

УДК 541.14

РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Ванников А. В., Гришина А. Д.

В статье обсуждаются темновые и фотореакции, идущие с переносом электрона от донорного к акцепторному компоненту, в полимерных матрицах в условиях электронного туннелирования и при формировании комплексов с переносом заряда. Основное внимание уделяется анализу факторов, определяющих скорость переноса электрона, каковыми, в соответствии с развитой теорией переноса электрона, являются величина обменного взаимодействия, свободная энергия процесса, энергии реорганизации среды и реагирующих донорных и акцепторных молекул.

Обсуждаются существующие модели движения носителей заряда между однотипными транспортными центрами; определены границы применимости различных моделей. Показано значительное влияние энергии реорганизации полимерной матрицы на скорость движения носителей заряда по введенным транспортным молекулам. Обсуждается влияние диэлектрических свойств и свободного объема полимерных матриц на характеристики фотопереноса электрона в донорно-акцепторных комплексах.

Библиография — 126 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2056
II. Термический перенос электрона	2058
III. Фотоперенос электрона	2073

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с созданием полимерных материалов для электрофотографии и слоев для фотохимической записи оптической информации, с разработкой преобразователей энергии солнечного излучения, синтезом проводящих и полупроводниковых полимеров все больший интерес исследователей стали вызывать реакции переноса электрона в полимерных матрицах [1—13]. Кроме того, полимерные матрицы с транспортными центрами являются хорошей модельной системой для изучения переноса зарядов в неупорядоченных средах.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением темновых и фотопроцессов переноса электрона в системах, включающих полимерную матрицу, как диэлектрическую среду, и распределенные в ней донорные (Д) и акцепторные (А) компоненты.

При этом компоненты Д и А могут быть химически связаны с полимерными цепями. Ниже приводится анализ факторов, определяющих скорость переноса электрона в полимерных донорно-акцепторных системах и квантовый выход продуктов фотопереноса электрона, а также влияние температуры, концентрации транспортных центров, электрического поля, характеристик полимерной матрицы на подвижность носителей заряда (электронов или дырок) в полимере.

Будут рассмотрены системы, в которых расстояние между компонентами (R) превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов молекул (введем для таких систем обозначение Д...А) и перенос электрона обусловлен квантовым эффектом — туннелированием [14, 15], а также композиции на основе комплексов с переносом заряда (КПЗ, обозначим их Д·А), в которых значение R вследствие выгодной упаковки может быть меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов компонентов [16].

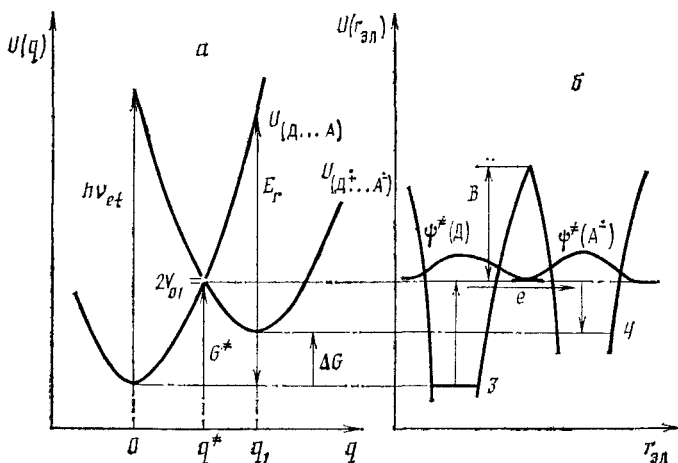


Рис. 1. Зависимость потенциальных энергий $U_{(D...A)}$ и $U_{(D^+...A^-)}$ от обобщенной координаты q (а). Приведены параметры, определяющие скорость термической реакции (4) и фотопереноса электрона в неадиабатическом режиме ($V_{01} < 20 \text{ см}^{-1}$). Зависимость энергии электрона $U(r_{эл})$ от координаты $r_{эл}$ (б). Уровни отвечают: 3 — равносному потенциалу $E_{1/2}(^1D_0/D^+)$, 4 — $E_{1/2}(A^-/A)$. Пояснения см. в тексте

Общим для этих систем является то, что перенос электрона в них, как в темновых условиях, так и при фотовозбуждении обусловлен перекрыванием волновых функций состояний без переноса электрона — $\psi_0(D, A)$ — и состояний, отвечающих полному переходу электрона с D на A — $\psi_1(D^+, A^-)$ [16—19].

$$\psi_i(DA) = \psi_0(D, A) + \lambda\psi_1(D^+, A^-), \quad (1)$$

$$\psi_{f,ex}(D^+A^-) = \psi_1(D^+, A^-) - \lambda\psi_0(D, A), \quad (2)$$

Здесь $\psi_i(DA)$ и $\psi_f(D^+A^-)$ — волновые функции начального и конечного состояния системы при термическом переносе электрона: $\psi_i(DA)$ и $\psi_{ex}(D^+A^-)$ описывают основное и возбужденное состояние системы при фотопереносе электрона; $\lambda = V_{01}/\Delta G$, где V_{01} — энергия обменного взаимодействия; ΔG — свободная энергия переноса электрона.

$$\Delta G = E_0 - E_1, \quad (3)$$

где E_0 и E_1 — энергии состояний без связи и с полным переходом электрона соответственно:

$$E_0 = \int \psi_0^*(D, A) H \psi_0(D, A) dv,$$

$$E_1 = \int \psi_1^*(D^+, A^-) H \psi_1(D^+, A^-) dv,$$

где $\psi^*(D, A)$ и $\psi_1^*(D^+, A^-)$ — комплексно-сопряженные функции; v — совокупность пространственных и спиновых координат электрона.

Термическая реакция



осуществляется в результате «горизонтального» переноса электрона.

Переход между двумя равновесными состояниями $D \dots A$ и $D^+ \dots A^-$ связан с преодолением потенциального барьера G^* (рис. 1, а). По оценкам [17, 18], при значениях $V_{01} < 20 \text{ см}^{-1}$ (т. е. $2,48 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$) перенос электрона осуществляется в неадиабатическом режиме, когда система $D \dots A$, находясь в переходном состоянии (вблизи координаты q^* , рис. 1, а), совершает многократные пересечения координаты q^* по собственной

потенциальной кривой прежде, чем осуществится переход на нижнюю ветвь, отвечающую состоянию $D^+ \dots A^-$. Адиабатическому режиму (рис. 2), т. е. переходу системы $D \dots A$ в состояние $D^+ \dots A^-$ при каждом пересечении координаты q^\ddagger , отвечают величины $20 < V_{01} < 400 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 0,05 \text{ эВ}$).

Сближение компонентов при переходе к комплексам $D \cdot A$ обуславливает экспоненциальное возрастание V_{01} до $0,05-0,5 \text{ эВ}$. Частота переноса электрона отвечает значению $\nu = V_{01}/h \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (h — постоянная Планка). В этом случае мы имеем дело с диполем $D^{+\delta}A^{-\delta}$ ($D \cdot A \rightleftharpoons D^+ \cdot A^-$) [16, 19]. В обеих системах вследствие смешивания состояний

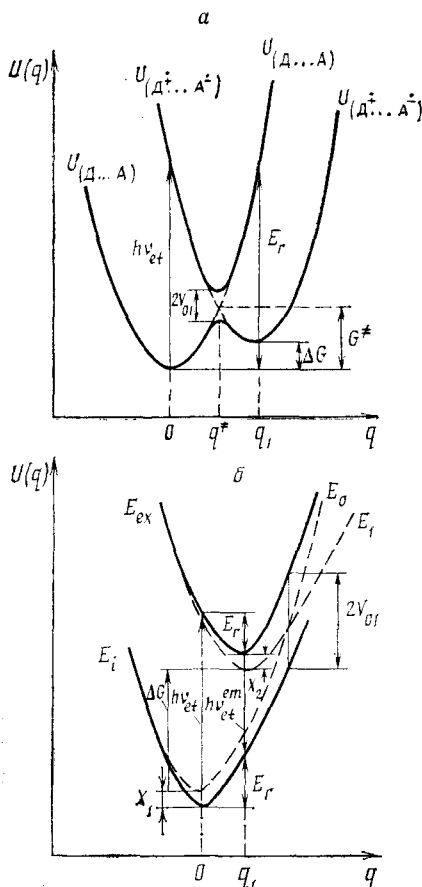
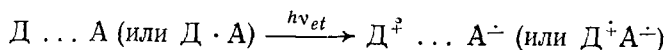


Рис. 2. Зависимость потенциальных энергий $U(D \dots A)$ и $U(D^+ \dots A^-)$ от обобщенной координаты q (а). Приведены параметры, определяющие скорость термической реакции (4) и фотопереноса электрона в адиабатическом режиме ($20 < V_{01} < 400 \text{ см}^{-1}$).

Взаимное положение основного $E_i (= U(D \cdot A))$ и возбужденного $E_{ex} (= U(D^+ \cdot A^-))$ уровней комплекса $D \cdot A$ (б). Приведены параметры, определяющие фотоперенос электрона. Пояснения см. в тексте

без связи и с полным переходом заряда (в выражениях (1) и (2) $\lambda > 0$) возможен оптический переход с переносом заряда



(рис. 1, а или рис. 2) [16—19].

II. ТЕРМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА

Применительно к ионным полупроводникам развита поляронная теория электропроводности [20], согласно которой движение электрона может быть представлено как последовательные перескоки между узлами решетки (на расстояние R) в условиях сильной поляризации решетки. Поляронная теория предполагает, что энергетический барьер для движения электрона определяется изменением поляризации решетки при перескоке электрона с одного транспортного центра на другой $M^+ \dots M \rightarrow M \dots M^+ \rightarrow$ и т. д. Основные положения поляронной теории были использованы при создании квантовохимической теории термопе-

переноса электрона в жидких средах (модель диэлектрического континуума) [17, 21—29]. Последняя модель дополняет поляронную учетом энергетических затрат на внутримолекулярную реорганизацию при переходе от молекулы к ион-радикалу. Эта модель является более общей еще и потому, что применяется к широкому классу донорно-акцепторных систем $D \dots A \rightarrow D^+ \dots A^-$, для которой движущей силой переноса электрона является свободная энергия этого процесса.

В соответствии с моделью диэлектрического континуума Маркуса — Левича — Догонадзе — Кузнецова, скорость переноса заряда определяется совокупностью процессов, протекающих в «супермолекуле», состоящей из системы $D \dots A$ и ближней сферы окружающего диэлектрического континуума (и нашем случае полимерной среды). Вследствие теплового движения флуктуируют такие параметры, как взаимная ориентация компонентов $D \dots A$ и молекул среды, расстояние между компонентами $D \dots A$, межъядерные расстояния в молекулах D и A , происходит перераспределение заряда в системе $D \dots A$ и молекулах среды и др. Этим обусловлены флуктуационные изменения обобщенной координаты q , характеризующей взаимодействие $D \dots A$ с диэлектрической средой и внутри $D \dots A$ -системы.

Потенциальные энергии флуктуирующей системы, находящейся в начальном ($D \dots A$) и конечном ($D^+ \dots A^-$) состояниях, представляют в виде двух парабол (см. рис. 1):

$$U_{(D \dots A)}(q) = aq^2, \quad (5)$$

$$U_{(D^+ \dots A^-)}(q) = b(q - q_1)^2 + \Delta G, \quad (6)$$

где q_1 — равновесная координата конечного состояния. Коэффициент a соответствует значению потенциальной энергии начального состояния при равновесной координате конечного состояния ($q = q_1$):

$$U_{(D \dots A)}(q_1) = aq_1^2 \equiv E_r, \\ a = E_r/q_1^2,$$

где E_r — энергия реорганизации «супермолекулы», вызванной переносом электрона в системе $D \dots A$. Коэффициент b соответствует потенциальной энергии конечного состояния при равновесной координате начального состояния ($q = 0$):

$$U_{(D^+ \dots A^-)}(0) = b(-q_1)^2 + \Delta G = E_r' + \Delta G.$$

В обратимых реакциях $E_r = E_r'$ и соответственно $a = b$. Таким образом, для обратимых реакций получаем

$$U_{(D \dots A)}(q) = E_r (q/q_1)^2, \quad (5a)$$

$$U_{(D^+ \dots A^-)}(q) = E_r \left(\frac{q - q_1}{q_1} \right)^2 + \Delta G, \quad (6a)$$

$$E_r = E_{in} + E_s,$$

где E_{in} — энергия, затрачиваемая на переход от $D \dots A$ к ион-радикалам $D^+ \dots A^-$ в результате изменения как расстояния между компонентами комплекса, так и расстояний между ядрами, углов связей в самих молекулах D и A (энергия «внутрисферной», в том числе внутримолекулярной реорганизации); E_s — энергия реорганизации среды («внешнесферной» реорганизации).

а. Скорость переноса электрона в конденсированных средах

Константа скорости термического переноса электрона (k_{et}) в реакции $D \dots A \rightleftharpoons D^+ \dots A^-$ в неадиабатическом режиме (na) определяется соотношением

$$k_{et}(na) = (2\pi/\hbar) |V_{01}|^2 FC, \quad (7)$$

где FC — фактор Франка — Кондона.

Необходимыми условиями для переноса электрона по реакции (4) являются: 1) соблюдение принципа Франка—Кондона и 2) перекрывание волновых функций донора и анион-радикала акцептора во франк-кондоновском состоянии (см. рис. 1, б); тогда

$$V_{01} = \int \psi^* (D \dots A) H \psi^* (D^+ \dots A^-) dv > 0. \quad (8)$$

Франк-кондоновское состояние отвечает условию изоэнергетичности (рис. 1, б):

$$\int \psi^* (D \dots A) H \psi (D \dots A) dv = \int \psi^* (D^+ \dots A^-) H \psi^* (D^+ \dots A^-) dv.$$

В соответствии с принципом Франка—Кондона перенос электрона осуществляется при неизменной конфигурации ядер вследствие высокой скорости акта переноса электрона $t < 10^{-13}$ с. Равновесной к этому процессу является только электронная поляризация среды, тогда как другие виды поляризации, связанные с движением ядер (атомная, ориентационная), устанавливаются значительно медленнее, соответственно за $> 10^{-13}$ с и $10^{-12} - 10^{-9}$ с [24]. Следовательно, переход электрона с молекулы Д на А осуществится только после того, как в силу термических флуктуаций «супермолекула» приобретет неравновесную конфигурацию (при координате q^*), при которой совпадают потенциальные энергии начального и конечного состояний; т. е. при

$$E_r (q^*/q_1)^2 = E_r \left(\frac{q^* - q_1}{q_1} \right)^2 + \Delta G.$$

Отсюда

$$q^*/q_1 = (E_r + \Delta G)/2E_r.$$

В соответствии с уравнением (5а) энергия активации перехода системы (Д...А) во франк-кондоновское состояние (G^* , см. рис. 1) равна:

$$U_{(D \dots A)}(q^*) \equiv G^* = (E_r + \Delta G)^2/4E_r. \quad (9)$$

Отсюда FC -фактор в уравнении (7) составляет

$$FC = A \exp(-G^*/kT) = A \exp[-(E_r + \Delta G)^2/4E_r kT], \quad (10)$$

где

$$A = (4\pi E_r kT)^{-1/2}.$$

Уравнение (10) описывает состояние системы в классическом приближении, т. е. когда $\hbar\omega \ll kT$, где ω — эффективная круговая частота флуктуаций в «супермолекуле» (связана с E_r соотношением $E_r = \hbar\omega q_1^2/2$). FC -фактор принимает максимальное значение $FC = A$ при отрицательной свободной энергии — $\Delta G = E_r$.

