом  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ , по-видимому, из-за стерических препятствий. Фотоперенос электрона осуществляется при дополнительном введении в систему переносчиков электрона (ПЭ), например, дипропил(4,4'-дипиридилил)сульфоната ( $E_{\frac{1}{2}}(\text{ПЭ}^+/\text{ПЭ}) = -0,68 \text{ В}$ , н. в. э.). Про-

текущая после фотопереноса электрона по реакции:



перезарядка:



эффективно конкурирует с обратной реакцией  $\text{ПЭ}^{\cdot-} + \text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+} \rightarrow \text{ПЭ} + {}^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1$ , обеспечивая продолжительность жизни  $\text{ПВ}^{\cdot+} \approx 1,2$  с и  $\sim 50$ -кратное увеличение  $\phi(\text{ПВ}^{\cdot+})$  по сравнению с  $\phi(\text{ПЭ}^{\cdot-}) = 0,12 \cdot 10^{-2}$  в отсутствие  $\text{ПВ}^{2+}$ .

В жидкостях с целью разделения продуктов реакций используют мицеллярные растворы, двухслойные мембранны [9, 10], компоненты на границе раздела фаз в поле отрицательно заряженного диспергированного  $\text{SiO}_2$  [108, 109].

#### 4. Окислительно-восстановительные потенциалы и энергия оптических переходов

Взаимосвязь между редокс-потенциалами, энергиями электронных переходов и положениями высшей занятой ( $\varepsilon_1$ ) и низшей незанятой ( $\varepsilon_2$ ) орбиталей, рассчитанными квантовохимическими методами (преимущественно методом молекулярных орбиталей Хюккеля: MOX), обсуждается в монографиях [6, 110, 111] и в большом числе оригинальных и обзорных работ применительно к полиенам и ароматическим углеводородам [110–113], гетероциклическим соединениям [68, 112, 114], красителям различных классов (пальмитиновым, тиазиновым, оксазиновым, акридиновым, ксантеновым, азапигментам и др.) [6, 7, 69, 72, 73, 112, 115, 116]. В монографиях [110, 111] на примере большого числа полиенов и ароматических углеводородов показано, что для соединений одного класса имеется линейная корреляция между экспериментально измеренными  $E_{\eta_h}^{\text{ox}}$  (или  $I_m$ ),  $E_{\eta_h}^{\text{red}}$  (или  $E_m$ ) и рассчитанными методом MOX значениями  $m_1$  и  $m_2$ , характеризующими положение орбиталей:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta_0 m_1, \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta_0 m_2$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta_0$  — кулоновский и резонансный интегралы. Установлены линейные соотношения

$$E_{\eta_h}^{\text{ox}}(\text{M}/\text{M}^{\cdot+}) = \beta_1 m_1 + c$$

или (см. формулу 4б))  $I_m = \beta_1 m_1 + c_1$ , а также

$$E_{\eta_h}^{\text{red}}(\text{M}^{\cdot-}/\text{M}) = -\beta_2 m_2 + c_2$$

или (см. формулу (5б))  $E_m = -\beta_2 m_2 + c_3$ , где  $c = c_3$  — постоянные.

Получено также следующее корреляционное соотношение [6, 7, 72, 73, 115, 116]:

$$h\nu_{\text{макс, эксп}} = \beta_3 (m_1 - m_2)$$

Для ароматических углеводородов предложено линейное соотношение [112]:

$${}^3E_{00} = \beta_4 (m_1 - m_2)$$

Здесь  $\beta_1$  —  $\beta_4$  — корреляционные параметры, связывающие экспериментальные и рассчитанные величины.

Подробный анализ взаимосвязи между положениями энергетических уровней и рассчитанными значениями для различных красителей проводится в работах [68, 69], исходя из корреляционных соотношений [114]:

$${}^1E_{00} = \beta_5 (m_1 - m_2) - J_{12} + 2K_{12} \quad (23)$$

$${}^3E_{00} = \beta_5 (m_1 - m_2) - J_{12} \quad (24)$$

$$\text{e}[E_{\eta_h}^{\text{ox}}({}^1\text{M}_0/\text{M}^{\cdot+}) - E_{\eta_h}^{\text{red}}(\text{M}^{\cdot-}/{}^1\text{M}_0)] = \beta_5 (m_1 - m_2) \quad (25)$$

Таблица 1

Коэффициенты  $(-J_{12}+2K_{12})$  и  $(1-b)$ ,  $a$  в формулах (26) и (29) для рядов родственных соединений (водно-метанольные растворы) [112]

Коэффициенты	Ароматические углеводороды	Моно-N-гетероциклические соединения (переход $n \rightarrow \pi^*$ )	Поли-N-гетероциклические соединения (переход $\pi \rightarrow \pi^*$ )	Красители*
$-J_{12}+2K_{12}$	—	—	0,3	0,37**
$(1-b)$	0,82	0,88	0,9	1,0**
$a$	0,52	0,54	0,687	-0,1***

\* Цианиновые, акридиновые, тиазиновые, оксазиновые, ксантеновые, и др. (всего 100 соединений) [69]; \*\* данные [69]; \*\*\* рассчитано нами.

В соответствии с выражениями (23) — (25) разность редокс-потенциалов (25) можно рассматривать как экспериментально измеренное расстояние между наполовину заполненными орбиталами  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  в отсутствие межэлектронного взаимодействия. Наличие межэлектронного взаимодействия в условиях фотовозбуждения молекулы  $(-J_{12}+2K_{12})$  — для синглетно- и  $-J_{12}$  — для триплетно-возбужденных состояний) должно привести к появлению следующих соотношений:

$${}^1E_{00} = e [E_{1/2}({}^1M_0/M^+) - E_{1/2}(M^+/{}^1M_0)] - J_{12} + 2K_{12} \quad (26)$$

$${}^3E_{00} = e [E_{1/2}({}^1M_0/M^+) - E_{1/2}(M^+/{}^1M_0)] - J_{12} \quad (27)$$

В родственных рядах, таких как ароматические, моноазаароматические и полигетероциклические соединения, увеличение размеров молекулы приводит одновременно к снижению как  $J_{12}$ , так и энергии поляризации  $P^\pm$  [110]. С этими изменениями связаны экспериментально установленные зависимости [68, 112]

$$J_{12} = a + be [E_{1/2}(M/M^+) - E_{1/2}(M^+/M)] \quad (28)$$

$${}^3E_{00} = (1-b)e [E_{1/2}(M/M^+) - E_{1/2}(M^+/M)] - a \quad (29)$$

В табл. 1 приведены полученные экспериментально константы  $-J_{12}+2K_{12}$ ,  $(1-b)$ ,  $a$  в соотношениях (26), (29) для рядов родственных соединений. Отклонения от общих закономерностей (26, 29) характерны для молекул либо со сложными замещающими группами, либо с изменяющейся конформацией, когда требуется учитывать дополнительные внутримолекулярные взаимодействия между несоседними атомами [110, 111]. В работе [117] энергию оптического поглощения цианиновых красителей предложено связывать с редокс-потенциалами формулой (водно-метанольный раствор 1 : 1 об. %):

$$\hbar v_{\max} = 0,87e [E_{1/2}(C/C^+) - E_{1/2}(C^+/C)], \text{ эВ}$$

Соотношение (в водно-метанольных растворах):

$${}^1E_{00} = e [E_{1/2}({}^1C_0/C^+) - E_{1/2}(C^+/{}^1C_0)] + 0,37, \text{ эВ} \quad (30)$$

или  ${}^1E_{00} = I_C^{\text{раз}} - E_C^{\text{раз}} - 3,28, \text{ эВ}$  (31)

получено [69] для 100 сенсибилизирующих красителей (преимущественно цианиновых — 90 соединений, а также ксантеновых, тиазиновых, отдельных представителей из группы акридиновых, оксазиновых, аллоксазиновых), которые подробно исследуются в связи с их использованием в галогенсеребряном и несеребряном фотографических процессах при разработке фотовольтаических ячеек. Согласно литературным данным, величина  $(S_1 - T_1)$ -расщепления для цианиновых красителей составляет  $2K_{12} = 0,27$  эВ [90], для акридиновых  $\sim 0,32$  эВ [118], для ксантеновых  $\sim 0,31$  эВ [118]. По формулам (26) и (30) находим, что энергия межэлектронного отталкивания имеет малую величину:  $(-J_{12}) = +0,37 - 2K_{12} = 0,37 - (0,27 \div 0,32) = +0,1 \div 0,05$  эВ. Таким образом, для

Таблица 2

Электрохимические, спектральные характеристики добавок и энергетические характеристики фотовольтаических ячеек на основе Фтц [34]

Добавка	$E_{1/2}^{red}$	$E_{1/2}^{ox}$	Поглощение		$\Phi$	$\eta' \%$
	В, (нас. к. э.)		$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$\sigma_{\text{макс.}}, \text{дм}^2/\text{моль} \cdot \text{см}$		
ТНФ *	-0,42	1,5	370	$1 \cdot 10^4$	0,93	1,58
Кумарин 6	-1,50	1,16	480	$1 \cdot 10^5$	0,84	1,54
Рубрен	-1,55	0,86	525	$1,2 \cdot 10^5$	0,76	1,44
Родамин 6Ж	-0,84	1,30	545	$1,2 \cdot 10^6$	0,40	1,00
Перилен	-1,72	1,06	440	$3,4 \cdot 10^4$	0,33	0,48
Фтц без добавок	-1,24	0,90	—	—	0,27	0,50
ДФБФ **	-1,98	0,73	420	$1 \cdot 10^4$	0,14	0,27
БФЕА ***	-1,40	1,22	470	$3,4 \cdot 10^4$	0,04	0,06
Сафранин	—	0,5	—	—	0,02	0,02

\* Тринитрофлуорсон; \*\* 1,1-дифенил-2,3-бензофuran; \*\*\* 9,10-бис(фенилэтинил)антрацен.

сенсибилизирующих красителей:

$$^3E_{00} = e [E_{1/2} ({}^1C_0/C^+) - E_{1/2} (C^+/{}^1C_0)] + (\leq 0,1), \text{ эВ} \quad (32)$$

и для этого ряда соединений в формуле (29) коэффициенты отвечают значениям  $b \approx 0$  и  $a \approx -0,1$  эВ (см. табл. 1).

### 5. Механизмы спектральной сенсибилизации фотоэлектрической чувствительности в фотовольтаических ячейках

При изучении процессов в фотовольтаических ячейках на основе Фтц, диспергированного в полимерной матрице [34, 46—48], положение уровней добавок, адсорбированных на поверхности частиц Фтц, оценивалось из электрохимических данных, которые вместе со спектральными и энергетическими характеристиками приведены в табл. 2. В качестве полимерной матрицы в фотовольтаических ячейках использовался поликарбонат. Величину  $\Phi$  определяли по формуле (3) при  $\lambda = 620 \text{ нм}$  и  $L_t = 0,1 \text{ мВт/см}^2$ . К. п. д.  $\eta'$  (см. формулу (2)) измерялся при действии солнечного света,  $L_t = 1 \text{ мВт/см}^2$ .

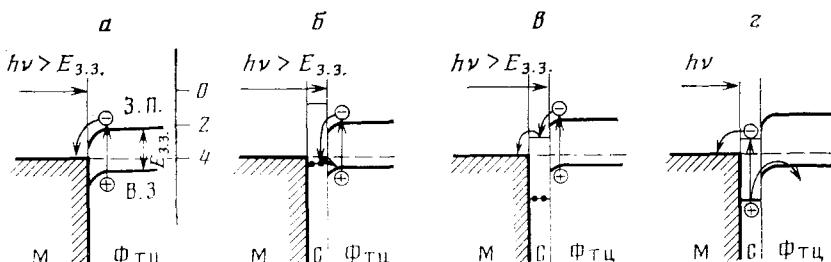
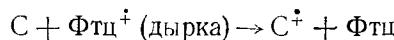


Рис. 3. Схема генерации носителей заряда (дырок) на барьере Шоттки в фотовольтаической ячейке  $M/\text{Фтц}$  (диспергированного в поликарбонате); добавки отсутствуют (а), десенсибилизация добавками сафранина и ДФБФ (б), химическая сенсибилизация добавками ТНФ и кумарина 6 (в), спектральная сенсибилизация добавками родамина 6Ж, кумарина 6 и др. (г);  $M$  — металлический полупрозрачный слой; З.П. и В.З. — зона проводимости и валентная зона,  $E_{1/2}$  — ширина запрещенной зоны Фтц [34]

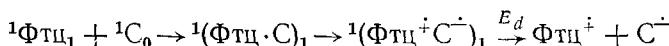
В слое без добавок генерация носителей заряда на барьере Шоттки происходит в соответствии со схемой рис. 3, а. Электронно-дырочная пара, образовавшаяся в области барьера Шоттки диссоциирует в барьерном электрическом поле, причем электрон переходит в металл, а дырка дрейфует в объеме Фтц. Если добавляемое вещество С имеет потенциал окисления, отвечающий условию  $E_{1/2} ({}^1C_0/C^+) < E_{1/2} ({}^1\text{Фтц}_0/\text{Фтц}^+)$ , то

оно захватывает дырку и является десенсибилизатором (рис. 3, б):



При этом дырка не уходит в объем, а локализуется на молекуле добавки, что резко увеличивает вероятность ее рекомбинации с электроном и приводит к уменьшению фототока по сравнению с исходным слоем. Среди добавок, перечисленных в табл. 2, этому условию удовлетворяют сафранин и ДФБФ. Десенсибилизирующее действие БФЕА возможно определяется склонностью этого вещества к агрегации с образованием на зернах Фтц изолирующих прослоек, уменьшающих  $I_{\text{кз}}$ .

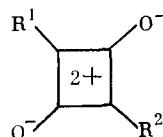
В твердом теле поглощение света частицей Фтц приводит к образованию экситонного состояния  $^1\text{Фтц}_1$ , которое диффундирует к границе раздела Фтц/С и образует эксиплекс с молекулой добавки, который может распадаться на заряженные частицы, причем этот процесс усиливается в электрическом поле ( $E_d$ ):



Свободные дырки  $\text{Фтц}^\cdot$  уходят в объем частицы фталоцианина, а восстановленная молекула добавки отдает электрон металлу (см. рис. 3, в). Этот процесс химической сенсибилизации является дополнительным каналом образования свободных разделенных носителей заряда и увеличения  $J_{\text{кз}}$ .

При спектральной сенсибилизации (рис. 3, г) свет поглощает молекула добавки. Для эффективной спектральной сенсибилизации необходимо, чтобы возбужденная молекула добавки акцептировала электрон от Фтц. Связь между электрохимическими и спектральными параметрами добавки дается [34] выражением (26) в предположении, что  $(-J_{12} + 2K_{12}) \approx 0$ , т. е. потенциал восстановления возбужденной молекулы добавки равен окислительному потенциалу молекулы в основном состоянии. Согласно табл. 2 практически все добавки в их возбужденном состоянии, за исключением ДФБФ и сафранина, способны инжектировать дырки (захватывать электроны) в объем полупроводника Фтц и таким образом спектрально сенсибилизировать его. В действительности спектральная сенсибилизация была максимальна в случае кумарина 6 и родамина 6Ж, слабее для рубрена и перилена, а ДФБФ, БФЕА и сафранин не оказывали влияния на фоточувствительность Фтц. Согласие эксперимента с рассматриваемым механизмом, включающим передачу заряда, не исключает вклада в спектральную сенсибилизацию процессов с передачей энергии возбуждения от добавки к Фтц.

Исследование [119] фотовольтаического эффекта в ячейках Al/диспергированный в полимере краситель I/SnO<sub>2</sub>—Sb показало, что  $I_{\text{кз}}$  на 4 порядка ниже, чем в ячейках на основе сенсибилизированного Фтц (здесь краситель I имеет строение ( $R^1, R^2$ —радикалы анилинов, индоллов, азуленов, индолизинов, метинов):



## 6. Спектральная сенсибилизация цианиновыми красителями несеребряных фотографических систем на основе КПЗ

Цианиновые красители, имеющие большой коэффициент экстинкции, малую величину ( $S_0 - T_1$ )-расщепления и, следовательно, короткую продолжительность жизни в возбужденном синглетном состоянии, вступают в фотохимические реакции в триплетно-возбужденном состоянии [85, 87, 90].

Таблица 3

Структурные формулы красителей,  $E_{1/2}^{ox}$ ,  $E_{1/2}^{red}$  (нас. к. э.), измеренные в ацетонитриле [49], в смеси  $C_2H_5OH:H_2O$  (1:1 об. %) при  $pH$  10–12 [72, 73],  $\lambda_{\text{макс}}$  — в пленке ХПВХ [49]

$\lambda_{\text{в. н/н}}$	Краситель (С)	$E_{1/2}(C/C^+)$ , В	$E_{1/2}(C^+/C)$ , В	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	Ссылки
1		$n = 5$ 0,03	—0,6 —0,7	4020	[49]
2		$n = 4$ 0,42	—0,68 —0,8	874	[49]
3		$n = 3$ 0,26	—0,8	762	[72, 73]
4		$n = 2$ 0,48	—0,93	656	[49, 72]
5		$n = 1$ 0,71	—1,1	560	[6, 72]
6		—	—	740	[49]
7		0,55	—1,62	522	[49]
8		0,73	—1,42	531	[49]
9		0,90	—0,94	571	[49]
10		0,99 0,9	—4,03 —4,15	— 531	[6] [49]
11		0,90	—0,65	535	[49]
12		0,93	—0,58	535	[49]
13		1,18	—0,42	538	[49]

Таблица 3 (продолжение)

№ п/п	Краситель (С)	$E_{1/2}(C_0/C^+)$ , В	$E_{1/2}(C^+/C)$ , В	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	Ссылки
14	 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	1,0	-0,5	630	[120]
15	 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	1,1	-0,55	530	[120]
16	 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	1,35	-0,65	540	[49]
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0,98	—	296**	[49]
18	$\text{CBr}_4$	—	-0,7*	240**	[49]
19		—	-0,6*	238** (плечо 265)	[50]

Примечание: \* — рассчитано по формуле (56), исходя из значения  $E_A(\text{CBr}_4)=2,0$  эВ и  $E_A(\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3)=2,1$  эВ [50]; \*\* — измерено в этаноле.