Согласно выражению (10), в изоэнергетических процессах (когда $\Delta G = 0$) $G^* \equiv G^*(0) = E_r/4$.

Свободная энергия термической реакции (4) равна

$$\Delta G = E_0 - E_1 = e[E_{1/2}(D/D^+) - E_{1/2}(A^-/A)] + e^2/\epsilon R, \quad (11)$$

где $E_{1/2}(D/D^+)$ и $E_{1/2}(A^-/A)$ — равновесные потенциалы окисления донора и восстановления акцептора соответственно, $e^2/\epsilon R$ — энергия кулоновского притяжения ион-радикалов D^+ и A^- , имеющих собственные сольватные оболочки; ϵ — диэлектрическая постоянная среды.

Энергия реорганизации среды, вызванной переносом электрона, рассчитывается по формуле Маркуса [21, 25]:

$$E_s = e^2(1/n^2 - 1/\epsilon)f(r, R) \quad (12)$$

где n — коэффициент преломления среды, $f(r, R)$ — функция, зависящая от радиуса компонентов и от расстояния переноса электрона R .

Таблица 1

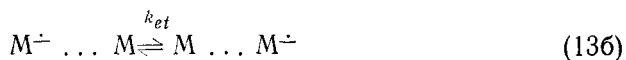
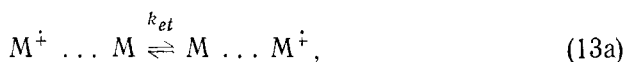
Энергия реорганизации «супермолекулы» E_r и среды E_s для реакции обмена (13а) ряда алкиламинов в ацетонитриле, рассчитанные по уравнениям (15) и (12) и энергия внутримолекулярной реорганизации $E_{in}=E_r-E_s$ [31]

Соединение	E_r , эВ *	E_s , эВ	E_{in} , эВ *
Бутиламин	1,67	1,17	0,5
Изобутиламин	1,64	1,23	0,41
<i>трет</i> -Бутиламин	1,6	1,22	0,38
Дибутиламин	1,3	1,07	0,23
Трибутиламин	1,23	0,82	0,41
Тетраметил- <i>п</i> -фенилендиамин			4,365**

* Используемое в [31] значение $E_0=4,5$ эВ заменено на 4,43 эВ н. в. э. [34];

** величина взята из работ [35, 36].

Для реакций обмена



функция $f(r, R) = (1/r - 1/R)$, а для реакции (4): $f(r, R) = (1/2r_d - 1/2r_A - 1/R)$. Здесь r , r_d и r_A — радиусы транспортного центра M , молекул донора и акцептора соответственно.

Энергия «внутрисферной» реорганизации E_{in} , например для реакции (13а), может быть экспериментально определена по разности газофазных потенциалов ионизации [30—33]:

$$E_{in} = I^V - I, \quad (14)$$

где I^V — вертикальный, или франк-кондоновский потенциал ионизации, равный такой энергии кванта ($I^V = h\nu_{\max}$), при которой образуется максимальное число электронов фотоотрыва; I — адиабатический потенциал ионизации. В работах [30, 31] I рассчитывался по формуле $I = h\nu + 0,15$ эВ, где $h\nu$ — энергия кванта, при которой число электронов фотоотрыва составляет 1% от образующихся при $h\nu_{\max}$. Оцененное таким образом значение E_{in} для ряда из 25 алкиламинов составляет $0,6 \div 0,7$ эВ.

Полная энергия реорганизации «супермолекулы» дается разностью

$$E_r = E^V - [eE_{1/2}(M/M^+) + E_0], \quad (15)$$

где E^V — энергия кванта, отвечающая фотоионизации молекул в жидкой фазе, когда близка к нулю энергия электронов, эмиттированных в газовую фазу. $E_{1/2}(M/M^+)$ равновесный потенциал окисления молекулы, отсчитанный от уровня электрода сравнения (н. в. э.). E_0 — положение энергетического уровня электрода сравнения, отсчитанное от вакуумного уровня ($E_0 = 4,43$ эВ для нормального водородного электрода (н. в. э.) [34]). Таким образом, $[eE_{1/2}(M/M^+) + E_0]$ — энергия катион-радикала M^+ , отсчитанная от вакуумного уровня, в полностью релаксированном состоянии, т. е. после завершения как «внешнесферной», так и «внутрисферной» реорганизации. Величина E_r была оценена по экспериментальным значениям E^V и $E_{1/2}(M/M^+)$ для ряда алкиламинов в работе [32] (табл. 1), и для всех метилзамещенных бензолов в работах [32, 33]. В табл. 1 приведена также энергия «внутрисферной» реорганизации, рассчитанная по формуле $E_{in} = E_r - E_s$ [31]. При расчете E_s предполагалось, что $r = r_{эф} = R/2$. Эффективный радиус $r_{эф}$ молекул M был определен по экспериментально измеренной энергии электронной поляризации, принятой равной $P_e = [(I^V + I)/2] - E^V$ и связанной с $r_{эф}$

соотношением $P_e = e^2(1 - 1/n^2)/2r_{эф}$ [31, 32]. Таким образом

$$r_{эф} = e^2(1 - 1/n^2)/(I^v + I - 2E^v).$$

Показано [31], что значения $r_{эф}$, вычисленные по этой формуле, совпадают со значениями, рассчитанными исходя из объема, занимаемого молекулой: $4\pi r_{эф}^3/3 = MB/dN_A$, если вместо $(3/4\pi)^{1/3}$ использовать коэффициент 0,5 (МВ — молекулярный вес алкиламина, d — плотность алкиламина, N_A — число Авогадро).

Наиболее распространенным способом оценки E_r и, следовательно, E_{in} является измерение энергии активации G^* реакций обмена, для которых, как уже отмечалось, $G^* \equiv G^*(0) = (E_{in} + E_s)/4$. В табл. 1 приводится полученная таким образом энергия E_{in} для реакции обмена N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин (ТМФД) в различных растворителях: величина E_{in} определялась путем экстраполяции зависимости $4G^*$ от $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ к $(1/n^2 - 1/\epsilon) = 0$, т. е. $E_s = 0$ [см. уравнение (12)] [35, 36]. Полученное таким образом для ТМФД значение E_{in} (0,365 эВ, см. табл. 1) близко к рассчитанному методом Паризера — Парра — Попла (0,337 эВ). Для метилзамещенных бензолов ($C_6H_{6-n}(CH_3)_n$, $n = 1 \div 6$) экспериментальное значение $E_{in} = 0,26$ эВ [32, 33].

В дополнение отметим, что общая энергия поляризации среды катион-радикалом M^+ (D^+) оценивается по адиабатическому потенциалу ионизации:

$$p^+ = e^2(1 - 1/\epsilon)/2r_{эф} = \{I - [eE_{1/2}(M/M^+) + E_0]\}.$$

Энергия обменного взаимодействия во франк-кондоновском состоянии (8) задается формулой [37, 38]

$$V_{01} \equiv V(R) = V(R_0) \exp[-(R - R_0)/\alpha], \quad (16)$$

где R_0 — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов D и A^+ , α — параметр затухания волновой функции во франк-кондоновском состоянии.

$$\alpha = 1/0,511B^{1/2}, \text{ \AA}. \quad (17)$$

Здесь B — высота барьера или разность между положением высшей занятой орбитали донора и энергией низшего проводящего состояния среды (в эВ) (см. рис. 1, б).

Таким образом, в общем виде для константы скорости переноса электрона в неадиабатическом режиме в соответствии с уравнениями (7), (10) и (16) можно записать

$$k_{et}(na) = (2\pi/\hbar)(4\pi E_r kT)^{-1/2} V^2(R_0) \exp[-2(R - R_0)/\alpha] \cdot \exp[-(E_r + \Delta G)^2/4E_r kT]. \quad (18)$$

Следует иметь в виду, что в полимерных матрицах из-за стерических затруднений в реализации конформаций молекул с минимумами потенциальных энергий возможны неслучайное распределение потенциала ионизации и сродства к электрону (т. е. ΔG); пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости среды ϵ (т. е. E_r) и другие эффекты, обуславливающие дисперсию k_{et} .

В органических системах распространенной является ситуация, когда частота «внешнесферных» флуктуаций $\omega_s (E_s = \hbar\omega_s q^2/2)$ отвечает неравенству $\hbar\omega_s \ll kT$, а расстояние между колебательными уровнями в молекулах донора и акцептора отвечает неравенству $\hbar\omega_{in} \gg kT$. В этих условиях в исходной системе $D \dots A$ заполненным является низший колебательный уровень, а конечное состояние ($D^+ \dots A^+$) представляют набором парабол, описываемых уравнением (6а), отстоящих друг от друга по ординате на энергию колебательного кванта $\hbar\omega_{in}$ [17, 39]. Перенос электрона может завершаться переходом на различные колебательные уровни акцептора — $v_i \hbar\omega_{in}$, где $v_i = (v + 1/2)$ (v — колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, 3...). Константа является результатом суммирования констант скорости переноса электрона на различные колеба-

тельные уровни и составляет [39]:

$$k_{et} = (2\pi/\hbar) V_{01}^2 (4\pi E_r kT)^{-1/2} \sum_{v_i=0}^{\infty} \frac{\exp(-S) S^{v_i}}{v_i!} \times \\ \times \exp \left[-\frac{(\Delta G + v_i \hbar \omega_{in} + E_s)^2}{4E_s kT} \right]. \quad (18a)$$

Здесь $S = E_{in}/\hbar\omega_{in}$. При больших отрицательных значениях ΔG (при $|\Delta G| > E_s$) преимущественным каналом для переноса электрона становится колебательный терм, отвечающий значению $G^\ddagger = 0$, т. е. $v_i = (\Delta G - E_s)/\hbar\omega_{in}$.

В адиабатическом (а) пределе (рис. 2, а) [40, 41]

$$k_{et}(a) = \frac{\epsilon}{\tau_D n^2} \left(\frac{E_s}{4\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{G^\ddagger - V_{01}}{kT} \right]. \quad (19)$$

Здесь τ_D — время диэлектрической релаксации среды после переноса электрона. В отличие от неадиабатического режима, в котором скорость переноса электрона контролируется обменным взаимодействием V_{01}^2 , в адиабатическом режиме k_{et} определяется, в основном, временем продольной релаксации среды τ_L : $\tau_L = \tau_D n^2/\epsilon$.

В отличие от жидких сред, в которых реакция переноса электрона преимущественно осуществляется после диффузионного сближения компонентов на расстояние R_0 , равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов, в полимерных системах Д и А либо являются фрагментами полимерной цепи и разделены на фиксированное расстояние, либо растворены в полимерной матрице и имеют случайное распределение с радиусом взаимодействия R . В этом случае картина переноса электрона может быть усложнена влиянием свободного объема и другими полимерными эффектами.

Моделью диэлектрических полимерных сред являются донорно-акцепторные соединения с мостиковыми группами (М). Перенос заряда по насыщенным связям $-\text{CH}_2-$ обусловлен сверхсопряжением [42, 43] (суперобменным взаимодействием), т. е. перекрыванием π -орбиталей органических ароматических групп Д и А с атомной $p\sigma$ -орбиталью насыщенного фрагмента $-\text{CH}_2-$. Степень этого перекрывания зависит от угла поворота ароматических колец относительно мостиковой группы [42, 44]. В качестве мостиков рассматриваются группы $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ (Ar — ароматический фрагмент) [44, 45]. Возможен как поэтапный переход электрона через мостиковые группы с полной реорганизацией «супермолекулы» в каждом акте перехода, так и динамический переход, когда в переносе электрона принимают участие короткоживущие мостиковые состояния [17]. Энергия обменного взаимодействия оценивается для мостиковых систем по формуле [44, 45]:

$$V_{01} = \sum_M V_{0M} V_{M1} / (G_1^\ddagger - E_M).$$

Здесь индекс М относится к мостиковой группе; E_M — энергия в минимуме потенциальной кривой мостиковой группы, G_1^\ddagger — энергия начального состояния Д...А системы в точке пересечения начальной потенциальной кривой $U_{(Д...А)}$ с потенциальной кривой мостикового фрагмента; V_{0M} и V_{M1} — энергии обменного взаимодействия орбиталей Д и M^\ddagger , а также M^\ddagger и A^\ddagger соответственно.

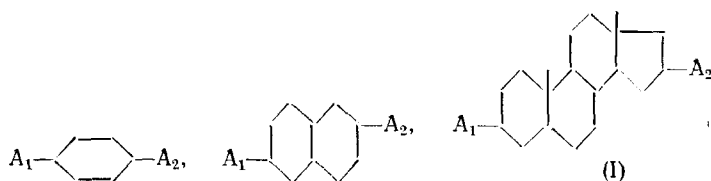
В условиях суперобмена параметр затухания α в выражении (16) имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{R} \ln \left(\frac{B}{V_{M^\ddagger M}} \right),$$

где R и $V_{M^\ddagger M}$ (или $V_{M^\ddagger M^\ddagger}$) — соответственно расстояние и обменный ин-

теграл между мостиковыми группами, по которым осуществляется движение заряда.