В табл. 3 приводятся характеристики цианиновых красителей, которые, как отмечалось выше (гл. II), были изучены в качестве сенсибилизаторов несеребряных фотографических полимерных слоев на основе КПЗ между донором — дифенилбензиламином (Ам) и акцепторами (А :  $\text{CBr}_4$  или  $\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3$ ). Эти полимерные слои чувствительны к свету с длинами волн  $\lambda \leq 500$  нм вследствие оптического поглощения А и Ам в области до  $\sim 320$  нм и КПЗ — в области 320—500 нм. Под воздействием света образуется окрашенный продукт ( $\text{Am}_1^+$ ), который, как предполагают, имеет строение:



При введении цианиновых красителей протекают процессы трех типов.

1) Красители с  $E_{1/2}(\text{C}_0/\text{C}^+) < 0,5$  В (нас. к. э.) обесцвечиваются в темноте в контакте с акцепторами.

2) Красители, имеющие  $0,5 < E_{1/2} < 0,9$  В (нас. к. э.), обесцвечиваются при их фотовозбуждении в контакте с А (рис. 4, а), причем эффективность процесса увеличивается с уменьшением  $E_{1/2}(\text{C}_0/\text{C}^+)$ . Такие красители являются слабыми спектральными сенсибилизаторами композиций, включающих комплексы Ам·А. Установлено [3, гл. 5, 49, 50], что квантовый выход обесцвечивания красителей линейно зависит от концентрации акцептора:  $\Phi_{\text{об}} = a[\text{A}]$ , где А =  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3$ .

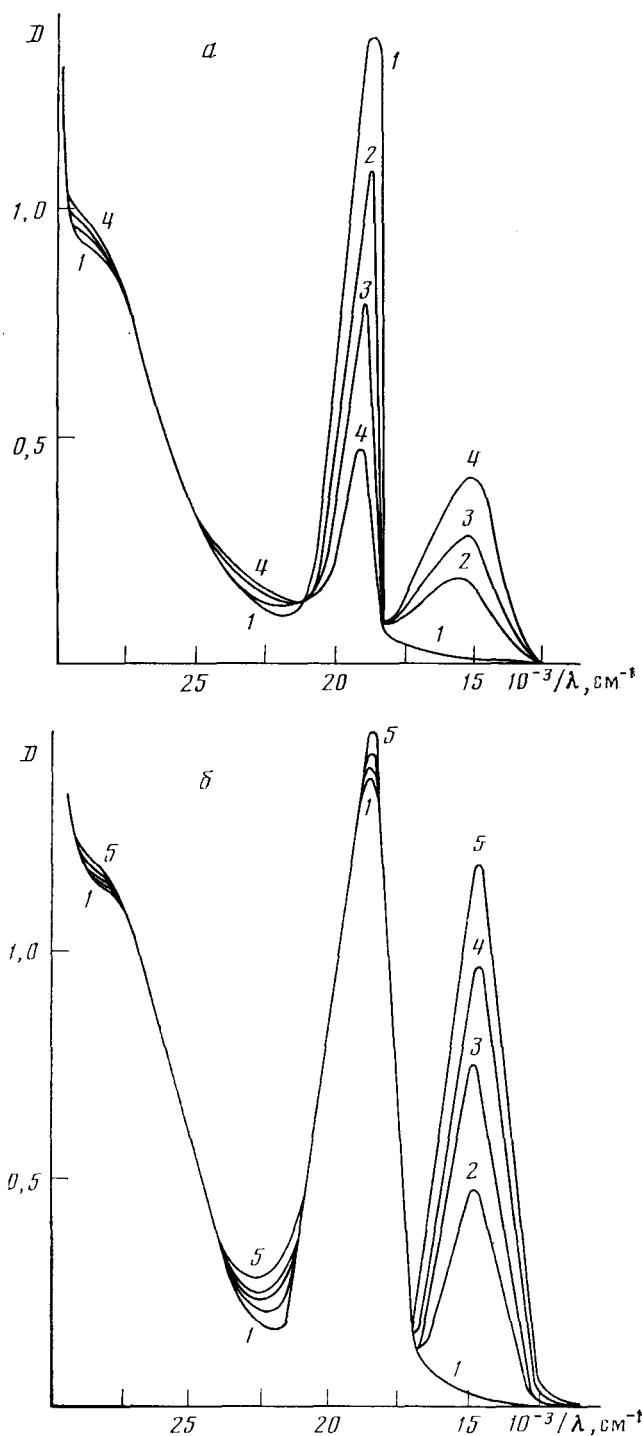


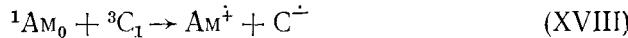
Рис. 4. Изменение оптических спектров в условиях фотовозбуждения красителя ( $\lambda = 531-533$  нм,  $L_0 = 10^{-3}$  Вт/см $^2$ ) в композиции, содержащей дифенилбензиламин (0,8 моль/дм $^3$ ) и СBr $_4$  (2,3 моль/дм $^3$ );  $[C] = 0,03$  моль/дм $^3$ ; *а* — краситель № 7 (табл. 3); время освещения, с: 1 — 0 (исходный спектр); 2 — 120, 3 — 240, 4 — 360; *б* — краситель № 16 (табл. 3), время освещения, с: 1 — 0 (исходный спектр), 2 — 15, 3 — 30, 4 — 45, 5 — 60 [49]

Приведенный характер обесцвечивания красителей группы 1 и 2 дает основание для заключения [3, гл. 5; 49, 50], что обесцвечивание обусловлено электронодонорными свойствами.

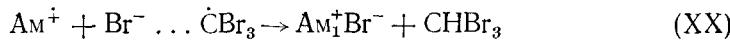
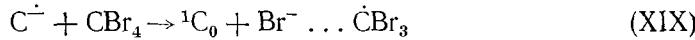
3) Красители с  $E_{1/2}(^1C_0/C^+) > 0,9 - 1,0$  В (нас. к. э.), т. е. с  $E_{1/2}(^1C_0/C^+) > E_{1/2}(^1Am_0/Am^+)$  (см. табл. 3) при фотовозбуждении не обесцвечиваются в присутствии А или одновременно Ам и А. Эти красители являются эффективными спектральными сенсибилизаторами полимерной композиции на основе Ам·А.

Эффективность образования  $Am_1^+$  возрастает при снижении концентрации тушителей триплетного возбуждения (например,  $O_2$ ), что подтверждает представление об участии в процессе сенсибилизации триплетно-возбужденных молекул красителя.

Окислительно-восстановительный механизм спектральной сенсибилизации установлен методом ЭПР. Первичным актом сенсибилизации является перенос электрона от амина на фотовозбужденный сенсибилизатор (см. рис. 2, a):



Этой стадии отвечает появление спектра ЭПР катион-радикалов  $Am^+$  (квартет с соотношением интенсивностей 1:2:2:1) в момент фотовозбуждения С в отсутствие в слое акцепторного компонента [120]. Дальнейшие превращения происходят по реакциям:



Этим стадиям отвечает отсутствие спектра ЭПР в условиях фотовозбуждения С в присутствии в слое только А и одновременное образование  $Am_1^+$  и радикалов, образующихся из  $A^{\cdot}$  в результате отрыва бромидиона при фотовозбуждении С в присутствии Ам и А [120].

Квантовый выход образования окрашенного продукта  $Am_1^+$  по реакциям (XVIII)–(XX) сначала линейно возрастает с ростом Ам и А:

$$\varphi_{сенс} = 0,12 [Am][CBr_4] \quad (33)$$

а затем после достижения значений  $[Am] = 1$  и  $[A] = 1$  моль/дм<sup>3</sup> принимает постоянное значение  $\varphi_{сенс} = 0,12$ .

В соответствии с приведенной выше схемой (см. рис. 2, a), в первичной реакции (XVIII) принимает участие цианиновый краситель при окислительно-восстановительном потенциале  $E_{1/2}(C^{\cdot}/^3C_1)$ , определяемом по (17), а во вторичной (XIX) — с акцептором взаимодействует восстановленный сенсибилизатор при равновесном потенциале  $E_{1/2}(C^{\cdot}/^1C_0)$ . Печисленные в табл. 3 цианиновые красители относятся к группе, для которой  $^3E_{00}$  связана с  $E_{1/2}^{ox,red}$  соотношением (32). Поскольку значения  $^3E_{00}$  для многих красителей (см. табл. 3) неизвестны, то при расчете  $E_{1/2}(C^{\cdot}/^3C_1)$  использованы формула (17) и соотношение (32):

$$eE_{1/2}(C^{\cdot}/^3C_1) = eE_{1/2}(^1C_0/C^+) + (\leq 0,1) + \Delta G_{\text{п}}^+$$

Свободная энергия переноса электрона с молекулы Ам на  $^3C_1$  по реакции (XVIII) составляет (см. рис. 2, a):

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{XVIII}) &= e [E_{1/2}(^1Am_0/Am^+) - E_{1/2}(C^{\cdot}/^3C_1)] = \\ &= e [E_{1/2}(^1Am_0/Am^+) - E_{1/2}(^1C_0/C^+)] - (\leq 0,1), \text{ эВ} \end{aligned}$$

На рис. 5 показана зависимость  $\varphi_{сенс}$  от  $E_{1/2}(^1C_0/C^+)$  (см. табл. 3). По мере увеличения  $E_{1/2}(^1C_0/C^+)$  происходит 10-кратное увеличение  $\varphi_{сенс}$  в области  $E_{1/2}(^1C_0/C^+) = E_{1/2}(^1Am_0/Am^+) = 0,98$  В (см. табл. 3).

Таким образом, в сенсибилизированном цианиновыми красителями образовании  $Am_1^+$  (реакции (XVIII)–(XX)) скорость процесса определяется реакцией (XVIII). Вторичная реакция (XIX) не оказывает заметного влияния на квантовый выход образования  $Am_1^+$ .

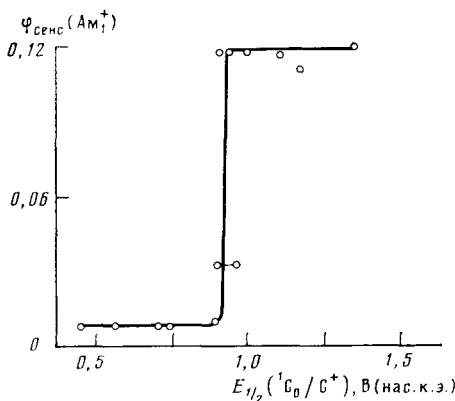


Рис. 5. Зависимость квантового выхода сенсибилизированного образования  $Am_1^+$  от  $E_{1/2}(1C_0/C^+)$ ; концентрации компонентов (в ХПВХ):  $[C] = 10^{-3}$ ,  $[Am] = 0,8$ ,  $CBr_4 = 1,2$  моль/дм<sup>3</sup> [3, гл. 5, 120]

Окрашенный продукт  $Am_1^+$  неустойчив и при нагревании в результате взаимодействия с  $CBr_4$  и молекулами амина преобразуется с энергией активации 0,9 эВ в устойчивый к фото- и термовоздействию краситель [55], предположительно трифенилметанового ряда. Установлено [55], что этот краситель является сенсибилизатором (автосенсибилизатором) к свету, действующему в области его собственного поглощения. По-видимому, механизм автосенсибилизации заключается в участии фотовозбужденного красителя в переносе электрона от донора к акцептору (реакции (XVIII) — (XX)) [120].

#### IV. СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПОСРЕДСТВОМ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

##### 1. Роль КПЗ как донора триплетной энергии

Сенсибилизация по механизму типа (VI) (гл. I) предполагается в полимерной композиции на основе КПЗ между бензиламинами (дифенилбензиламином, дифенилбензилином) и  $CBr_4$  [3, 54, 57, 121, 122]. В соответствии с имеющимися представлениями о комплексообразовании ароматических аминов [123], при их взаимодействии с  $CBr_4$  формируются комплексы по меньшей мере двух типов: комплекс  $n,\sigma$ -типа между атомом азота и акцептором, ответственный за длинноволновое оптическое поглощение (область 330—500 нм) полимерной композиции на основе  $Am \cdot CBr_4$ , и комплекс  $\sigma$ -типа, который образуют ароматические кольца донора (возможно, возбужденного) и акцептора.

В условиях фотовозбуждения комплекса  $n,\sigma$ -типа квантовый выход  $\varphi(Am_1^+) = 0,12 \div 0,16$  и не зависит от  $[Am]$  и  $[CBr_4]$  (при оптической плотности  $D(Am_1^+) < 1$ ). Введение акцептора триплетной энергии (АТЭ) — 1-нафтола — приводит к снижению  $\varphi(Am_1^+)$  и появлению зависимостей [124]:

$$\varphi(Am_1^+) = b [Am] \text{ и } 1/\varphi [Am_1^+] = b_1 + b_2/[CBr_4] \quad (34)$$

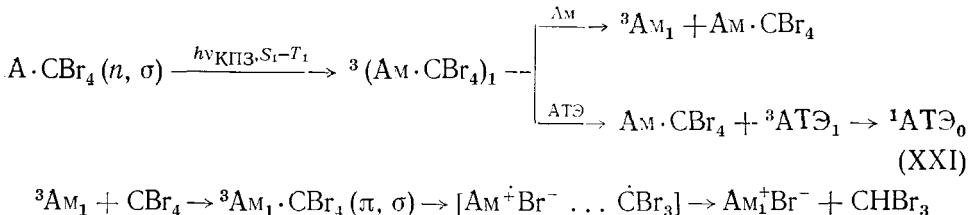
Появление таких зависимостей не может быть объяснено, исходя из представления об образовании окрашенного продукта в результате фотодиссоциации самого комплекса  $n,\sigma$ -типа, так как в этом случае  $\varphi(Am_1^+)$  не может отвечать зависимостям (34), а должен снижаться по мере увеличения концентрации АТЭ.

Хорошо известны [125] реакции циклизации аминов: метилдифениламина, дифениламина (реакции образования метилкарбазола, карбазола), протекающие в результате передачи триплетной энергии на амины от фотовозбужденных светом с  $\lambda = 365$  нм доноров триплетной энергии (пропиофенона, ацетофенона, бензальдегида и др.).

Установлено, что эффективными донорами триплетной энергии для этих аминов являются соединения, триплетный уровень которых превышает положение этого уровня у аминов на 0,06 эВ. В ряду дифениламина (А), метилдифениламина (Б), дифенилбензиламина максимум оптического поглощения равен 282, 292 и 296 нм. Положения триплетных

уровней в жидкой фазе для (А) и (Б) отвечают  $E_{\text{00}} = 3,14$  и  $3,05$  эВ соответственно [125]. Следует ожидать, что в молекуле дифенилбензиламина тройственный уровень близок или несколько снижен по сравнению со значением в соединении (Б).

В светочувствительной системе на основе  $\text{Am}\cdot\text{СВг}_4$  влияние АТЭ легко объясняется протеканием конкурирующих реакций, исходя из представления о том, что в условиях возбуждения светом с  $\lambda=365$  нм комплекс  $\pi,\sigma$ -типа сам не подвергается диссоциации, но служит донором триплетной энергии для молекул дифенилбензиламина; окрашенный продукт  $\text{Am}_1^+$  образуется в результате диссоциации комплекса  $\pi,\sigma$ -типа:



## 2. Десенсибилизация

Цианиновый краситель (см. табл. 3, № 6) при его фотовозбуждении светом с  $\lambda_{\text{под}} = 742 \pm 3$  нм в композиции, содержащей Ам и СВг<sub>4</sub>, обесцвечивается в соответствии с  $\Phi_{\text{об}} = 0,0052$  [СВг<sub>4</sub>], а также сенсибилизирует к красному свету композицию, обеспечивая образование Ам<sub>1</sub><sup>+</sup> с  $\Phi_{\text{сенс}} = 0,0014$  при  $[\text{Ам}] = [\text{СВг}_4] = 1$  моль/дм<sup>3</sup> [122]. Этот же краситель является эффективным тушителем фотовозбуждения  $n, \sigma$ -комплекса Ам·СВг<sub>4</sub>. При фотовозбуждении комплекса Ам·СВг<sub>4</sub> светом с  $\lambda_{\text{под}} = 365$  нм этот краситель обесцвечивается с квантовым выходом  $\Phi'_{\text{об}} = 0,15$  (при  $[\text{Ам}] = [\text{СВг}_4] = 1$  моль/дм<sup>3</sup>) [122]. Обесцвечивания под действием ближнего УФ-излучения не происходит, если композиция не содержит либо донорного, либо акцепторного компонента (т. е. отсутствует КПЗ Ам·СВг<sub>4</sub>). Значение  $\Phi'_{\text{об}}$  в  $\sim 30$  раз превышает значение  $\Phi_{\text{об}}$ , полученное в условиях фотовозбуждения самого красителя. Такое превышение может быть связано с тем, что краситель, акцептируя триплетную энергию КПЗ, может переходить во второе триплетное состояние, при этом обесцвечивание из второго триплетного состояния более эффективно, чем из первого.

Эффективным тушителем возбужденного состояния комплекса  $\text{Am}\cdot\text{CBr}_4$  является окрашенный продукт  $\text{Am}_1^+$ . По мере накопления  $\text{Am}_1^+$  при фотовозбуждении КПЗ при достижении оптической плотности окрашенного продукта  $D$  ( $\text{Am}_1^+$ )  $\approx 1$  квантовый выход его образования равен:

$$\varphi = \frac{0,12k \text{ [AM]}}{k \text{ [AM]} + k_1 \text{ [AM}_1^+]} \simeq \frac{0,12k \text{ [AM]}}{k_1 \text{ [AM}_1^+]}$$

Такая зависимость объясняется конкуренцией  $\text{Am}$  и  $\text{Am}_4^+$  (аналогично АТЭ в реакции (XXI)) за захват энергии комплекса  $^3(\text{Am}\cdot\text{CBr}_4)_1$  ( $n,\sigma$ -типа). Этот процесс десенсибилизации определяет фотографические характеристики светочувствительных полимерных слоев на основе комплексов с переносом заряда  $\text{Am}\cdot\text{CBr}_4$  [126].