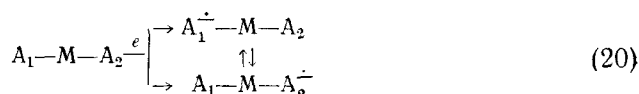
В работах [28, 46, 47] изучен перенос электрона в соединениях типа A_1-M-A_2 , таких, как замещенные циклогексаны, декалины и стероиды:



Здесь A_1 — бифенил (сродство к электрону 2,4 эВ), A_2 — ароматические соединения с различными значениями равновесного потенциала $E_{1/2}(A_2^{\cdot-}/A_2)$, отвечающими свободной энергии переноса электрона

$$\Delta G = e [E_{1/2}(A_1^{\cdot-}/A_1) - E_{1/2}(A_1^{\cdot-}/A_2)] = 0 \div -0,25 \text{ эВ.}$$

Методом импульсного радиолиза исследовалась реакция

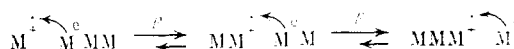


Первичным актом в реакции (20) является захват молекулой A_1-M-A_2 электрона, образующегося при импульсном облучении при 296 К таких растворителей, как метилтетрагидрофуран (МТГФ), тетрагидрофуран и изооктан.

Взаимное превращение оптических спектров $A_1^{\cdot-}$ и $A_2^{\cdot-}$ свидетельствует о переносе электрона по реакции (20) через насыщенные связи $-CH_2-$ (или $>CH-$). При использовании замещенных стероидов (I) установлена колоколообразная форма зависимости k_{et} от $-\Delta G$. Найденная экспериментальная зависимость совпадает с рассчитанной по формуле (18а) при $E_{in}=0,45$ эВ, $\hbar\omega_{in}=1500$ см $^{-1}$, $V_{01}=6,2$ см $^{-1}$, $E_s=0,75$ (МТГФ) и 0,15 эВ (в изооктане). При расчете E_s по формуле (12) принималось, что $r_{A_1}=r_{A_2}=2,95$ Å, $R=17,3$ Å. Значение константы k_{et} уменьшается от $5 \cdot 10^9$ до 10^6 с $^{-1}$ при увеличении числа насыщенных связей (n), разделяющих A_1 от A_2 , от 4 до 10. Установлена [47] зависимость энергии обменного взаимодействия V_{01} от n при $V_0=1,1 \cdot 10^3$ см $^{-1}$: $2 \ln V_{01} = 2 \ln V_0 - 1,15(n-1)$.

6. Перенос электрона между однотипными транспортными центрами

Особо интересным с теоретической точки зрения и важным в практическом отношении является перенос электрона между однотипными транспортными центрами, неупорядоченно расположенными в твердой диэлектрической среде. В качестве последней обычно выбирают полимеры с температурой стеклования (T_g), превышающей температуру, при которой проводят измерения электронного транспорта. Важной особенностью этих систем является участие в процессе переноса электрона окисленной (или восстановленной) формы нейтрального транспортного центра (M) и наличие фиксированных расстояний между транспортными центрами (реакции (13а) и (13б)). При приложении внешнего электрического поля F эти реакции определяют протекание через образец дырочного (или электронного) тока:



Транспорт дырок экспериментально проще исследовать в системах с транспортными центрами, характеризующимися низкими потенциалами ионизации I_M (или низкими окислительными потенциалами M), а транспорт электронов — в системах с большими величинами сродства к электрону E_M . Это связано с тем, что в полимерных матрицах присутствуют химические примеси и структурные дефекты, которые являются в случае электронного транспорта ловушками для электронов, если их сродство к электрону больше, чем E_M . Захват электронов на ловушки, резко усложняет их транспорт по образцу. Влияние дополнительных ловушек на транспорт зарядов экспериментально и теоретически исследовалось в [48]. В настоящем обзоре этот вопрос не рассматривается, так как можно подобрать экспериментальные условия, исключая влияние дополнительных ловушек.

В этом разделе будут рассмотрены системы четырех типов: 1) полимеры, у которых транспортными центрами являются заместители в основной цепи, например карбазолильная группа в поливинилкарбазоле (ПВК), полиэпоксипропилкарбазоле (ПЭПК) и т. д.; 2) полимеры, у которых транспортные центры находятся в основной цепи, например полиимиды [49], полифенилсульфид [50], полиэпоксинаминоаддукт [51] и др.; 3) молекулярно допированные полимеры — инертные полимерные матрицы (полистирол (ПС), поликарбонат (ПК) и др.), в которых растворены низкомолекулярные транспортные молекулы, например трифенилметан (ТФМ) и его производные, трифениламин (ТФА), изопропилкарбазол (ИПК) и др.; 4) смешанные системы, например ПВК, в котором растворен ТФА; ПК, содержащий ИПК и ТФА в различных соотношениях, а также наиболее изученная система ПВК+тринитрофлуоренон (ТНФ).

Реакция переноса электрона в этих системах является наиболее простой из рассмотренных выше, она полностью обратима и продукты реакции по составу не отличаются от исходных реагентов. Серьезные трудности при теоретическом рассмотрении вызваны тем, что расстояния между соседними транспортными центрами являются фиксированными, но различаются в довольно широких пределах. Это приводит к тому, что энергия связи электрона с транспортным центром, зависящая от локального окружения, также меняется для конкретных транспортных центров, при этом ширина распределения энергии связи достигает нескольких kT .

Рассматриваемый процесс переноса электрона определяет электронную проводимость фотопроводящих органических материалов за счет неравновесных носителей заряда. Эти материалы широко используются в качестве электронно-транспортных сред в электрофотографических слоях, преобразователях световой энергии и т. д. Экспериментальное изучение рассматриваемых реакций для определения k_{et} и кинетических закономерностей представляет определенные трудности ввиду идентичности реагентов и продуктов реакции по химическому составу, спиновому состоянию, спектральным характеристикам. Однако перенос заряда во внешнем электрическом поле F приводит к тому, что заряд получает дополнительную дрейфовую скорость в направлении поля, и в электрической цепи, включающей полимерный образец, возникает ток, анализируя который определяют подвижность зарядов μ . Константа скорости k_{et} и подвижность зарядов μ связаны через коэффициент диффузии

$$\mu = De/kT; \quad D = \rho^2 k_{et}$$

соотношением

$$\mu = \rho^2 k_{et} e / kT, \quad (21)$$

где ρ — длина прыжка электрона.

Согласно соотношению (21), все дальнейшее рассмотрение подвижности электронов в полимерных матрицах полностью относится и к рассмотрению константы скорости реакции переноса электрона между идентичными центрами. Для изучения электронного (дырочного) транспорта наиболее информативным является метод измерения времен про-

лета. У поверхности полимерной пленки в момент времени $t=0$ создается (инжекцией из инжектирующего контакта или прямым фотовозбуждением сильно поглощающим светом) пакет неравновесных носителей заряда. Если транспортные центры расположены упорядоченным образом, то во внешнем поле пакет носителей заряда будет двигаться через полимерную пленку к коллекторному электроду, расплываясь при дрейфе, но сохраняя гауссову форму. При этом ширина распределения пакета носителей по координате (σ) возрастает по закону $\sigma \sim t^{1/2}$. В этом случае транспорт называется гауссовым, а ток во внешней цепи (i) имеет постоянное значение во время дрейфа (пролета) пакета через пленку и быстро спадает при достижении им коллекторного электрода в момент времени t_{np} . При этом дрейфовая подвижность определяется как $\mu = l/Ft_{np}$ (l — толщина образца) и для тока во время дрейфа можно записать

$$i = \mu e N \quad (\text{для } t < t_{np}), \quad (22)$$

где N — концентрация дрейфующих зарядов. Если транспортные центры расположены неупорядоченным образом, то времена перескока между соседними центрами меняются в широких пределах. Из-за этого пакет зарядов теряет гауссову форму, плато на зависимости $i-t$ исчезает и она имеет вид спадающей кривой с сильно затянутым хвостом. В этом случае определение t_{np} из зависимости $i=f(t)$ становится невозможным. Однако в логарифмических координатах $\lg i - \lg t$ токовая кривая преобразуется в два линейных отрезка, соответствующих зависимостям

$$\begin{aligned} i(t) &\sim t^{-(1-\beta_1)} \quad \text{при } t < t_{np}, \\ i(t) &\sim t^{-(1+\beta_2)} \quad \text{при } t > t_{np}, \end{aligned} \quad (23)$$

где β_1, β_2 — постоянные, не зависящие от t , их значения лежат в пределах $0 \leq (\beta_1, \beta_2) \leq 1$. Время пролета находится по точке пересечения линейных отрезков, однако в данном случае оно соответствует приходу на коллекторный электрод (и подвижности) самых быстрых зарядов. Затянутый спад после точки излома можно объяснить, лишь допуская, что существует достаточно большой разброс (дисперсия) t_{np} для различных групп дрейфующих зарядов. Отсюда перенос заряда с приведенными аномальными токовыми характеристиками называется дисперсионным. Величину тока можно найти, если известно среднее смещение \bar{x} пакета зарядов в зависимости от t . Для гауссова транспорта $\bar{x} \sim t$, в соответствии с соотношением (22), имеем $i \sim d\bar{x}/dt = \text{const}$. Если предположить, что смещение пакета происходит не с постоянной скоростью, а постепенно замедляется, так, что $\bar{x} \sim t^{\beta_1}$, то для тока получаем зависимость [52] $i(t) \sim d\bar{x}/dt \sim t^{-(1-\beta_1)}$, что согласуется с уравнением [23].

Следует отметить, что скорость движения пакета $d\bar{x}/dt$ пропорциональна константе скорости k_{et} , поэтому, если наблюдается гауссов транспорт, k_{et} не зависит от t , а если имеет место дисперсионный транспорт, то $k_{et} = At^{-(1-\beta_1)}$, где A — не зависящая от t константа. Изменяющаяся во времени по указанному закону константа скорости хорошо согласуется с рядом экспериментальных данных по гибели захваченных электронов в стеклообразных матрицах при 77 К [53].

Впервые зависимости (23) были получены в работе [54] из модели случайных блужданий в непрерывном времени (СБНВ). Для того, чтобы учесть дисперсию t_{np} , возникающую за счет дисперсии времен перескока между соседними транспортными центрами в модели СБНВ, неупорядоченная среда разбивается на одинаковые ячейки, составляющие регулярную решетку. Каждая ячейка содержит достаточно большое число транспортных центров, так что ячейки эквивалентны друг другу по концентрации M . Распределение соседних центров по временам перескока в каждой ячейке отражается в затянутой функции распределения вероятности перескоков между ячейками ($\psi(t) \sim t^{-(1+\beta)}$), которая приводит к зависимости (23) с $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. В гауссовом транспорте функ-

ция распределения экспоненциально спадает со временем и характеризуется одним характеристическим временем τ_0 :

$$\psi(t) = (1/\tau_0) \exp(-t/\tau_0).$$

Первоначально предполагалось, что модель СБНВ описывает перескоки электронов между соседними центрами по туннельному механизму. В этом случае очевидно, что между линейными размерами ячейки (h') и ρ выполняется соотношение $h' > \rho$. Дальнейший анализ показал [15, 55], что условием применимости модели СБНВ является неравенство противоположного вида: $h' \ll \rho$. Это означает, что транспорт электронов осуществляется по зоне проводимости (зонный механизм) с многократным захватом на ловушки, распределенные по энергии в некотором интервале.

Дисперсионный ток с падающей характеристикой (23) должен наблюдаться в условиях неравновесного транспорта электронов, т. е. при отсутствии теплового равновесия между подвижной (электроны в зоне проводимости) и локализованной (электроны в локализованных состояниях) фракциями. В этом случае время движения электронов в зоне проводимости определяет вероятность их попадания в ловушку, а дисперсионные характеристики транспорта определяют распределение глубин ловушек по энергии; например, для экспоненциального распределения ловушек по глубине:

$$g(E) = (N_t/E_0) \exp(-E/E_0),$$

(N_t — плотность ловушек), выполняются соотношения $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ и $\beta = -kT/E_0$ [56].

Условием неравновесного транспорта является выполнение для существенной части ловушек соотношения $\tau_n(E) > t_{np}$, где $\tau_n(E)$ — распределение времен локализации зарядов в ловушках различной глубины E . После генерации (инжекцией или фотовозбуждением поверхностного слоя пленочного образца) заряды локализуются в ловушках соответственно их концентрации и независимо от глубины. Для установления теплового равновесия необходим неоднократный выход зарядов из ловушек в проводящую зону. Если же выполняется для всех ловушек условие $\tau_n(E) \ll t_{np}$, то за время дрейфа пакета через образец ток имеет постоянное значение, а по достижении t_{np} спадает более или менее круто.

Температурная зависимость μ определяется глубиной ловушек и экстраполяцией зависимости $\mu-T$ в аррениусовском графике к $T^{-1} \rightarrow 0$ можно оценить подвижность зарядов в проводящей зоне μ_0 . Для органических полимерных систем (в отличие, например, от халькогенидных стекол) μ_0 имеет значение $\mu_0 \sim 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а это соответствует граничному значению, определяющему применимость самой зонной модели, так как при $\mu_0 < 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ длина свободного пробега электронов становится сравнимой или меньше R в полимере. Поэтому, несмотря на то, что прямое моделирование методом Монте-Карло кривых переходного тока $i(t)$ в рамках зонной модели с многократным захватом зарядов на ловушках хорошо описывает особенности переноса дырок в ПВК [57, 58] (включая независимость μ от l , исчезновение перегиба на кривой переходного тока с понижением температуры, затянутый спад переходного тока при $t > t_{np}$ и др.), применимость зонной модели к описанию реакции переноса заряда в полимерной матрице вызывает сомнение.

Эту трудность удается преодолеть в перколяционной модели дисперсионного транспорта, развитой в работах [15, 55, 59, 60], которая позволяет заменить приближение СБНВ, когда выполняется условие $h' \gg \rho$, $\rho = R - R_0$, т. е. происходит туннельный перенос электрона между транспортными центрами. Скорость переноса электрона между соседними центрами зависит экспоненциально от R и высоты энергетического барьера.

В перколяционной модели учитывается, что в аморфном теле при значительной концентрации транспортных центров можно выделить «быстрые» траектории движения электронов, проходящие через центры,

расстояние между которыми меньше некоторого оптимального расстояния R_m , и «медленные» траектории, для которых $R > R_m$. При повышении концентрации транспортных центров до пороговой концентрации C_0 быстрые траектории соединяются, образуя бесконечный кластер, по которому происходит быстрый перенос электрона через образец от электрода до электрода. Дальнейшее увеличение концентрации транспортных центров приводит к росту плотности бесконечного кластера, так что $i = (C - C_0)^\gamma$, где γ — постоянная величина.