### 3. Эффект сенсибилизации, связанный с полимерным состоянием КПЗ

Полимерная матрица оказывает сенсибилизирующее влияние в области видимого света (400—600 нм) на светочувствительную композицию на основе комплекса Ам·СВг<sub>4</sub>. Действительно, на примере комплекса между дифенилбензиламином и СВг<sub>4</sub> определено [127], что и в полимерной матрице (хлорированный поливинилхлорид — ХПВХ, ПС), и в жидкости (гексане) оптический спектр комплекса Ам·СВг<sub>4</sub> (*n,σ*-типа)

имеет гауссову форму:

$$D(v) = D(28,2) \exp[-(\Delta v_1)^2/\sigma^2] \quad (35)$$

Здесь  $D(28,2)$  — оптическая плотность в максимуме поглощения при  $\nu_{\text{макс}} = 28,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_1 = (28,2 - \nu_1)$ ;  $\nu_1 = \nu \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

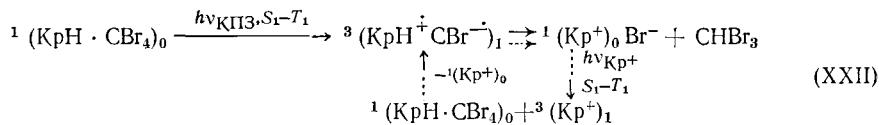
В гексане  $\sigma^2 = 7,0$ ; в полимерных слоях  $\sigma^2$  зависит от природы полимера и составляет в ПС — 13,5, а в ХПВХ — 14,5. Таким образом, в жидкой фазе оптический спектр комплекса Ам·СBr<sub>4</sub> примерно вдвое уже, чем в полимере, и не выходит за пределы УФ-области (длинноволновый край отвечает 400 нм). В полимерной матрице оптический спектр комплекса распространяется до 500—600 нм. По-видимому, эффект обусловлен тем, что в условиях ограниченного свободного объема в полимере «замораживаются» такие конформации амина в КПЗ Ам·СBr<sub>4</sub>, которые не реализуются в равновесных условиях в жидкости. В [127] приводятся данные, согласно которым светочувствительность в области поглощения комплекса Ам·СBr<sub>4</sub> имеет следующее спектральное распределение, обусловленное спектральным распределением  $D(\nu)$  в полимерном слое (35):

$$S(v)_{0,2} = S(28,2)_{0,2} \frac{28,2}{v_1} [1 - 10^{-D(v)}] Y; \quad S(28,2)_{0,2} \simeq \frac{83,6 \varphi_1 \varepsilon}{D(A_{M_1}^+) 28,2 \cdot 10^3} \quad (36)$$

где  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции  $A_{M_1^+}$  ( $4,5 \cdot 10^4$  дм $^3$ /моль·см);  $\varphi$  — квантовый выход  $A_{M_1^+}$  (при критериальном значении  $D(A_{M_1^+}) = 0,2$   $S(28,2)_{0,2} = 64 \div 85$  см $^2$ /Дж),  $Y$  — коэффициент усиления (см. ниже).

#### 4. Автосенсибилизация

Принято считать [51—53, 58], что автосенсибилизация осуществляется посредством передачи на КПЗ (или Д) энергии фотовозбужденного окрашенного продукта  $D_1^+$  (например,  $A_m^+$ ). В композициях, включающих КПЗ на основе лейкоформы красителя кристаллического фиолетового (КрН) и СВг<sub>4</sub> [51], 1,1'-бис(*n*-метиламинофенил)этилена или *n*-диэтиламиностирилхинолина и СНІ<sub>3</sub> [53], квантовый выход образования окрашенного продукта Кр<sup>+</sup> в условиях фотовозбуждения КПЗ составляет  $\phi_1 \approx 0,1$ . Эффективный квантовый выход, обусловленный дополнительным образованием окрашенного продукта, например, по реакции (ХХII), пунктир [128—130]:



достигает  $\phi = \phi_1 Y = 140$  ( $Y = 1400$ ). Значение  $Y = 100$  получено в системе, включающей комплекс ПВК·СBr<sub>4</sub> и добавку ди- $\beta$ -нафтоспиропирана [52]. В последней композиции под воздействием  $h\nu_{\text{КПЗ}}$  ( $\lambda$  до 500 нм) образуется кислота HBr, преобразующая спиропиран в открытую форму — ди- $\beta$ -нафтопиридилбромид (ДНП) с поглощением при 600—700 нм;  $\phi_1$ (ДНП) = 0,12. Предполагается, что автосенсибилизатором в этой системе является комплекс ДНП·СBr<sub>4</sub>.

В несеребряной светочувствительной системе на основе бензиланилинов (дифенилбензиламина и дibenзиланилина) и  $\text{CBr}_4$  при использовании в качестве автосенсилизатора промежуточного окрашенного продукта  $\text{Am}_1^+$  (возбуждение светом с  $\lambda = 665 \pm 15 \text{ нм}$ ) для обеспечения оптического усиления требуется высокая интенсивность падающего света ( $L_0 \simeq 0,25 \div 1 \text{ Вт/см}^2$ ). Установлена [58] квадратичная зависимость скорости автосенсилизированного образования  $\text{Am}_1^+$  от  $L_0$ , свидетельствующая о двухквантовом механизме этого процесса. В пленках ПС автосенсилизация полностью тушится молекулярным  $\text{O}_2$  [127]. Влияние  $\text{O}_2$  удается ограничить нанесением на светочувствительную пленку слоя ПВС, вытесняющего кислород, адсорбированный на поверхности и

ограничивающего его проникновение в пленку из атмосферы. В этих системах достигнут эффективный квантовый выход образования Ам:  $\Phi_{\text{эфф}} = \varphi_1 Y = 82 \div 125$ ;  $Y = 530 \div 840$  [127].

## V. КОМПЛЕКСЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

### 1. Фоторегистрирующие среды с участием $^1\text{O}_2$

Ниже обсуждается влияние комплексообразования между органической молекулой и  $\text{O}_2$  на направление реакции фотохимического окисления полимерных композиций: будет ли процесс обусловлен фотоперенесом электрона от молекулы на  $\text{O}_2$  или сенсибилизированным образованием и реакциями синглетного кислорода. Фотопроцессы в полимерных системах глубоко и подробно исследуются в связи с разработкой новых способов синтеза полимеров и других органических соединений, фоторазрушения и фотостабилизации полимеров [131, 132]. Реакции фотополимеризации с участием  $^1\text{O}_2$  предложены для практического использования в процессах записи голограмм и получения офсетных печатных форм. Фотополимеризующаяся композиция включает тетрафенилпорфирин цинка [133], ксантеновые красители [134], имеющие оптические спектры в видимой области, в качестве сенсибилизаторов для получения  $^1\text{O}_2$ ; производные циклогексана [133], эргостерин [134], формирующие при взаимодействии с  $^1\text{O}_2$  гидропероксиды, которые распадаются с образованием свободных радикалов, а также метилметакрилат, метакриловую кислоту, винилбутиловый эфир [134] и др., которые сшиваются, образуя полимер, при взаимодействии со свободными радикалами (гл. II). Офсетные формы получают вымыванием несплошных участков. Изменение коэффициента преломления среды в результате фотополимеризации обеспечивает фазовую запись голограмм. Подробный анализ процессов фотополимеризации с участием  $^1\text{O}_2$  и их использование в фотографической записи изображения дан в работе [44, гл. 5].

Окисление антрацена в полимерных матрицах было предложено [135—140] для создания регистрирующих систем с фотолюминесцентным способом считывания записанного изображения. В основе процесса лежит образование при фотовозбуждении антрацена синглетного кислорода и нелюминесцирующего трансаннулярного пероксида антрацена в результате его реакции с  $^1\text{O}_2$ . Регистрирующая окисляющая среда с антраценом («реоксан») с дополнительно введенным красителем — спектральным сенсибилизатором образования  $^1\text{O}_2$  — предложена для фазовой записи голограмм [44, гл. 5]. В этой среде изменение коэффициента преломления обусловлено образованием трансаннулярного пероксида антрацена (или его производных).

### 2. Фотопроцессы с участием $^1\text{O}_2$

В соответствии со схемами 1 и 2 (см. гл. I) квантовый выход образования  $^1\text{O}_2$  определяется взаимным расположением уровней синглетно- или триплетно-возбужденной органической молекулы  $^1,^3\text{M}_1$ , уровней  $^1\text{O}_2$ , отстоящих от основного уровня  $^3\text{O}_2$  на 1,63 эВ ( $^1\Sigma_g^+$ ) и на 0,98 эВ ( $^1\Delta_g$ ), и возбужденных состояний с переносом заряда  $^{1,3}(\text{M}^+\text{O}_2^-)_1$ . Установлено [141], что органические молекулы формируют с  $\text{O}_2$  КПЗ (в формуле (13)  $X \neq 0$ ), если их потенциал ионизации в газовой фазе  $I_{\text{M}} < 7,5$  эВ и контактные комплексы при  $I_{\text{M}} \geq 7,5$  эВ (т. е. при  $\sim E_{\text{v}_2}(\text{M}/\text{M}^+) \geq 1,0$  В (нас. к. э.) в ацетонитриле).