Если энергия связи электронов с центрами распределена в интервале δE и $kT > \delta E$ (достаточно высокие температуры), то можно считать, что энергия электрона при перескоке не меняется и единственной переменной, определяющей скорость пролета, является R . В результате, как показывает анализ [15], при $t < t_{np}$ ток остается постоянным, а при $t > t_{np}$ ток характеризуется неэкспоненциальным затянутым спадом. Если же в перколяционной модели учитывать существенную роль, которую играет разброс энергии связи электронов с центрами при $\delta E > kT$, то ток описывается выражением (23), $\beta_1 = \beta_2 = \beta$.

Таким образом, при измерениях переноса электронов перколяционная модель предсказывает возможность перехода при повышении температуры измерения от чисто дисперсионного транспорта к гауссовому с постоянным током при $t < t_{np}$. Впрочем такой переход предсказывается и зонной моделью с многократным захватом при смене неравновесного транспорта квазиравновесным (при росте температуры), что связано с уменьшением $\tau_n(E)$, так что для всех глубин $\tau_n(E) < t_{np}$. Экспериментальной такой переход наблюдался неоднократно, например в ПВК он происходит при 424 К [61], а в поли-*n*-фениленсульфиде — при 310 К [62]. Отметим, что в первоначальной модели СБНВ транспорт рассматривается как дисперсионный, независимо от температуры и других условий, что противоречит результатам, полученным для этих систем.

Перколяционная модель хорошо объясняет кинетические характеристики реакции переноса электрона между транспортными центрами, зависимость μ от толщины образца (l) и др., однако, из нее следует, что

$$i(t, T, F) = (eF\mu/l)f(T, t), \quad (24)$$

т. е. что подвижность μ не зависит от F , а это противоречит экспериментальным данным, согласно которым зависимость μ от F близка к экспоненциальной. Аналогичная ситуация имеет место в модели СБНВ.

Выявленные несоответствия теоретических моделей и эксперимента настолько серьезны, что в последние годы для упрощения интерпретации экспериментальных результатов измерения проводят на полимерных системах, в которых отсутствует дисперсионный транспорт, и $i = \text{const}$ при $t < t_{np}$. В этом случае подвижность не зависит от толщины пленочного образца. Ниже рассматриваются именно такие системы, в первую очередь полимерные диэлектрические матрицы (ПК, ПС), допированные ароматическими аминами и диаминами [63]. В таких системах, изменяя концентрацию транспортных центров, можно легко варьировать средние расстояния между соседними центрами. В большинстве проведенных экспериментов изучалась зависимость μ от трех основных параметров: R , T и F . Все экспериментальные результаты хорошо описываются с помощью уравнения

$$\mu = \frac{eR^2}{kT} \exp[f_1(R)] \exp[f_2(T, R)] \exp[f_3(F, T, R)]. \quad (25)$$

При $F \rightarrow 0$ $f_3(F, T, R) \rightarrow 0$, отсутствие в выражении (25) сомножителя $\exp[f_3(F, T, R)]$ дает приближение нулевого поля. В работе [65] впервые было обращено внимание на то, что в аморфных полимерных системах подвижность μ связана с R соотношением:

$$\mu \sim R^2 \exp[-2(R - R_0)/\alpha]. \quad (26)$$

Отсюда следует, что $f_1(R) = -2(R - R_0)/\alpha$. Таким образом, $\exp[f_1(R)]$ в выражении (25) представляет собой фактор перекрывания волновых

функций соседних центров (см. уравнения (8) и (16)). В большинстве случаев наблюдается активационная зависимость μ от T . В аррениусовских координатах при измерениях в больших температурных диапазонах в высокотемпературной области (выше 300 К) иногда наблюдается уменьшение энергии активации ΔE_a . Кроме того ΔE_a , как правило, возрастает с увеличением R , т. е. можно принять $f_2(T, R) = -\Delta E_a(R)/kT$. В любых экспериментах и теоретических моделях [66, 67] сомножитель $f_3(F, T, R)$ отражает уменьшение энергетического барьера для переноса электрона в электрическом поле и обычно записывается как $f_3(F, T, R) = -e(R - R_0)F/kT$.

В результате для описания экспериментальных данных используют простую зависимость типа:

$$\mu = \frac{eR^2}{kT} \exp \{ -(R - R_0)/\alpha \} \exp \{ -[\Delta E_a - e(R - R_0)F]/kT \}. \quad (27)$$

Для более полного описания экспериментальных данных нужно найти более точные зависимости и выбрать наиболее реалистические модели реакции переноса заряда в полимерных системах.

Экспоненциальная зависимость μ от F в модели многократного захвата на ловушки в случае квазиравновесного транспорта объясняется эффектом Френкеля-Пула, в этом случае $f_3 = \eta F^{\eta}/kT$, где η — константа Френкеля-Пула. Однако применимость этой модели для полимерных систем, как уже отмечалось, вызывает серьезные возражения, а сам эффект Френкеля-Пула предполагает существование большой концентрации заряженных ловушек, в которые захватываются заряды при транспорте. Последнее невероятно для обычно изучаемых однокомпонентных молекулярно-допированных систем, например для ПК+ТФА, или для ПВК и других транспортных полимеров без добавок.

В работах Басслера и др. [66, 68] с использованием метода Монте-Карло проведено решение задачи переноса электрона в транспортной системе, отвечающей следующим условиям:

1) энергетическое распределение энергии связи зарядов на центрах M является гауссовым:

$$\varphi(E) = (2\pi\sigma)^{-1/2} \exp \{ -E^2/2\sigma^2 \};$$

2) фактор перекрытия волновых функций соседних транспортных центров записывается в виде

$$\exp [f_1(R)] = \exp \{ -2(R - R_0)/\alpha \};$$

3) вероятность прыжка с i -го транспортного центра на центр j -й при $E_j > E_i$ учитывается с помощью больцмановского множителя:

$$W_{ij} = v_0 \exp \{ -2(R - R_0)/\alpha \} \exp \{ -(E_j - E_i)/kT \} \quad \text{и}$$

$$W_{ji} = v_0 \exp \{ -2(R - R_0)/\alpha \},$$

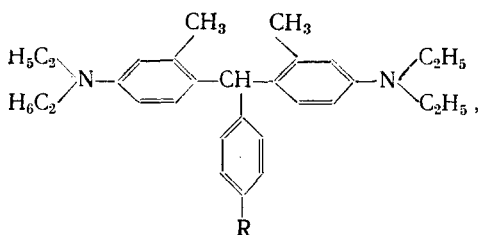
т. е.

$$W_{ij} \exp \{ -E_j/kT \} = W_{ji} \exp \{ -E_i/kT \}.$$

4) электрическое поле увеличивает число транспортных центров, на которые может перескакивать электрон без активации, что происходит при $E_i + e(R - R_0)F > E_j$.

Показано, что в таких системах температурная зависимость подвижности не является аррениусовской, а в выражении (25) $f_2 = -(T_0/T)^2$ и $f_3 = F/F_0$. Здесь $T_0 = K\sigma$ и $F_0 = \frac{T^2 R_0}{2B'eK^2\sigma}$, где K и B' — постоянные.

Аналитическое решение этой задачи [69, 70] приводит к аналогичным результатам; при этом $K = 7400 \text{ Кл} \cdot \text{эВ}^{-1}$, $B' = 0,15$. Из экспериментальных зависимостей μ от T и F , измеренных в [71], Басслером [72] были рассчитаны значения T_0 и F_0 для различных производных ТФМ: ПК (концентрация ТФМ — 40 вес. %).



где $R = N(C_2H_5)_2$; H;
OH; Br; OCH_3 ; CN; NO_2 .

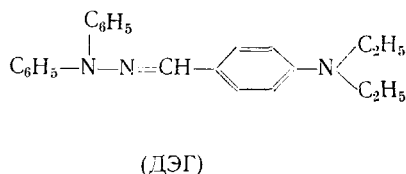
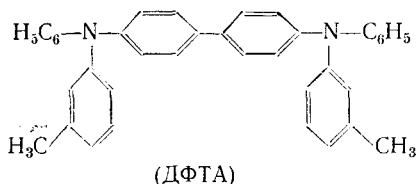
Для этого ряда производных найдено, что по мере увеличения сродства к электрону заместителя R подвижность носителей заряда уменьшается на 4 порядка. Было предположено [72], что с ростом электронного сродства заместителя R происходит увеличение дипольного момента (μ) производных ТФМ и, как следствие, увеличение полярности среды (ϵ).

По мнению Басслера [72] разброс в расстояниях между соседними транспортными центрами M приводит к разбросу (σ) в энергиях взаимодействия заряда на центре со средой, причем σ увеличивается с ростом ϵ , изменяя величины F_0 и T_0 . Несмотря на то, что для различных производных ТФМ значения T_0 и F_0 существенно разнятся, их произведение остается постоянным $T_0 F_0 \approx 310 \pm 4$ мВ·К·см⁻¹ при $T = \text{const}$, что находится в соответствии с рассматриваемой моделью: $T_0 F_0 = T^2 R_0 / (2B'eK)$, и не зависит от σ . Отметим, что увеличение наклона температурных зависимостей $T_0 = K\sigma$ при росте μ не является однозначным доказательством прямой связи между μ и σ . Наклон может также зависеть от энергии внутримолекулярной реорганизации (E_{in}) транспортного центра M при переносе электрона. Эта энергия реорганизации, естественно, зависит от строения M . Кроме того, согласно модели Басслера, для разных значений F прямые в координатах $\lg \mu = f(T_0/T)^2$ должны пересекаться в одной точке оси ординат (при $(1/T)^2 \rightarrow 0$) в соответствии с уравнением (25). Действительно, такая закономерность была обнаружена для системы ПВК+ТНФ (1:0,2) [72, 73].

Однако для полимеров, допированных ароматическими аминами, эта модель недействительна, так как рассмотренные соотношения между μ , T и F в этом случае не выполняются.

Следует отметить, что зависимость $\lg \mu \sim (1/T)^2$, может отражать температурное изменение энергии активации, что возможно при гауссовом распределении энергии связи зарядов на транспортных центрах; при каких значениях σ она перестает соблюдаться и какой вид принимает при других типах распределений — пока не ясно (требуется дальнейшее изучение этого вопроса). Кроме того, как указывалось выше, отклонения от аррениусовской зависимости могут быть связаны с изменением состояния полимерной матрицы при возрастании T и, таким образом, соотношение $j_2 = -(T_0/T)^2$ может рассматриваться как частный случай температурной зависимости μ . Более общей является аррениусовская зависимость μ от T с $\Delta E_a = \text{const}$.

Интересные результаты были получены для двух систем на основе ПК, допированного ди-(N -фенил- N - m -толил)- n -аминодифенилом (ДФТА) [63] и n -диэтиламинобензальдегидразоном (ДЭГ) [64].



Оказалось, что в ДЭГ энергия активации (ΔE_a) не зависит от расстояния между молекулами допанта R при изменении R от 8 до 18 Å, а в ДФТА увеличивается от 0,35 до 0,53 при изменении R от 10 до 15,5 Å. Расстояние оценивалось по формуле $R = 3 \cdot 10^{27} / (4\pi \cdot N_A C^{1/3})$, Å, где C — молярная концентрация допанта. Из значений μ (экстраполированных к $F=0$ ($j_3=0$)) и измеренных при различных концентрациях C энергиях

активации ΔE_a по уравнению (25) были рассчитаны $f_1(R)$ [64]. В результате было получено, что в указанных пределах изменения R в ДФТА $f_1 = \text{const}$, т. е. член $\exp(f_1)$ в уравнении (25) не зависит от R , а в ДЭГ $f_1(R) = -2(R - R_0)/\alpha$ (где $\alpha = 1,7 \text{ \AA}$). Эти результаты могут быть объяснены в рамках простой модели активированных перескоков поляронов малого радиуса [64, 74], для которой, как отмечалось выше, $\Delta G = 0$, $E_{in} = 0$, $G^\# = E_s/4$ [20]. Для неадиабатического случая в приближении нулевого поля подвижность полярона малого радиуса дается выражением [64, 74]:

$$\mu = (eR^2/kT) v_0 \exp[-2(R - R_0)/\alpha] \exp(-G^\#/kT). \quad (28)$$

Здесь v_0 — частота оптических фононов (без учета дисперсии в рамках простой модели), $G^\# = e^2(1/r - 1/R)/4\epsilon_n$, r — радиус локализации заряда, $1/\epsilon_n = (1/n^2 - 1/\epsilon)$. При сопоставлении выражений (25) и (28) видно, что

$$\exp(f_1) = v_0 \exp[-2(R - R_0)/\alpha]; \quad f_2 = -G^\#/kT.$$

Для небольших по размерам молекул ДЭГ, для которых $1/R < 1/r$, влияние R на $G^\#$ мало, что находится в соответствии с экспериментом. Для больших молекул ДФТА при всех использованных концентрациях R было сравнимо с $2r$ (т. е. между молекулами имелся контакт), и можно предположить адиабатический перенос электронов. В этом случае

$$\exp(f_1) \approx v_0; \quad f_2 = -(G^\# - V_{01})/kT, \quad (29)$$

т. е. в согласии с экспериментом f_1 не зависит от R , а энергия активации f_2 изменяется с R . Это рассмотрение является качественным, однако отметим, что в уравнения для μ [(25), (28) и (29)] входит, согласно (21), константа скорости переноса электрона $k_{et} = \exp(f_1) \exp(f_2)$, выражения для которой в модели перескоков полярона малого радиуса являются частным случаем зависимостей (18) и (19) (когда $\Delta G = 0$ и $E_{in} = 0$) для константы скорости переноса электрона между донорным и акцепторным компонентами в диэлектрической среде (модель диэлектрического континуума).

Возможность использования теории Маркуса—Левича—Догонадзе—Кузнецова [17] для объяснения транспорта электронов в полимерных средах была продемонстрирована в работе [4], а экспериментальное доказательство получено в работах [75, 76] при изучении влияния поляриности матрицы на транспорт зарядов в системе ТФА + ПС. При этом поляриность изменялась не за счет замены заместителей в транспортных центрах, как было сделано в [71], а за счет введения добавок с различными z , не принимающих участие в транспорте. Добавками служили n -, m -, o -динитробензолы (ДНБ), имеющие дипольные моменты 0,5, 4 и 6 Д соответственно. Концентрация ТФА составляла 33 вес.%, а ДНБ от 0 до 6 вес.%. На рис. 3 показано, что при одинаковых концентрациях ДНБ максимальный эффект на μ и ΔE_a оказывал o -ДНБ, и никакого эффекта не оказывал n -ДНБ.