Новые представления о структуре комплексов органических соединений с  $\text{O}_2$  в основном состоянии, полученные при анализе спектров ЯМР, приводятся в работах [142, 143]. Сдвиг спектров ЯМР протонсодержащих групп в результате комплексообразования молекул с  $\text{O}_2$  свидетельствует о смещении электрона с ароматических ядер, алифатиче-

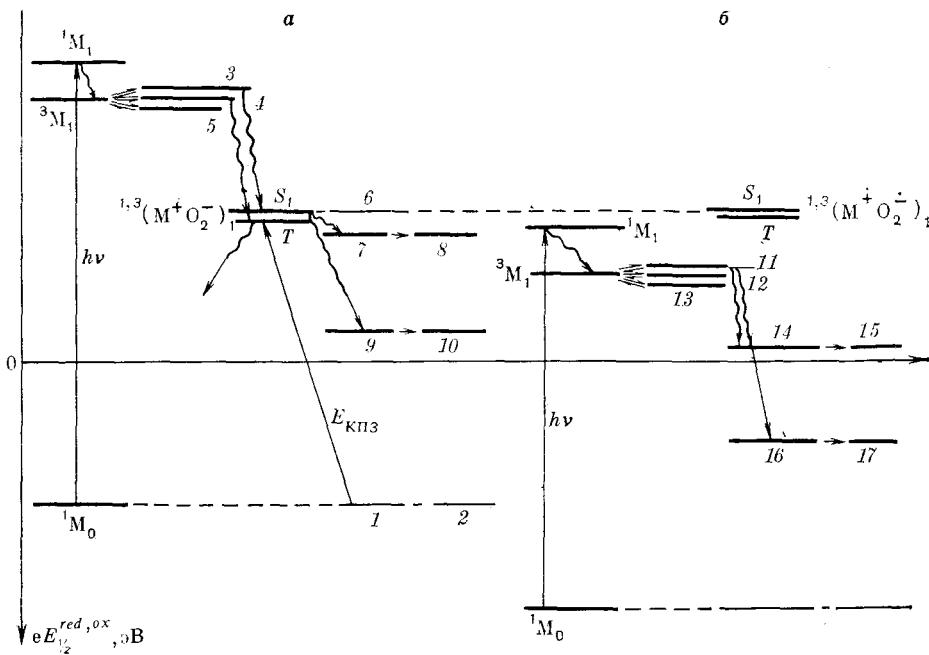


Рис. 6. Схема фотопроцессов с участием  $O_2$ :  $a—E(^3M_1) > E(^{1,3}(M^+O_2^-)_1)$ ;  $b—E(^3M_1) < E(^{1,3}(M^+O_2^-)_1)$ ; молекулы  $M$  имеют различную природу, отсчет уровней от  $E(^1M_0) = E_{1/2}(^1M_0/M^+)$ ; положение уровней отвечает состояниям: 1 —  $^3(^1M_0 \cdot ^3O_2)$ , 2 —  $^3\Sigma_g$ , 3, 11 —  $^1(^3M_1 \cdot ^3O_2)$ ; 4, 12 —  $^3(^3M_1 \cdot ^3O_2)$ , 5, 13 —  $^5(^3M_1 \cdot ^3O_2)$ ,  $S_1$  —  $^1(M^+O_2^-)$ ;  $T$  —  $^3(M^+O_2^-)$ , 6 —  $E_{1/2}(O_2^-/O_2)$ , 7, 9, 14, 16 —  $^1(^1M_0 \cdot ^1O_2)$ ; 8, 15 —  $^1\Sigma_g^+$ , 10, 17 —  $^1\Delta_g$  [3, гл. 7]

ских групп  $CH_2$  и  $CH_3$  на  $O_2$ . Смещение электрона в противоположном направлении характерно для  $OH$  и  $NH$  групп спиртов и анилинов.

Расстояние между основным уровнем комплекса  $^3(^1M_0 \cdot ^3O_2)_1$  (в контактных комплексах, т. е. при  $X=0$ , совпадающего с уровнем основного состояния молекулы  $^1M_0$ ) и уровнем состояний с полным переносом заряда  $^{1,3}(M^+O_2^-)_1$  может быть рассчитано по формулам (13) и (14), учитывая, что  $E_{1/2}(O_2^-/O_2) = -0,82$  В (нас. к. э.) в ацетонитриле [144]:

$$E [^{1,3}(M^+O_2^-)_1] = e [E_{1/2}(M/M^+) + 0,82] + \Delta G_{KPZ}^n + ^{1,3}Q_e$$

В соответствии с общепринятыми представлениями о природе молекулярных комплексов [145] волновая функция возбужденного кислородного комплекса  $^3(M \cdot O_2)_1$  представляет собой совокупность вкладов следующих индивидуальных состояний:

$$\varphi^3(M \cdot O_2)_1 = \alpha_1 \varphi_1^3(M^+O_2^-)_1 + \alpha_2 \varphi_2^3(^3M_1 \cdot ^3O_2) + \alpha_3 \varphi_3^3(^1M_1 \cdot ^3O_2) \quad (37)$$

Синглетно-возбужденный комплекс  $^1(M \cdot O_2)_1$  представляет собой совокупность вкладов:

$$\varphi^1(M \cdot O_2)_1 = \alpha'_1 \varphi_1^1(^1M_0 \cdot ^1O_2) + \alpha'_2 \varphi_2^1(M^+O_2^-)_1 + \alpha'_3 \varphi_3^1(^3M_1 \cdot ^3O_2) \quad (38)$$

Рассмотрим схему 1 (гл. I), когда  $E(^3M_1) > E(^{1,3}(M^+O_2^-)_1)$  (рис. 6, a).

В этом случае энергетически низшим триплетным состоянием является состояние с полным переносом заряда  $^3(M^+O_2^-)_1$ , которое вносит основной вклад в конфигурацию  $^3(M \cdot O_2)_1$  (как следует из дальнейшего  $\alpha_1 \approx 1$  в формуле (37)). Вклад других состояний, определяемый множителями  $(\alpha_2/\alpha_1)^2$  и  $(\alpha_3/\alpha_1)^2$ , связан с взаимным положением энергетических уровней  $\Delta E_1 = E(^3M_1) - E(^{1,3}(M^+O_2^-)_1)$ , поскольку  $(\alpha_2/\alpha_1) = \beta/\Delta E_1$ , и  $\Delta E_2 = E(^1M_1) - E(^{1,3}(M^+O_2^-)_1)$ , так как  $(\alpha_3/\alpha_1) = \beta/\Delta E_2$ . Здесь  $\beta = \int \varphi_3^3(^3M_1 \cdot ^3O_2) H \varphi_1^3(^3M^+O_2^-)_1 d\tau \approx 0,01 - 0,1$  эВ — потенциальная энергия перенесенного заряда, распределенного в электростатическом поле

катион-радикала  $M^{\dot{+}}$  [145]. Столкновительный комплекс  ${}^3(^3M_1 \cdot {}^3O_2)$  или состояние  ${}^3(^1M_1 \cdot {}^3O_2)$  преобразуются в  ${}^3(M \cdot O_2)_1$  по механизму комплексообразования (37) с константой скорости  $k = \beta/h \sim 2 \cdot 10^{12} \div 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  ( $h = 4,2 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$ ). Можно оценить, что вклад в  $\varphi_3 {}^3(M \cdot O_2)_1$  состояний  ${}^3(M^{\dot{+}}O_2)_1 \geq 96\%$ ;  ${}^3(^1M_1 \cdot {}^3O_2) \leq 4\%$  в том случае, если  $\Delta E_1 \geq 0,5 \text{ эВ}$ . Отсюда следует, что образование триплетного столкновительного комплекса  ${}^3(^3M_1 \cdot {}^3O_2)$  обусловливает первичный перенос электронов в реакции окисления органического соединения.

Энергетически низшей конфигурацией среди состояний, которые вносят вклад в  ${}^1(M \cdot O_2)_1$  (формула (38)), является столкновительный комплекс  ${}^1(^1M_0 \cdot {}^1O_2)$ . Образующийся при столкновении  ${}^3M_1$  и  ${}^3O_2$  возбужденный комплекс в синглетном состоянии  ${}^1(^3M_1 \cdot {}^3O_2)$  преобразуется сначала с константой скорости  $\beta/h \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  в конфигурацию с полным переносом заряда  ${}^1(M^{\dot{+}}O_2)_1$ , которая, в свою очередь, преобразуется в состояние  ${}^1(^1M_0 \cdot {}^1O_2)$  с константой скорости  $\beta_1/h \simeq 10^{11} \text{ с}^{-1}$ , где

$$\beta_1 = \int \varphi_2 {}^1(M^{\dot{+}}O_2)_1 H \varphi_1 {}^1(M_0 \cdot {}^1O_2) d\tau \simeq 10^{-2} \text{ эВ}$$

— энергия диполя  $M^{\dot{+}}O_2^{\dot{-}}$  в потенциальном поле нейтральной молекулы  ${}^1O_2$ . Диссоциация состояний  ${}^1(^1M_0 \cdot {}^1O_2 : {}^1\Delta_g)$  и  ${}^1(^1M_0 \cdot {}^1O_2 : {}^1\Sigma_g^+)$  приводит к образованию  ${}^1O_2$  в формах  ${}^1\Delta_g$  и  ${}^1\Sigma_g^+$ . Учитывая статистический вес состояний с различной мультиплетностью, образующихся при столкновении  ${}^3M_1$  и  ${}^3O_2$  (см. гл. I), следует ожидать, что в рассматриваемом случае (схема 1) 75% от общего числа триплетно-возбужденных молекул  ${}^3M_1$ , формирующих состояние  ${}^3(M^{\dot{+}}O_2)_1$  (см. формулу (37)), тушит энергию в процессах переноса электрона от  ${}^3M_1$  к  ${}^3O_2$ , а 25%  ${}^3M_1$  участвует в образовании  ${}^1(^3M_1 \cdot {}^3O_2)$  (см. формулу (38)) и приводит к возникновению  ${}^1O_2$ . Отсюда следует, что соединения, отвечающие соотношению  $E({}^3M_1) > E[{}^1({}^3M_1 \cdot {}^3O_2)_1]$ , являются слабыми сенсибилизаторами образования  ${}^1O_2$  и могут окисляться по механизму переноса электрона на кислород.

Рассмотрим схему 2 (гл. 1) (см. рис. 2 б), когда  $E({}^3M_1) < E[{}^1({}^3M_1 \cdot {}^3O_2)_1]$  и в общую конфигурацию триплетно-возбужденного состояния (формула (37)) основной вклад вносит состояние  ${}^3(^3M_1 \cdot {}^3O_2)$ . Вклад состояний  ${}^3(M^{\dot{+}}O_2)_1$  в (37) определяется отношением  $(\alpha_1'/\alpha_2')^2$ , где  $\alpha_1'/\alpha_2' = \beta_2/\Delta E_3$ ,  $\Delta E_3 = E[{}^3(M^{\dot{+}}O_2)_1] - E({}^3M_1)$  и  $\beta_2 = \int \varphi_1 {}^3(M^{\dot{+}}O_2)_1 H \varphi_2 \cdot {}^3(^3M_1 \cdot {}^3O_2) d\tau = 10^{-2} \text{ эВ}$  [145] — энергия диполя  $M^{\dot{+}}O_2^{\dot{-}}$  в потенциальном поле нейтральной молекулы  ${}^3O_2$  [145]. Отсюда  $(\alpha_1'/\alpha_2')^2 < 2\%$  при  $\Delta E_3 > 0,5 \text{ эВ}$  и состояние с переносом заряда  ${}^3(M^{\dot{+}}O_2)_1$  не принимает прямого участия в процессе фотоокисления. В этом случае, подробно рассмотренном в [146—148], эффективность преобразования энергии триплетно возбужденных молекул в энергию синглетного кислорода достигает 100%.

\* \* \*

Проведенное рассмотрение реакций с переносом заряда с участием КПЗ в полимерных матрицах подтверждает справедливость исходного положения о том, что энергетика процесса определяется преимущественно диэлектрическими параметрами полимерной матрицы, выступающей в качестве связующего для фотоактивных компонентов, и не имеет принципиального значения являются ли последние мономерными или полимерными соединениями. По-видимому, это должно проявиться в кинетических характеристиках процесса. В настоящее время, однако, кинетических исследований такого рода систем явно недостаточно.

Можно также сделать вывод, что для анализа процессов с переносом заряда в полимерах целесообразно оперировать вместо газофазных значений потенциала ионизации сродства к электрону приведенными к полимерной матрице значениями окислительно-восстановительных потенциалов, измеренными в жидких растворах электрохимическими ме-

тодами. Во-первых, это отвечает физико-химической сущности рассматриваемых процессов, во-вторых, позволяет использовать многочисленные данные по окислительно-восстановительным потенциалам большого числа органических соединений.

Из приведенного анализа также следует, что необходимы измерения энергий оптических переходов донорно-акцепторных систем в полимерных матрицах, так как сравнение их с энергиями аналогичных переходов в жидких средах, в которых измеряются окислительно-восстановительные потенциалы, позволит непосредственно получить значения энергии ионизации и сродства к электрону молекул в полимерных матрицах без использования малодоступных значений энергий поляризаций в полимерах и растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
2. Electronic Properties of Polymer/Ed. by Mort J., Pfister G. N. Y.: Wiley, 1982, с. 5, 6.
3. Банников А. В., Гришина А. Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
4. Kearn D. R. Chem. Rev., 1971, v. 71, p. 395.
5. Красновский А. А. В кн.: Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. Л.: Наука, 1982, с. 32.
6. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
7. Шапиро Б. И. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1981, т. 26, с. 208.
8. Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, v. 69/Ed. by Cardon F., Gomes W. P., Dekeyser W. N. Y.: Plenum Press, 1981. 422 p.
9. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа/Под ред. Гретцеля М. М.: Мир, 1986. 632 с.
10. Преобразование солнечной энергии/Под ред. Семенова Н. Н., Шилова А. Е. М.: Наука, 1985. 184 с.
11. Багдасарьян Х. С. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 391.
12. Milosavljevic B. H., Thomas J. K. Chem. Phys. Letters, 1985, v. 114, p. 133.
13. Brinckman E., Delzenne G., Poot A., Willems J. Unconventional imaging processes. L.: Focal Press, 1978. 150 p.
14. Attridge G. G., Henry A., Jacobson R. E., Senkus R. J. Photogr. Sci. 1982, v. 30, p. 7.
15. Фомин Г. В., Шаззо Ю. К., Мордвинцев М. И., Шабарчина М. М. Журн. физ. химии, 1979, т. 43, с. 515.
16. Соловейчик О. М., Иванов В. Л., Мхитаров Р. А., Гордина Т. А., Кузьмин М. Г. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 243.
17. Clark W. D. K., Eckert J. A. Solar Energy, 1975, v. 17, p. 147.
18. Hoffman M. Z., Lichtin N. N. In: Solar Energy/Ed. by Hautala R. R., King R. B., Kital C. Clifton: Humana Press, 1979, p. 237.
19. Oster G. Photogr. Sci. and Eng., 1960, v. 4, p. 237.
20. Chaberek S., Shepp A., Allen R. I. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 641.
21. Майер Г. В кн.: Химия синтетических красителей/Под ред. Венкатарамана К. Л.: Химия, 1975, т. 4, с. 365.
22. Chen C. S. H. J. Polym. Sci. A, 1965, v. 3, p. 1127.
23. Jenney J. A. J. Opt. Soc. Amer., 1970, v. 60, p. 1155.
24. Sano R., Matsuda S., Honma M., Hasegawa K. Photogr. Sci. and Eng., 1976, v. 20, p. 194.
25. Ando W. In: Chemistry of Diazonium and Diazo Groups., pt. 1/Ed. by Patai S. N. Y.: Wiley, 1978, ch. 9.
26. Yamase T., Ikawa T. Photogr. Sci. and Eng., 1973, v. 17, p. 11.
27. Yamase T., Ikawa T., Kokado H., Inone E. Ibid., 1973, v. 17, p. 28.
28. Yamase T., Sumi T., Ikawa T., Kokado H., Inone E. Ibid., 1974, v. 18, p. 25.
29. Кондратенко П. А., Гордина Т. А., Мхитаров Р. А., Орешин М. М. Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1977, т. 22, с. 64.
30. Кондратенко П. А., Горшиний М. П., Гордина Т. А., Орешин М. М., Мхитаров Р. А. В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях, вып. 8. Киев: Вища школа, 1977, с. 144.
31. Кондратенко П. А., Жарков И. П., Орешин М. М., Гордина Т. А., Мхитаров Р. А. В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды, вып. 10. Киев: Вища школа, 1979, с. 73.
32. Петрова Е. Н., Гордина Т. А., Мхитаров Р. А., Кондратенко П. А., Орешин М. М. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1981, т. 26, с. 257.
33. Стерлева Т. Г., Киприанова Л. А., Левин А. Ф., Мхитаров Р. А., Гордина Т. А., Орешин М. М. Там же, 1981, т. 26, с. 229.
34. Loutfy R. O., Hsiao C.-K. Photogr. Sci. and Eng. 1980, v. 24, p. 155.
35. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Семенова Л. В., Юдина Г. И., Мельничук Л. А. В кн.: Успехи научной фотографии, т. 22. М.: Наука, 1984, с. 161.
36. Tani T. Photogr. Sci. and Eng., 1973, v. 17, p. 11.
37. Дьяченко Н. В., Черкасов Ю. А. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1985, т. 30, с. 390.