Потенциал ионизации ДНБ в газовой фазе равен 10,5 эВ, что значительно выше потенциала ионизации ТФА, равного 6,8 эВ, поэтому ДНБ не могут являться ловушками для дырок, перенос которых наблюдается в системах ТФА + ПС. При увеличении концентрации o -ДНБ до значения 6 вес.% диэлектрическая проницаемость возрастает от 2,9 до 4,9 (в этой системе $n^2 = 2,4$). Энергия активации переноса электрона может быть определена, в соответствии со сказанным выше, как

$$\Delta E_a \equiv G^\# = \frac{(E_s + E_{in} + \Delta G)^2}{4(E_s + E_{in})}, \quad (30)$$

где ΔG задается выражением (11), $E_r = (E_s + E_{in})$, E_s и E_{in} определяются соответственно по формулам (15), (12) и (14).

Для переноса электрона между идентичными центрами в электрическом поле F можно записать $\Delta G = e(R - R_0)F$.

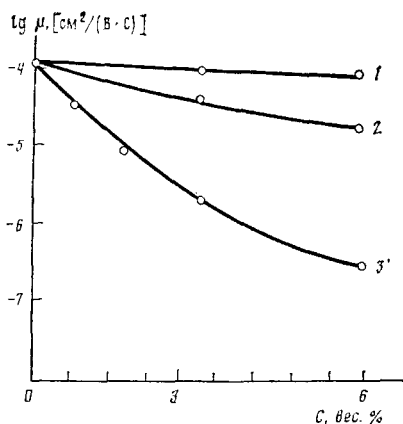


Рис. 3. Зависимость дрейфовой подвижности дырок μ в системе ПС+ТФА от концентрации добавок *n*-ДНБ (1), *m*-ДНБ (2), *o*-ДНБ (3). Концентрация ТФА = 33 вес. % [75, 76]

При концентрации ТФА, равной 33 вес.%, $R=10$ Å. При переносе электрона с нейтральной молекулы ТФА на катион-радикал ТФА⁺ происходит изменение валентного состояния атома азота. В ТФА азот имеет тетраэдрическое строение, а в ТФА⁺ — плоскостное. Энергия «внутрисферной» реорганизации E_{in} молекулы, т. е. энергия, которая требуется для перехода ТФА в форму ТФА⁺ в газовой фазе составляет 0,8—1,0 эВ [4]. На рис. 4 представлены экспериментальные данные зависи-

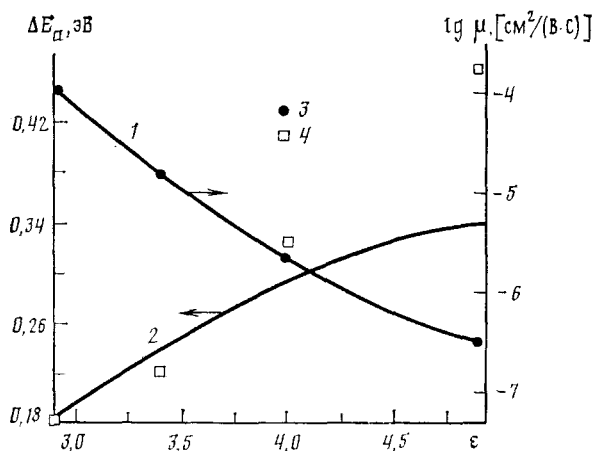


Рис. 4. Зависимость дрейфовой подвижности дырок μ (кривые 1, 3) и энергии активации ΔE_a (кривые 2, 4) от диэлектрической постоянной полимерной матрицы ϵ . 1 — расчет по формуле (28), 2 — расчет по формуле (30), 3, 4 — экспериментальные данные [75, 76]

мости μ и ΔE_a от диэлектрической постоянной ϵ полимерной матрицы [75, 76]. Как видно, при возрастании ϵ от 2,9 до 4,9 величина μ уменьшается в 320 раз, а ΔE_a возрастает от 0,18 до 0,46 эВ. На этом же рисунке приведена кривая $\Delta E_a \sim \epsilon$, рассчитанная по формуле (30) (при расчете E_s по формуле (12) принималось, что $R=25$, $r=3$ Å, $E_{in}=0,6$ эВ, $F=3 \cdot 10^5$ В/см). Такое значение E_{in} (меньшее, чем при расчете в газовой фазе) может быть связано с тем, что в полимерной матрице заморожены конформации ТФА⁺ с различными валентными углами атома азота [77], в результате чего величина E_{in} снижается. Ход кривой, в основном, совпадает с экспериментальными данными. Значение μ_1/μ_2 , рассчитанное по формуле

$$\mu_1/\mu_2 = \left[\exp \left(- \frac{\Delta E_{a1}}{kT} \right) / \exp \left(- \frac{\Delta E_{a2}}{kT} \right) \right] \simeq 320$$

совпадает с полученным экспериментально. Здесь значения ΔE_{a1} и ΔE_{a2}

Следует отметить, что рассмотренные выше модели (за исключением моделей полярона малого радиуса и диэлектрического континуума) не учитывают влияния полярности среды на перенос электрона в полимерной матрице. Приведенный эксперимент с изменяющейся полярностью среды показал зависимость подвижности носителей заряда от диэлектрических свойств среды, а также от энергии внутримолекулярной реорганизации, что может быть объяснено только в рамках модели диэлектрического континуума Маркуса—Левича—Догонадзе—Кузнецова.

В работах [84, 85] по влиянию на ширину полосы переноса заряда растворители были разделены на три группы: полярные апротонные растворители, спирты и неполярные апротонные растворители. В полярных апротонных растворителях в соответствии с формулой (34) форма полосы определяется соотношением $E_r = E_s + E_{in}$, где энергия внутримолекулярной реорганизации обусловлена изменением длин связей С—О, N—С и С—С ($E_{in} = 0,2$ эВ) при изменении распределения заряда под воздействием света с энергией $h\nu_{et}$; в спиртах дополнительный вклад в E_r вносит изменение частот колебаний водородных связей, образующихся между спиртом и бетаином; в неполярных апротонных растворителях ширина полосы переноса заряда определяется не E_r , а другими видами электростатического взаимодействия бетаинов с растворителем (дисперсионные силы и др.).

В [86] установлено температурное ($\sim T^{1/2}$) уширение полосы переноса заряда в комплексе мезитилен—тетрацианэтилен в гексане, что находится в полном соответствии с выражением (34).

Согласно [18], дипольный момент оптического перехода $h\nu_{et}$ (рис. 1) составляет

$$\mu_{ex,i} = \int \psi_{ex}^* \mu_{od} \psi_i d\tau \simeq eRV_{01}/\Delta G,$$

где μ_{od} — оператор дипольного момента. Молярный коэффициент экстинкции полосы $h\nu_{et}$ пропорционален $(\mu_{ex,i})^2$ [16].

$$\epsilon_{\max} \sim \nu_{et}^{\max} \mu_{ex,i}^2 / \Delta\nu_{1/2}.$$

Здесь ϵ_{\max} — коэффициент экстинкции в максимуме полосы переноса заряда (при ν_{et}^{\max}), $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина спектра, или расстояние между точками, в которых $\epsilon_{1/2} = \epsilon_{\max}/2$. Таким образом,

$$\epsilon_{\max}^{na} : \epsilon_{\max}^a : \epsilon_{\max}^{DA} = (R^{na} V_{01}^{na})^2 : (R^a V_{01}^a)^2 : [R_0 V(R_0)]^2.$$

Можно оценить значения ϵ_{\max}^{na} и ϵ_{\max}^a , исходя из упомянутых выше величин $V_{01} \sim 20$ и 400 см⁻¹ соответственно для неадиабатических и адиабатических условий перехода заряда, а также из соотношения (16) для R , например, в приближении $V(R_0) = 1100$ см⁻¹, $\alpha = 1$ А, $R_0 = 7,4$ А [12]. (Для Д·А-комплексов $R \simeq R_0$, т. е. $V_{01} \simeq V(R_0)$.) После подстановок получаем

$$\epsilon_{\max}^{na} : \epsilon_{\max}^a : \epsilon_{\max}^{DA} = (11,4^2 \cdot 4 \cdot 10^2) : (8,4^2 \cdot 16 \cdot 10^4) : (7,4^2 \cdot 1,1^2 \cdot 10^6).$$

Поскольку для Д·А-комплексов $\epsilon_{\max}^{DA} \sim 10^3$ дм³/(моль·см), то $\epsilon_{\max}^a \simeq 170$ и $\epsilon_{\max}^{na} \simeq 0,78$ дм³/(моль·см). Последнее значение совпадает с оценкой, полученной в работах [18, 87], в которых отмечается, что ϵ обычно не превышает 1 дм³/(моль·см).

2. Туннельный фотоперенос электронов в отсутствие обменного взаимодействия в основном состоянии

В отсутствие Д...А-взаимодействия в основном состоянии перекрытие орбиталей компонентов, обуславливающее реакцию переноса электрона, может осуществляться в условиях фотовозбуждения одного из компонентов (рис. 5). В отличие от жидкости, в которой перенос электрона осуществляется преимущественно после диффузионного сближения компонентов, в твердой (в том числе и в полимерной) матрице в реакциях переноса электрона могут принимать участие неконтактные эксиплексы $(D \dots A)^* \rightarrow (D^+ \dots A^-)$, где $(D \dots A)^*$ это $(^1,^3D_1 \dots ^1A_0)$ или $(^1D_0 \dots ^1,^3A_1)$. Волновые функции исходного возбужденного и ионного состояния имеют вид (по аналогии с выражениями (1) и (2)):

$$\begin{aligned} \psi_1(D \dots A)^* &= \psi_0(D \dots A)^* + \lambda \psi_1(D^+ \dots A^-), \\ \psi_{II}(D^+ \dots A^-) &= \psi_1(D^+ \dots A^-) - \lambda \psi_0(D \dots A)^*. \end{aligned}$$

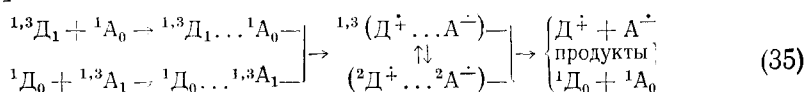
Свободная энергия $\Delta G'$ (рис. 5) и λ даются выражением (3) с заменой E_0 на E_0' и V_{01} на V_{01}' .

$$E_0' = \int \psi_0^*(D \dots A) H \psi_0(D \dots A) d\tau,$$

$$V_{01}' = \int \psi_0^*(D \dots A) H \psi_1(D^{\dot{+}} \dots A^{\dot{-}}) d\tau.$$

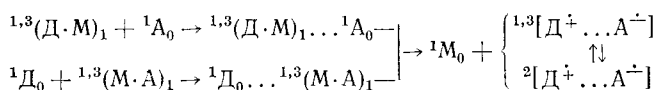
Преобразование неконтактного эксиплекса в контактный при сближении Д- и А-компонентов, т. е. при увеличении V_{01}' , аналогично приведенному на рис. 1 и рис. 2 для донорно-акцепторных систем, взаимодействующих в основном состоянии.

В настоящем разделе рассмотрены системы, в которых расстояние R между компонентами Д...А больше, чем ван-дер-ваальсово. В этих системах при фотовозбуждении компонента Д или А в твердых матрицах могут протекать реакции с образованием ион-радикальной пары $^{1,3}[D^{\dot{+}} \dots A^{\dot{-}}]$:



(Равновесие $^{1,3}[D^{\dot{+}} \dots A^{\dot{-}}] \rightleftharpoons [^2D^{\dot{+}} \dots ^2A^{\dot{-}}]$ отвечает слабой корреляции (или ее отсутствию) по спине ион-радикалов, разделенных на расстояние, большее, чем ван-дер-ваальсово.)

В реакциях (35) в качестве одного из компонентов может выступать фотовозбужденный комплекс с переносом заряда с участием мостиковой молекулы (М):



и далее как в реакции (35). Реакции этого типа подробно рассмотрены в работе [12], где в качестве мостиковой молекулы применены красители различных классов, осуществляющие спектральную сенсibilизацию переноса электрона в донорно-акцепторных системах. Свободная энергия переноса электрона по реакциям (35) составляет (рис. 5):

$$\Delta G' = eE_{1/2}(^{1,3}D_1/D^{\dot{+}}) - eE_{1/2}(A^{\dot{-}}/^1A_0) + e^2/\epsilon_s R \quad (36)$$

или

$$\Delta G' = eE_{1/2}(^1D_0/D^{\dot{+}}) - eE_{1/2}(A^{\dot{-}}/^{1,3}A_1) + e^2/\epsilon_s R. \quad (36a)$$

Здесь

$$E_{1/2}(^{1,3}D_1/D^{\dot{+}}) = E_{1/2}(^1D_0/D^{\dot{+}}) - E(^{1,3}D_1),$$

$$E_{1/2}(A^{\dot{-}}/^{1,3}A_1) = E_{1/2}(A^{\dot{-}}/^1A_0) + E(^{1,3}A_1),$$

где $E(^{1,3}D_1)$ или $E(^{1,3}A_1)$ — расстояние от основного до синглетно- или триплетно-возбужденного уровня молекулы Д или А; $E(^1D_1)$ и $E(^1A_1)$ — энергии, отвечающие нерелаксированному франк-кондоновскому или релаксированному возбужденному состояниям молекул. При участии в фотопереносе электрона франк-кондоновского состояния возбужденных молекул Д или А (реакции (35)) вероятность образования ион-радикальной пары определяется разностью $E_e - G^*$ (см. рис. 5, а, б), где E_e — превышение энергии системы (Д...А), находящейся во франк-кондоновском состоянии, над энергией в минимуме потенциальной кривой. В области $E_e < G^*$ вероятность переноса электрона экспоненциально возрастает по мере увеличения E_e

$$P_{et} = A' \exp \left[- \frac{-E_e + G^*}{c} \right]$$

и достигает максимального значения при $G^* - E_e = 0$. (В приведенной формуле $c = kT$, если $\hbar\omega \ll kT$ и $c = \hbar\omega$, если $\hbar\omega \gg kT$.) В неадиабатиче-