38. *Pfister G., Abkowitz M., Williams D. J. J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 2979.
39. *Hanna J., Inoue E. Photogr. Sci. and Eng.*, 1981, v. 25, p. 209.
40. *Hanna J., Inoue E. Ibid.*, 1983, v. 27, p. 51.
41. *Hanna J., Utsunomiya M., Inoue E. Ibid.*, 1983, v. 27, p. 130.
42. *Hanna J., Inoue E. Ibid.*, 1983, v. 27, p. 134.
43. *Khe N. C., Yokota S., Takahashi K. Ibid.*, 1984, v. 28, p. 191.
44. Нессеребряные фотографические процессы/Под ред. Картузанского А. Л. Л.: Химия, 1984. 375 с.
45. *Khe N. C., Shimizu I., Inoue E. Photogr. Sci. and Eng.*, 1981, v. 25, p. 254.
46. *Loutfy R. O., Sharp J. H. J. Appl. Electrochem.*, 1977, v. 7, p. 315.
47. *Loutfy R. O., Sharp J. H. J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 1211.
48. *Minami N., Sasaki K. Kobunshi Ronbunshu*, 1983, v. 40, p. 211.
49. Гришина А. Д., Ванников А. В., Галлиушина Т. Н., Альперович М. А., Шапиро Б. Н. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1983, т. 28, с. 175.
50. Гришина А. Д., Илюшин В. А., Ванников А. В. Химия высоких энергий, 1984, т. 18, с. 323.
51. *Fotland R. A. J. Photogr. Sci.*, 1970, v. 18, p. 33.
52. *Smets G. J., Thoen J., Aerts A. J. Polym. Sci. C.*, 1975, № 51, p. 119.
53. *Hazy A. C., Petro V. P. Laser Focus*, 1972, v. 8, p. 32.
54. Ванников А. В., Гришина А. Д. В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21, с. 153.
55. Гришина А. Д., Чернов Г. М. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1983, т. 28, с. 251.
56. *Leenders L. H. G. J. Photogr. Sci.*, 1978, v. 26, p. 234.
57. Гришина А. Д., Ванников А. В. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1393.
58. Гришина А. Д., Чернов Г. М. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 28.
59. Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг Э. А. Современная фотозелектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М.: Наука, 1974, 167 с.
60. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотозелектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983, 312 с.
61. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 563.
62. Справочник химика. Т. 3. М.—Л.: Химия, 1964, с. 826—827.
63. *Matsen F. A. J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, p. 602.
64. *Briegleb G. Angew. Chem.*, 1964, B. 76, S. 326.
65. *Parker V. A. J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 81, p. 98.
66. *Mehl W. In: Reactions of Molecules at Electrodes*. L.: Wiley, 1971, p. 305.
67. Багдасарьян Х. С. В кн.: Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. Л.: Наука, 1982, с. 117.
68. *Loutfy R. O., Sharp J. H. J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4049.
69. *Loutfy R. O., Sharp J. H. Photogr. Sci. and Eng.*, 1976, v. 20, p. 165.
70. *Guttenplan I. G., Cohen S. G. J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 4040.
71. *Julliard M., Chanon M. Chem. Brit.*, 1982, v. 18, p. 558.
72. *Tani T., Kikuchi S.-I., Honda K.-I. Photogr. Sci. and Eng.*, 1968, v. 12, p. 80.
73. *Tani T. J. Photogr. Sci.*, 1971, v. 19, p. 161.
74. *Farracher A. L., Page T. M. Trans. Faraday Soc.*, 1967, v. 71, p. 797.
75. *Tani T., Kikuchi S. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1968, v. 71, p. 797.
76. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
77. Белкинд А. Н. Фотозелектронная эмиссия из органических твердых тел. Рига: Зиннатне, 1979. 218 с.
78. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974. 351 с.
79. *Lakatos A. I., Mort J. Phys. Rev. Letters*, 1968, v. 21, p. 1444.
80. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976, с. 128.
81. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. Кинетика и катализ. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1978, т. 5. 223 с.
82. Кришталик Л. Н. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.
83. *Rehm D., Weller A. Ber. Bunsenges phys. Chem.*, 1969, B. 74, S. 834.
84. *Vogelmann E., Schreiner S., Reuscher W., Kramer H. E. A. Ztschr. phys. Chem.*, 1976, B. 101, S. 321.
85. Чубисов А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1169.
86. Коробов В. Е., Чубисов А. К. Там же, 1983, т. 52, с. 43.
87. *Chubisov A. K. Progress in Reaction Kinetics*, 1984, v. 13, p. 1.
88. Скворцов В. И., Алфимов М. В. В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1978, т. 19, с. 193.
89. *Colloids and Surfaces in Reprographic Technology*/Ed. by Hair M., Croucher M. D. Washington: ACS symp., ser. 200, 1982. 549 р.
90. Мак-Глиин С. М., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
91. *Shioyama H., Masuhara H., Mataga N. Chem. Phys. Letters*, 1982, v. 88, p. 161.
92. Боровкина В. А., Кирюхин Ю. И., Синицына З. А., Багдасарьян Х. С. Химия высоких энергий, 1984, т. 18, с. 239.
93. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Химические и биологические методы/Под ред. Замараева К. И. Новосибирск: Наука, 1985. 195 с.
94. *Launikonis A., Loder J. W., Mai A. W.-H. Austral. J. Chem.*, 1982, v. 35, p. 1341.
95. Корякин Б. В., Джабиев Т. С., Шилов А. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 148.

96. *Mau A. W. H., Johansen O., Sasse W. H. F.* Photochem. and Photobiol., 1985, v. 41, p. 503.
97. Чубисов А. К., Карякин А. В. В кн.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970, с. 231.
98. *Bonneau R., Pereyre J., Jousson-Dubien J.* Mol. Photochem., 1974, v. 6, p. 245.
99. *Eipper H., Absel-Kader M. H., Kramer H. E. A.* J. Photochem., 1985, v. 28, p. 433.
100. *Onho T., Lichtin N. N.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4636.
101. Иванов В. Ф., Гришина А. Д., Тверской В. А., Тимофеева Г. В., Праведников А. Н. В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, с. 132.
102. *Kalyanasundaram K., Kiwi J., Grätzel M.* Helv. chim. Acta, 1978, v. 61, p. 2720.
103. *Kalyanasundaram K.* Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 511.
104. *Creutz G., Keller A. D., Sutin N., Zipp A. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 3618.
105. *Keller P., Moradpour A., Amouyal E., Kagan H. B.* Nouv. J. Chim., 1980, v. 4, p. 377.
106. Иванов В. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии АН СССР, 1977.
107. *Ohsako T., Sakamoto T., Matsuo T.* J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 222.
108. *Willner I., Otvos J. W., Calvin M.* J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3203.
109. *Furlong D. N., Jonansen O., Launikonis A., Loder J. W., Mau A. W.-H., Sasse W. H. F.* Austral. J. Chem., 1985, v. 38, p. 363.
110. Страйтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М.: Мир, 1965, 435 с.
111. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980. 382 с.
112. *Louif R. O., Louif R. O.* Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 1454.
113. *Shawali A. S., Herndon W. C., Parkanyi C.* Electrochim. Acta, 1982, v. 27, p. 817.
114. *Ditchfield R., Del Bene J. E., Pople J. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 703.
115. *Sturmer D. M., Gaugh W. S.* Photogr. Sci. and Eng., 1973, v. 17, p. 146.
116. Шапиро Б. И. Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977, т. 22, с. 143.
117. *Leubner I. H.* Photogr. Sci. and Eng., 1978, v. 22, p. 270.
118. *Chamber R. W., Kearns D. R.* Photochem. and Photobiol., 1969, v. 10, p. 215.
119. *Loutfy R. O., Hsiao C. K., Kazmaier P. M.* Photogr. Sci. and Eng., 1983, v. 27, p. 5.
120. Гришина А. Д., Ванников А. В., Гольдман З. П., Тедорадзе М. Г., Дегутис Ю. А. Хим. физика, 1987, т. 6, с. 960.
121. Гришина А. Д. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 137.
122. Гришина А. Д., Ванников А. В., Чернов Г. М. Там же, 1981, т. 15, с. 537.
123. *Meyer W. C.* J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 2118.
124. Чернов Г. М., Гришина А. Д., Ванников А. В. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 458.
125. *Shiraka H., Tanayama Y., Tanaka I., Morita T.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7270.
126. Гришина А. Д., Чернов Г. М. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1983, т. 28, с. 326.
127. Гришина А. Д., Ванников А. В. Там же, 1986, т. 31, с. 276.
128. Non-silver Photographic Processes/Ed. by Cox R. J. L.: Acad. Press, 1975. 356 р.
129. Козенков В. М., Маштакир Н. Н., Барачевский В. А. В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1978, т. 19, с. 142.
130. *Delzenne G. A.* Adv. Photochem., 1979, v. 11, p. 1.
131. Рэнди Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
132. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
133. *Breslow D. S., Simpson D. A., Kramer B. D.* Polym. Prepr., 1983, v. 24, p. 176.
134. Кондратенко П. А., Танциора Л. Я. Химическая физика, 1985, т. 4, с. 243.
135. Кондратенко П. А., Курик М. В., Сандул Г. А. В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях, вып. 5. Киев: Вища школа, 1974, с. 81.
136. Богдан Л. С., Каган А. А., Кондратенко П. А. Там же, 1975, вып. 6, с. 98.
137. Богдан Л. С., Каган А. А., Курик М. В., Сандул Г. А. Там же, 1976, вып. 7, с. 46.
138. Богдан Л. С., Боярский Г. Я., Каган А. А. Там же, 1977, вып. 8, с. 67.
139. Курик М. В., Сандул Г. А. В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1978, т. 19, с. 262.
140. Назаров В. Б., Пилюгина О. М., Алфимов М. В. Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематогр., 1981, т. 26, с. 205.
141. *Ishida H., Takahashi H., Sato H., Tsubomura H.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 275.
142. Бучаченко А. Л., Покровская М. Ю. Хим. физика, 1985, т. 4, с. 949, 1250.
143. Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1985, т. 54, с. 195.
144. *Smith G. J.* Chem. Soc Faraday Trans., 1982, v. 78, p. 769.
145. *Mulliken R. S., Person W. P.* Molecular Complexes. L.: Wiley, 1969. 312 р.
146. *Kawaoko K., Khan A. U., Kearn D. R.* J. Chem. Phys., 1967, v. 67, p. 1842.
147. *Tanielian C., Golder L., Wolff G.* J. Photochem., 1984, v. 25, p. 117.
148. *Darmayan A. P.* Chem. Phys. Letters, 1983, v. 96, p. 383

Институт электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина АН СССР,  
Москва