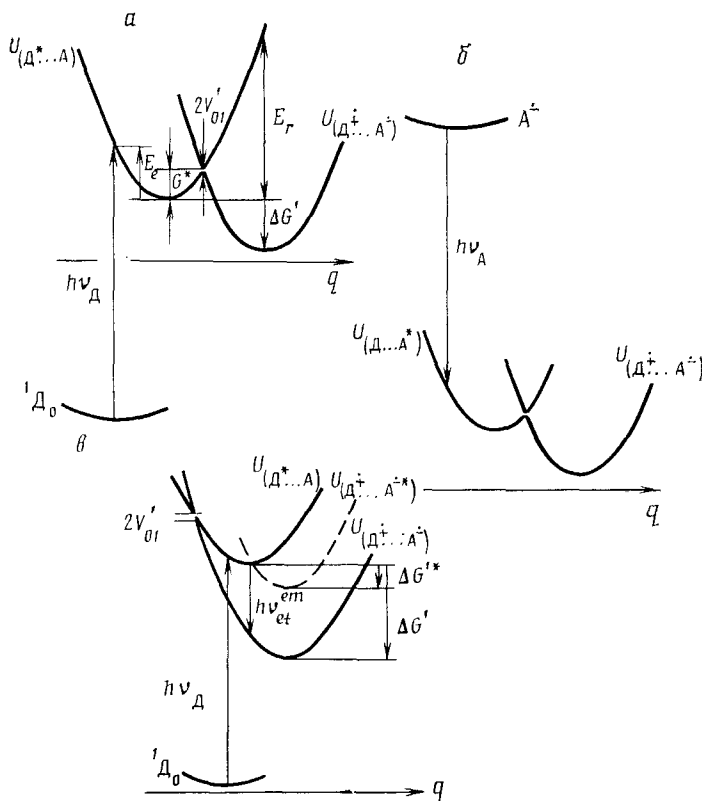


Рис. 5. Зависимость потенциальных энергий $U_{(D^* \dots A)}$ (а, в), $U_{(D \dots A^*)}$ (б), $U_{(D^+ \dots A^-)}$ и $U_{(D^+ \dots A^{*-})}$ от обобщенной координаты q . Приведены параметры, определяющие вероятность фотопереноса электрона в неадиабатическом режиме в отсутствие обменного взаимодействия в основном состоянии в условиях фотовозбуждения донора $h\nu_D$ (а, в) или акцептора $h\nu_A$ (б). 1D_0 (а, в) и A^{\pm} (б) отвечают энергиям донора в основном состоянии и анион-радикала акцептора соответственно. Свободная энергия $\Delta G'^*$ отвечает переходу электрона на электронно- или колебательно-возбужденный уровень акцептора

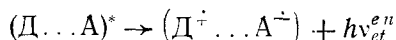
ском режиме P_{et} снижается по мере увеличения кинетической энергии $\mathcal{F} = E_e - G^\ddagger$ в области $E_e > G^\ddagger$ из-за увеличения вероятности пройти точку пересечения потенциальных кривых по собственной ветви, т. е. без переноса электрона (рис. 5, а) [88].

При участии в переносе электрона релаксированных состояний ${}^1,3(D \dots A)$, вероятность переноса электрона отвечает зависимости $P_{et} = A' \exp(-G^\ddagger/c)$. В системах с большой отрицательной свободной энергией $-\Delta G'$ (рис. 5, в) константа скорости может определяться переносом электрона не на низшую незаполненную орбиталь акцептора, а на более высокий уровень, соответствующий образованию анион-радикала акцептора в электронно-возбужденном или колебательно-возбужденном состоянии. В обоих случаях

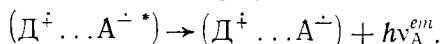
$$k_{et} = A' \exp \{ - [(\Delta G' - E') + E_s]^2 / 4E_s c \}.$$

В первом случае $E' = E(A^{\pm*})$, во втором $E' = \nu \hbar \omega_{in}$; E_s вычисляется по формуле (12).

При больших отрицательных значениях $-\Delta G'$ следует ожидать также излучательного перехода с переносом заряда

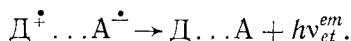


(рис. 5, в), а также излучения возбужденного состояния $A^{\pm*}$:



Следует заметить, что перенос электрона по пути (35) осуществляется при локальном возбуждении одного из компонентов системы $D \dots A$, в которой есть обменное взаимодействие в основном состоянии (рис. 6). В неадиабатическом режиме этот путь более эффективен, чем перенос заряда под воздействием света $h\nu_{et}$, поскольку, как отмечалось выше, полоса с переносом заряда имеет низкий коэффициент экстинкции. В этом режиме свет с энергией $h\nu_D$ (или $h\nu_A$) ускоряет реакцию с переносом электрона [3].

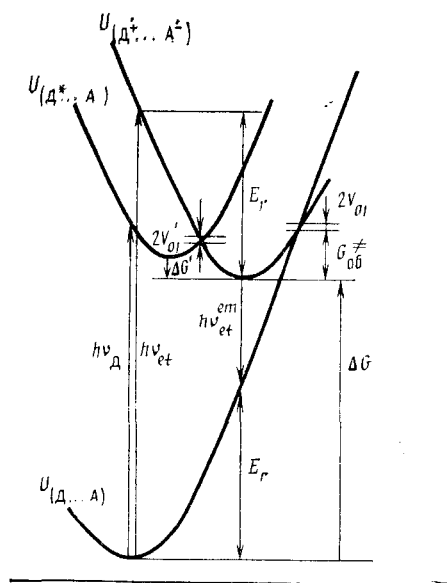
При наличии обменного взаимодействия (V_{01}) в основном состоянии (рис. 6), обратный переход электрона может осуществляться как по пути преодоления потенциального барьера $G_{об}^\neq$, так и с излучением $h\nu_{et}^{em}$ [89, 90]:



Как следует из положения уровней, приведенных на рис. 6, $h\nu_{et} + h\nu_{et}^{em} = 2\Delta G$ и стоксов сдвиг составляет $h\nu_{et} - h\nu_{et}^{em} = 2E_r$ [89, 90].

В работах [91—101] рассмотрены факторы, определяющие расстояние туннелирования в условиях фотовозбуждения D (или A)-компонентов

Рис. 6. Зависимость потенциальных энергий $U_{(D \dots A)}$, $U_{(D^+ \dots A)}$, $U_{(D^+ \dots A^+)}$ от обобщенной координаты q . Приведены параметры, определяющие вероятность фотопереноса электрона в неадиабатическом режиме при наличии обменного взаимодействия в основном состоянии в условиях фотовозбуждения донора $h\nu_D$ или системы $D \dots A$ $h\nu_{et}$. $G_{об}^\neq$ — энергия активации обратной реакции (4)



в широком температурном интервале, включая комнатную температуру, в тяжелых спиртах [91, 92] и полимерных матрицах (поликарбонате [93], целлюлозе [94—97], поливинилпирролидоне (ПВП) [98], полистироле [99], поливинилацетате (ПВА) и полиметилстироле (ПМС) [100, 101]). Расстояние туннелирования оценивалось по зависимости интенсивности (I) люминесценции возбуждаемого компонента в $D \dots A$ -системе от концентрации тушителя — Q (где $Q \equiv D$ или A).

Тушение люминесценции, которое в этих системах идет по механизму переноса электрона, описывается моделью Перрена:

$$I/I_0 = \exp(-N_A V[Q]), \quad (37)$$

где V — объем «активной» сферы, содержащей молекулу тушителя. Согласно этой модели, возбуждение молекулы либо тушится, либо вообще не тушится в зависимости от того, находится молекула в пределах «активной» сферы, либо вне ее. Радиус «активной» сферы R_q определяется из соотношения:

$$N_A V[Q]_0 = (4\pi/3) R_q^3 N_A [Q]_0 = 1, \quad (38)$$

где $[Q]_0$ — концентрация тушителя, при которой интенсивность люминесценции, рассчитанная по (37) в e раз слабее, чем в отсутствие туши-

теля. Отсюда

$$R_q = (3 \cdot 10^{27} / 4\pi N_A [Q]_0)^{1/3}, \text{ \AA}.$$

Связь R_q с энергетическими характеристиками переноса электрона была определена по формуле (18), в которой $R=R_q$ [91]:

$$(R_q - R_0) = \frac{\alpha}{2} [\ln(v_0/k_{et}) - (\Delta G' + E_r)^2 / 4E_r kT]. \quad (39)$$

Здесь $R_q - R_0$ — расстояние туннелирования. Экспериментально константа k_{et} может быть получена из кинетических измерений люминесценции по формуле $k_{et} = (1/\tau_{\text{фл}}) - (1/\tau_0)$, где τ_0 — собственное время жизни возбуждения, $\tau_{\text{фл}}$ — время жизни возбуждения в присутствии тушителя в концентрации $[Q]_0$.

В [92] измерена зависимость R_q от $\Delta G'$ в реакциях фотопереноса электрона от возбужденных комплексов рутения с лигандами различной природы на тушитель метилвиологен (MV^{2+}). Эта зависимость имеет максимум $(R_q - R_0) = 3 \text{ \AA}$ при $-\Delta G' = E_r = 0,7 \text{ эВ}$. В реакциях тушения аминами (ТМФД и диэтиламино) возбужденных акцепторов (рубрена, тетрацена, перилена, 9-метилантрацена, 9,10-дифенилантрацена, фторантрена, акридиния) расстояние туннелирования, оцененное по формуле (39), составляет $(R_q - R_0) = 7 \div 10 \text{ \AA}$ и $\alpha = 0,75 \text{ \AA}$. Соотношение (39) хорошо описывает полученную экспериментально [98] зависимость R_q от $\Delta G'$ в реакции тушения синглетного возбуждения красителя родамина В за счет переноса электрона на краситель от таких доноров, как ТМФД, 10-метилфенотиазин, ферроцен, пентаметилферроцен, аскорбиновая кислота, а также от красителя на такие акцепторы, как соли дипиридила с заместителями различной природы, в ПВП-матрице. Установлено увеличение $(R_q - R_0)$ от 0 до 16 \AA по мере снижения $\Delta G'$ от +0,2 до -1,0 эВ.

В работах [100, 101] изучено тушение флуоресценции родамина 6Ж (Р6Ж) такими донорными тушителями, как карбазол, трифениламин (ТФА), N,N-диметил-*n*-толуидин (ДМТ), фенотиазин, N-метилфенотиазин (МФТ), 1,4-диазабицикло-2,2,2-октан, N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин (ДФФД), N-фенил-*n*-фенилендиамин (ФФД), в пленках ПВА и ПМС. В [101] показано, что Р6Ж формирует с названными донорами комплексы с переносом заряда (в основном состоянии). Константа комплексообразования (K , $\text{дм}^3/\text{моль}$) зависит от природы полимерной матрицы и составляет для разных доноров (даны в скобках) в случае ПВА и ПМС соответственно: 2,8 и (не определена) (ТФА), 5,9 и 5,8 (ДМТ), 5,7 и 8,7 (МФТ), 7,5 и 56,3 (ФТ), 9 и 35,9 (ДФФД), 10,3 и 41,7 (ФФД). За флуоресценцию в этом случае ответственны не входящие в комплекс молекулы Р6Ж, доля которых составляет

$$([P6Ж]_0 - [D \cdot P6Ж]) / [P6Ж]_0 = 1 / (1 + K [D])^{-1}.$$

Здесь $[P6Ж]_0$ и $[D \cdot P6Ж]$ — общая концентрация красителя и концентрация красителя, вошедшего в состав комплекса соответственно. В [101] при расчете радиуса R_q по уравнению (38) объем «активной» сферы определяли из экспериментальной зависимости интенсивности флуоресценции молекул Р6Ж от концентрации донора (тушителя) по формуле:

$$I/I_0 = (1 + K [D])^{-1} \exp(-N_A V [D]). \quad (40)$$

Свободная энергия $\Delta G'$ рассчитывалась по соотношению (36а) (в приближении $e^2 \epsilon_s R = 0$). Оценено [101], что при снижении $\Delta G'$ от -0,55 до -1,11 эВ R_q растет от 3 до 10,9 \AA (в матрице ПВА) и от 9,6 до 12,1 \AA (в матрице ПМС).

К полимерным системам в работах [93—97, 99] была применена модель [102, 103], которая учитывает случайное распределение расстояний взаимодействия R . Согласно этой модели

$$I/I_0 = \exp\{-k_0 t - A [\ln^3(v_0 t) + 1,73165 \ln^2(v_0 t) + 5,9343 \ln(v_0 t) + 5,44]\}.$$

Здесь $A = \alpha [Q] / R_q^3 [Q]_0$ [93—97, 99]. (Значение Q_0 рассчитано по формуле (38).) В табл. 2 приведена рассчитанная по этой формуле зави-

Увеличение $(R_q - R_0)$ при увеличении $-\Delta G'$ в реакциях тушения метилвиологеном флуоресценции комплексов рутения RuL_3^{2+} (L — лиганд) [93]

Лиганд в RuL_3^{2+}	$-\Delta G'$, эВ	$(R_q - R_0)$, Å при	
		77 К	293 К
4,7-Диметилфенантролин	-0,13	6,4	10,6
2,2'-Бипиридин	-0,4*	—	10,0*
5-Хлорфенантролин	-0,49	10,5	14,6
4,4'-Диизопропиловый эфир 2,2'-бипиридина	-0,88	15,9	18,9

* Значения взяты из работы [94].

симось расстояния туннелирования $(R_q - R_0)$ от свободной энергии $-\Delta G'$. Показано увеличение расстояния $(R_q - R_0)$ при увеличении $-\Delta G'$ и с ростом температуры. Эта модель удовлетворительно описывает тушение фосфоресценции ТМФД и тетраметилбензида (ТМБ) соответственно фталиевым ангидридом (ФА) [99] и метилвиологеном [97]. Приводятся оценки R_q (17 Å) и α (1,73 Å) для системы $^3\text{ТМФД}_1 \dots ^4\text{ФА}_0$ в полистироле [99], а также $R_q = 38$ Å и $\alpha = 3,4$ Å для $^3\text{ТМБ}_1 \dots ^4(\text{MV}^{2+})_0$ в целлюлозе [97]. К сожалению, во всех цитированных выше работах при расчете $(R_q - R_0)$ и α не учитывалось возможное увеличение размеров молекулы (т. е. R_0) при переходе в синглетно- и триплетно-возбужденное состояние. Полученные в ряде систем значительные расстояния туннелирования объяснены суперобменным механизмом, при этом в качестве мостиковых групп рассматривались фрагменты или дефекты полимерных цепей [93].

3. Влияние полимерной матрицы на характеристики оптического поглощения комплексов с переносом заряда

Выше рассматривались системы Д...А, в которых расстояние между компонентами больше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. В этих системах в результате переноса электрона образуются ион-радикалы с разделенными сольватными оболочками. В случае возбужденных контактных комплексов Д·А используется модель точечного диполя [19, 81, 89, 104]. Преобразование двухсферной модели, т. е. модели с разделенными сольватными оболочками, в которой энергия реорганизации среды задается формулой (12), в односферную, соответствующую модели точечного диполя приводится в работе [89]. Диполь $\kappa[\kappa \equiv e(r_d + r_a)]$ создает в диэлектрике реактивное поле Онзагера:

$$R(\epsilon) = \frac{2\kappa}{a^3} F(\epsilon) \quad \text{или} \quad R(n) = \frac{2\kappa}{a^3} F(n),$$

где $R(n)$ — электронная составляющая реактивного поля, $F(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ и $F(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$, a — радиус полости, занимаемой поляризующим диполем. Энергия взаимодействия диполя κ с реактивным полем составляет

$$-\kappa R(\epsilon) = -\frac{2\kappa^2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \quad \text{или} \quad -\kappa R(n) = -\frac{2\kappa^2}{a^3} \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right). \quad (41)$$

Как и в случае двухсферной модели, стоков сдвиг между максимумами возбуждения и излучения флуоресценции Д·А-комплекса определяется энергией реорганизации ($E_r = E_{in} + E_s$) и дается соотношением Липперта-Матаги [19, 104] (см. рис. 2, б и рис. 6):

$$\begin{aligned} h\nu_{et} - h\nu_{et}^{em} &= 2E_r = 2E_{in} - [\kappa R(\epsilon) - \kappa R(n)] = \\ &= 2E_{in} + \frac{2\kappa^2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right). \end{aligned} \quad (42)$$

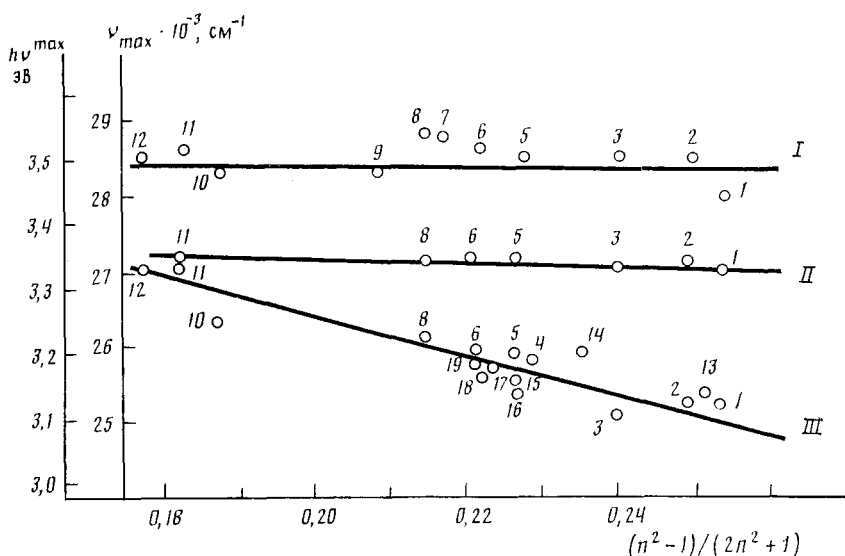


Рис. 7. Зависимости ν_{\max} и $h\nu_{\max}$ от $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ в композициях, содержащих комплексы ДФБА·СВГ₄ (прямая (I)), ДФБА·СВГ₃SO₂СВГ₃ (II), (С₅Н₅)₂Fe·СВГ₄ (III). Экспериментальные данные получены в [105]. Точки соответствуют средам: ПС (1), ХПВХ (2), ПВХ (3), бензолу (4), толуолу (5), ПММА (6), диметилсульфоксиду (7), ПВА (8), дихлорэтану (9), *n*-гексану (10), ацетону (11), ацетонитрилу (12), ПК (13), ПВП (14), поливинилэтилалю (15), поливинилформальэтилалю (16), полибутиралу (17), полибутилметакрилату (18), ацетилцеллюлозе (19)

Соотношение (42) успешно используется для экспериментального определения по стоксову сдвигу фазы (ϵ, n), в которой формируется комплекс Д·А в сложных биологических системах [104].

Подробный анализ влияния диэлектрических свойств в жидких средах на положение максимума оптического спектра молекулярных комплексов Д·А проводится в ряде обзорных работ (их общее рассмотрение дается в [81]). В соответствии с выражением (33) в конденсированных средах

$$h\nu_{et}^{\max} = \Delta G' + E_r \equiv (\Delta G' + E_{in}) + E_s.$$

Поскольку спектр оптического поглощения отвечает переходу из основного в возбужденное франк-кондоновское состояние, то равновесным к этому процессу является процесс электронной поляризации среды — $\kappa R(n)$. Следовательно,

$$h\nu_{et}^{\max} = h\nu_{et}^{\max}(\text{газ}) - \frac{2\kappa^2}{a^3} \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right). \quad (43)$$

Здесь

$$h\nu_{et}^{\max}(\text{газ}) = I_D - E_A - e^2/R + 2X + E_{in}, \quad (44)$$

где, согласно (31) и (32), $2X = |X_1| + |X_2|$. В [105] измерена зависимость $h\nu_{et}^{\max}$ от диэлектрических свойств среды (в том числе полимерных матриц) для комплексов (С₅Н₅)₂Fe·СВГ₄, ДФБА·СВГ₄ и ДФБА·СВГ₃SO₂СВГ₃ (ДФБА — дифенилбензиламин). Анализ длинноволнового спада оптического поглощения этих комплексов показал, что во всех изученных средах оптический спектр имеет гауссову форму

$$D(\nu) = D(\nu_{\max}) \exp [-(\nu_{\max} - \nu)^2/(\sigma \cdot 10^3)^2], \quad (45)$$

где $\sigma \cdot 10^3 = (\nu_{\max} - \nu_{1/2}) \cdot (2 \ln 2)^{1/2}$. Экспериментально установлено (рис. 7), что положение максимума спектра оптического поглощения комплекса (С₅Н₅)₂Fe·СВГ₄ отвечает зависимости, общей для жидких систем и твердых полимерных матриц:

$$h\nu_{\max} = 3,9 - 3,1 (n^2 - 1)/(2n^2 + 1). \quad (46)$$

Степень переноса заряда (δ^*) в возбужденном состоянии комплекса $((C_5H_5)_2Fe^{+\delta^*} \cdot CBr_4^{-\delta^*})$ была приближенно оценена, исходя из предположения, что $r_D = r_A = r$, $R_0 = 2r$, $a = 2r$, т. е. согласно выражениям (43) и (46) $(2\kappa^2/a^3) = (e^2\delta^{*2}/r) = 3,1$. Оценочное значение $e^2/r = 3,8$ получено [12] на основании сопоставления большого числа приведенных в литературе экспериментальных данных по поляризации жидких сред катион-радикалами ароматических углеводородов, катион- и анион-радикалами красителей различной природы и анион-радикалами различных акцепторов. Используя это значение для комплексов $(C_5H_5)_2Fe \cdot CBr_4$, была рассчитана степень переноса заряда в возбужденном состоянии $\delta^* = (3,1/3,8)^{1/2} \simeq 0,9$. Степень переноса заряда этого комплекса в основном состоянии ($\delta = 0,1$) была оценена по приведенной в [106] зависимости δ от $I_D - E_A$ для комплексов подобного типа. Выполнение соотношения $\delta^* = 1 - \delta$ свидетельствует о том, что возбужденное состояние комплекса $(C_5H_5)_2Fe \cdot CBr_4$ отвечает только переносу электрона ($h\nu_{et}^{max} = h\nu_{et}^{max}$) и не содержит вкладов локальных возбуждений индивидуальных донорного или акцепторного компонентов. Полуширина оптического спектра этого комплекса во всех изученных средах (как жидких, так и полимерных) имеет постоянное значение

$$(\nu_{max} - \nu_{1/2}) = \sigma \cdot 10^3 (2 \ln 2)^{1/2} = 3850 \pm 140 \text{ см}^{-1}$$

и обусловлена электронно-колебательным взаимодействием [77].

Можно заметить, что для эксиплексов (которые, как отмечалось выше, не имеют спектра оптического поглощения, так как образуются только в результате фотовозбуждения Д- или А-компонента) энергия излучения из релаксированного состояния задается формулой [79, 80, 107]:

$$h\nu_{et}^{em} = h\nu_{et}^{em}(\text{газ}) - \frac{2\kappa^2}{a^3} \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right],$$

которая позволяет оценить дипольный момент κ и степень переноса заряда в релаксированном эксиплексе [107]. Здесь энергия релаксированного эксиплекса принимается равной

$$E^* = E^*(\text{газ}) - \frac{\kappa^2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right).$$

Характерной особенностью оптических спектров ДФБА·CBr₄ и ДФБА·CBr₃SO₂CBr₃ является их уширение при переходе от жидких сред к полимерным матрицам (с сохранением гауссовой формы) и последующее увеличение ширины спектра при уменьшении обобщенного свободного объема полимерной композиции (V_E') [105]. В табл. 3 приведены значения $(\nu_{max} - \nu_{1/2})$, свободный объем полимера V_E , а также обобщенный свободный объем композиции V_E' , рассчитанный в предположении, что он является аддитивной функцией свободного объема компонентов:

$$V_E' = \sum \Phi_i V_{E,i}.$$

Здесь Φ_i — объемная доля отдельного компонента в полимере, $V_{E,i}$ — его свободный объем.

Из табл. 3 следует, что ширина оптического спектра комплекса ДФБА·CBr₃SO₂CBr₃ остается постоянной при изменении природы жидкого растворителя. Увеличение $(\nu_{max} - \nu_{1/2})$ в ряду полимеров (табл. 3) может быть связано с уменьшением обобщенного свободного объема V_E' .

При использовании матрицы ПВХ установлено, что оптический спектр комплекса ДФБА·CBr₃SO₂CBr₃ обратимо сужается при повышении температуры. На рис. 8 показаны спектры, записанные по мере снижения температуры от 80° к 77 и 60° С. Видно, что в результате снижения температуры оптическая плотность снижается в области максимума поглощения комплекса (вблизи 365 нм), но возрастает в длинноволновой области спектра (420—650 нм). При этом изменение оптической плотности при снижении температуры от 77 до 60° С сравнимо по величине с изменением в узком температурном интервале (80—77° С) в области температуры стеклования ПВХ ($T_g \sim 78^\circ \text{С}$).

Таблица 3

Свободный объем жидкой среды или полимера (V_E), обобщенный свободный объем композиции (V'_E), ширина оптического спектра ($\nu_{\max} - \nu_{1/2}$), рассчитанные для комплекса ДФБА·СВr₃SO₂СВr₃, в жидких средах и полимерных матрицах [105]

Среда	V_E , см ³ /моль	V'_E , см ³ /моль	$(\nu_{\max} - \nu_{1/2})$, см ⁻¹
Жидкая среда			
n-Гексан	62,5	62,5	2320
Толуол	43,7	43,7	2320
Бензол	35,9	35,9	2320
Ацетон	34,5	34,5	2320
Ацетонитрил	23,2	23,2	2320
Полимерная матрица			
ПС	31,83	40,27	2850
ПММА	23,17	37,98	3040
ПВА	24,51	36,83	3200
ПВХ *	18,56	35,22	3290
ХПВХ **	15,14	35,80	3350

* Поливинилхлорид;

** хлорированный поливинилхлорид.

Высказано предположение [108], что уширение спектра подобных комплексов при переходе от жидких сред к полимерным матрицам обусловлено образованием комплексов $mД \cdot nА$ с различным отношением m/n . В полимерной матрице изменение соотношения между комплексами различного состава при варьировании температуры заторможено и не может рассматриваться в качестве единственной причины температурной зависимости ширины оптического спектра.

Приведенная совокупность экспериментальных данных, а именно уширение оптического спектра при переходе от жидких сред к полимерным матрицам, уширение по мере снижения свободного объема полиме-

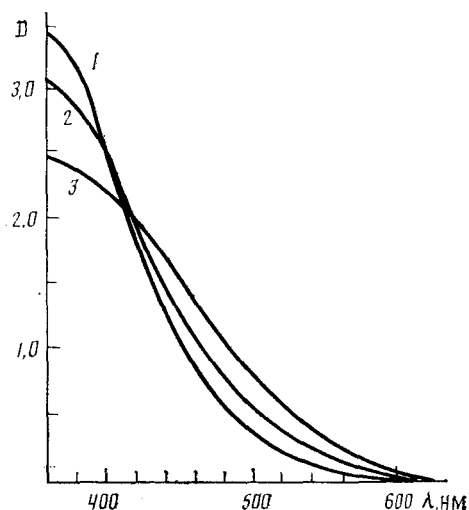


Рис. 8

Рис. 8. Оптические спектры комплекса ДФБА·СВr₃SO₂СВr₃ в ПВХ-матрице, записанные по мере снижения температуры от 80° (1) к 77° (2) и 60° С (3)

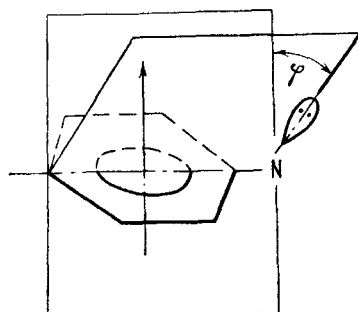


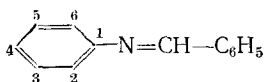
Рис. 9

Рис. 9. Угол поворота φ несвязывающей орбитали атома азота относительно плоскости фенильного кольца в бензиланилинах [77]

ра, температурное сужение спектра в полимерной матрице (рис. 8) объяснены [77, 105], исходя из представлений о конформационной изомерии бензиланилинов (в том числе ДФБА) и о замораживании в ограниченном свободном объеме таких конформаций, которые не реализуются в равновесных условиях в жидкости. Под конформационной изомеризацией подразумевается существование в бензиланилинах «набора» структур, различающихся углом поворота (φ) несвязывающей орбитали аминогруппы относительно плоскости фенильного кольца (рис. 9).

Замораживанием изомеров с различным углом поворота φ (твист-углом) объяснены фотофизические свойства введенных в полимерную матрицу замещенных анилинов, в одной молекуле которых объединены донорный (аминогруппа) и в пара-положении к нему акцепторный (циано-, эфирная, 9-антрильная или другая группа) фрагменты [109—114]. Заторможенность переориентации угла φ в полимерных матрицах при комнатной температуре вызывает неоднородное уширение спектра возбуждения флуоресценции этих соединений. Это уширение проявляется в распространении спектра в длинноволновую область, в которой поглощение в жидкой фазе отсутствует [111, 112]. Под воздействием света в длинноволновой области селективно возбуждаются изомеры с увеличенным твист-углом, которые с большой вероятностью переходят в возбужденное состояние с переносом заряда, отвечающее $\varphi=90^\circ$.

Формирование молекулярных конформаций с различными равновесными углами поворота ароматического кольца вокруг связи C(1)—N в замещенных N-бензилиденанилинах



отражается на ряде физико-химических свойств этих соединений [115—117]. Так, введение заместителя в положение 2 (или 2 и 6), приводящее к выводу ароматического кольца из сопряжения с n -орбиталью атома азота, вызывает уменьшение потенциала ионизации (в газовой фазе) от 8,25 (в отсутствие заместителя) до 8,06 (или 8,00) эВ [116]. Методом ЯМР установлено, что введение в пара-положение к связи C(1)—N группы NO_2 увеличивает степень сопряжения ароматического кольца с несвязывающей орбиталью атома азота [116]. По мнению авторов, это приводит к возрастанию потенциала ионизации молекулы до 8,76 эВ [117].

Бензиланилины (в том числе ДФБА) в полимерных матрицах в условиях ограниченного свободного объема также существуют в различных конформациях, различающихся значением угла поворота φ из-за стерических препятствий, создаваемых матрицей (рис. 9). Эти ориентации φ замораживаются вследствие больших времен релаксации полимера. Как видно из рис. 9, изменение угла φ вызывает изменение степени перекрытия орбиталей π -электронов ароматического кольца и n — неподеленной пары электронов (НПЭ) атома азота. Это перекрытие минимально при $\varphi=90^\circ$ и увеличивается по мере уменьшения φ до 0° .

При образовании межмолекулярного $n-\sigma^*$ -комплекса, в котором акцептор координирован по атому азота бензиланилина, во взаимодействии с акцептором в качестве донора участвует n -орбиталь атома азота, если $\varphi=90^\circ$, т. е. если аминогруппа не сопряжена с фенильным кольцом. При $\varphi=0^\circ$ донорные свойства бензиланилина определяются системой сопряженных связей, включающей фенильное кольцо и НПЭ атома азота. По этой причине в формуле (44) вместо среднестатистического газофазного потенциала I_D нужно использовать взятую с обратным знаком энергию той орбитали бензиланилина (I_{BA}), которая вступает в донорно-акцепторное взаимодействие [77, 105]. Ее величина определяется выражением

$$I_{BA}=I_0+I\cos^2\varphi. \quad (47)$$

При $\varphi=0^\circ$ $I_{BA}=I_0+I$, где I_0+I — потенциал ионизации системы сопряженных связей. Он близок к потенциалу ионизации анилина (I_0+I) =

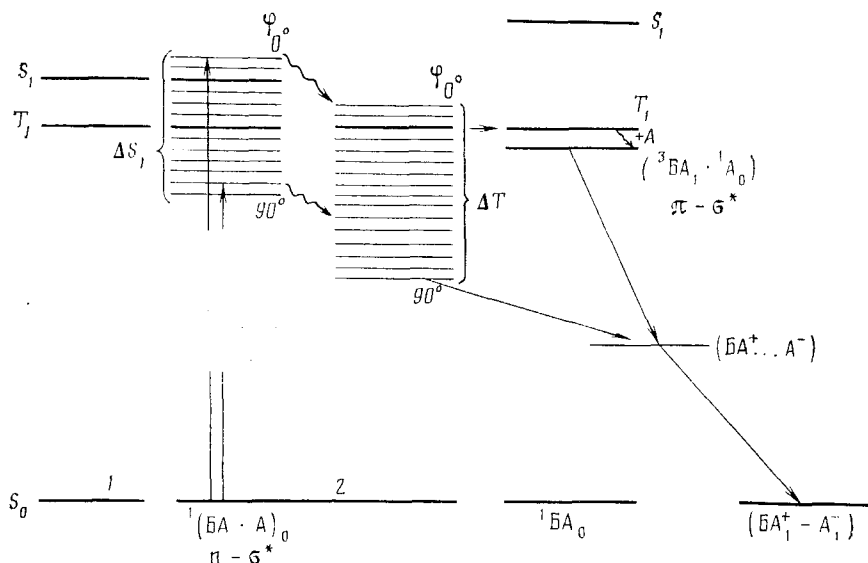


Рис. 10. Положение энергетических уровней и схема фотопроцессов в комплексах бензиланилинов (ДФБА, дибензиланилин) с акцепторами (СВr₄, СВr₃SO₂СВr₃) в жидкой среде (1) и полимерной матрице (2)

$=7,7$ эВ [118]. При $\varphi=90^\circ$ $I_{\text{БА}}=I_0$, где I_0 — «потенциал ионизации» орбитали НПЭ атомов азота. Следует ожидать, что I_0 близок к потенциалу ионизации ТФА ($I=6,88$ эВ), у которого ароматические фрагменты повернуты на 45° относительно НПЭ атома азота [119].

При возможном образовании π - σ^* -комплекса, т. е. при координировании акцептора по фенильному кольцу бензиланилина при увеличении φ от 0 до 90° , т. е. по мере выхода НПЭ из системы сопряженных связей, энергия орбитали, вступающая в Д-А-взаимодействие, изменяется в соответствии с соотношением

$$I_{\text{БА}} = (I_0 + I) + I' \sin^2 \varphi,$$

от $I_{\text{БА}} = (I_0 + I) = 7,7$ эВ до значения $(I_0 + I) + I'$, близкого к потенциалу ионизации бензола (9,25 эВ [118]).

Проведенные в [77] расчеты показали, что в соединениях типа ДФБА, имеющих $\varphi \sim 45^\circ$, уширение оптических спектров комплекса ДФБА·СВr₃SO₂СВr₃ при переходе к полимерным матрицам на $\sim 10^3$ см⁻¹ (табл. 3) отвечает разбросу в значениях угла $\varphi \sim 5$ — 8° и этот разброс приводит к уширению длинноволнового крыла оптического поглощения в случае π - σ^* -комплексов, но вызывает распространение спектра в коротковолновую область при координации акцептора по фенильному кольцу бензиланилина.

Рассмотренная выше совокупность данных соответствует приведенному на рис. 10 взаимному положению энергетических уровней в комплексах на основе бензиланилинов, в частности в комплексах ДФБА·СВr₄ и ДФБА·СВr₃SO₂СВr₃. В жидкой среде электронный уровень отвечает одной равновесной конформации ДФБА. Уширение полосы оптического поглощения комплекса ДФБА·А, как и в случае (С₅Н₅)₃Fe·СВr₄, обусловлено электронно-колебательным взаимодействием [77]. На рис. 10 показан широкий набор энергетических уровней комплексов БА·А в полимерной матрице, соответствующий различным углам поворота фенильной группы относительно НПЭ атома азота, изменение которых заторможено полимерной матрицей.

Положение максимума оптического поглощения комплексов ДФБА·А во всех средах имеет постоянное значение $h\nu^{\text{max}} = 3,5$ эВ при А=СВr₄ и 3,38 эВ при А=СВr₃SO₂СВr₃ (см. рис. 7). Снижение положения максимума на 0,12 эВ в случае А=СВr₃SO₂СВr₃ обусловлено соответствующим увеличением сродства к электрону этого акцептора [120]. Незави-

симось $h\nu^{\max}$ от диэлектрических характеристик среды отвечает малой степени переноса заряда в возбужденном франк-кондоновском состоянии той группы комплексов, которая определяет положения $h\nu^{\max}$. Это может быть связано с близким расположением энергетических уровней состояния с переносом заряда ($D^{+\delta^*}-A^{-\delta^*}$) и локального возбуждения донора (${}^1D_1 \cdot A$), обуславливающим смешивание волновых функций этих состояний:

$$\psi^1(D^{+\delta_1}-A^{-\delta_1})_1 = a_1\psi(D^{+\delta^*}-A^{-\delta^*}) + b_1\psi({}^1D_1 \cdot A),$$

где a_1 и b_1 — вклады в волновую функцию состояния с переносом заряда ($D^{+\delta^*}-A^{-\delta^*}$) и локального возбуждения донора (${}^1D_1 \cdot A$) соответственно. В результате смешивания состояний степень переноса заряда (δ_1) в возбужденном комплексе ${}^1(D^{+\delta_1}-A^{-\delta_1})_1$ меньше, чем в «чистом» состоянии с переносом заряда δ^* и составляет $\delta_1 = \delta^* a_1^2 / (a_1^2 + b_1^2)$. (Выше было показано, что для комплекса $(C_5H_5)_2Fe \cdot CBr_4$ величины $b_1 = 0$ и $\delta_1 = \delta^*$.)

В работах [121, 122] изучены первичные стадии фотолиза комплекса ДФБА $\cdot CBr_3SO_2CBr_3$ в матрице из ПВХ под воздействием лазерного излучения с длиной волны 353 нм. Установлено одновременное образо-

вание продуктов переноса электрона (ДФБА $^+$ и $CBr_2 = \overset{\text{O}}{\underset{|}{S}}(O) - CBr_3 \dots Br^-$) и триплетно-возбужденного донора (3ДФБА_1), что также свидетельствует о близком взаимном положении триплетных уровней локально возбужденного донора и состояния с переносом заряда в группе высокоэнергетических комплексов. Волновая функция триплетного состояния этой группы может быть представлена в виде

$$\psi^3(D^{+\delta_2} \cdot A^{-\delta_2})_1 = a'_1\psi^3(D^+ \cdot A^-)_1 + b'_1\psi({}^3D_1 \cdot A), \quad (48)$$

где $\delta_2 = (a'_1)^2 / [(a'_1)^2 + (b'_1)^2]$ степень переноса заряда. Здесь волновые функции описывают $\psi^3(D^+ \cdot A^-)_1$ — триплетное состояние с переносом заряда, ${}^3D_1 \cdot A$ — локальное триплетное возбуждение донора. Величина δ_2 резко зависит от небольших изменений во взаимном положении уровней состояний с полным переносом заряда

$$E'_1 = \int \psi^3(D^+ \cdot A^-) H \psi^3(D^+ \cdot A^-) dv$$

и локального возбуждения донора

$$E'_2 = \int \psi({}^3D_1 \cdot A) H \psi({}^3D_1 \cdot A) dv.$$

Для ДФБА $E'_2 = E({}^3D_1) = 3,00$ эВ. Отношение (b'_1/a'_1) может быть оценено по формуле

$$(b'_1/a'_1) = V_{01} / (E'_2 - E'_1), \quad (49)$$

где V_{01} — энергия обменного взаимодействия триплетного состояния с переносом заряда и локального триплетного возбуждения донора,

$$V_{01} = \int \psi^3(D^+ \cdot A^-)_1 H \psi({}^3D_1 \cdot A) dv.$$

Оценочно, $V_{01} = 0,05-0,5$ эВ. Установлено [121, 122], что при замене ДФБА на дифениламин (ДФА, $E'_2 = 3,14$ эВ [123]) под воздействием лазера с $\lambda = 353$ нм триплетно-возбужденное состояние донора не возникает. Это может быть связано с соответствующим уменьшением вклада b'_1 локального триплетного возбуждения донора в волновую функцию (48). Действительно, энергия $E'_1 = h\nu_{el}^{\max}$ (газ) (см. выражения (44) и (49)) у комплекса ДФА $\cdot A$ меньше, чем у комплекса ДФБА $\cdot A$ на $\sim 0,34$ эВ (здесь $A = CBr_3SO_2CBr_3$). (Оценено, согласно (44), по разности $E'_1(ДФБА) - E'_1(ДФА) = I_D(ДФБА) - I_D(ДФА) = e[E_{1/2}(ДФБА/ДФБА^+) - E_{1/2}(ДФА/ДФА^+)]$, где $E_{1/2}(ДФБА/ДФБА^+) = 0,98$ В [12] и $E_{1/2}(ДФА/ДФА^+) = 0,64$ В — равновесные потенциалы окисления ДФБА и ДФА соответственно.)

На основании зависимости квантового выхода продуктов ионной фотодиссоциации комплекса ДФБА·СВг₄ в присутствии акцептора триплетной энергии (1-нафтола и др.) от концентрации этих компонентов сделано заключение [124], что под воздействием света с $\lambda = 365$ нм продукты ионной диссоциации образуются преимущественно в результате передачи триплетной энергии от комплекса на молекулы амина (см. схему на рис. 10) с образованием эксиплекса $\pi-\sigma^*$ -типа (3 ДФБА₁·СВг₄), который диссоциирует на ион-радикалы. Следует ожидать, что вероятность прямой ионной фотодиссоциации самих триплетно-возбужденных комплексов ДФБА·СВг₄ будет возрастать по мере увеличения длины волны возбуждающего света, так как при снижении $I_{\text{БА}}$ (см. выражение (44)) снижается уровень E_1' и, следовательно, убывает вклад локального триплетного возбуждения ДФБА (см. выражения (48) и (49)).

Таким образом, полимерный эффект, заключающийся в замораживании различных конформаций молекул бензиланилина, приводит, во-первых, к батохромному уширению на $\sim 10^3$ см⁻¹ оптического спектра при переходе от жидких сред к полимерным матрицам. В [105] показано, что этим обусловлено распространение в видимую область чувствительности фотоматериалов на основе бензиланилинов. Во-вторых, полимерные матрицы, вероятно, обуславливают изменение механизма образования продуктов ионной фотодиссоциации по мере увеличения длины волны возбуждающего света от преимущественной первичной передачи триплетной энергии (см. рис. 10) в случае высокоэнергетических комплексов к непосредственной диссоциации на ион-радикалы самих низкоэнергетических комплексов.

В работе [77] отмечалось, что в комплексах $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}\cdot\text{СВг}_4$ неоднородное уширение оптического спектра в полимерах отсутствует вследствие высокой симметрии молекул ферроцена. Именно благодаря отсутствию специфических полимерных эффектов в этих комплексах обнаруживается предсказываемая теорией переноса электрона зависимость $h\nu_{\text{et}}^{\text{max}}$ от диэлектрических характеристик среды (см. формулу (46)).

* * *

В заключение следует заметить, что к донорно-акцепторным системам в полимерных матрицах применимы основные представления теории переноса электрона, разработанной для жидких сред.

Однако в отличие от жидкостей, в жестких полимерных матрицах в условиях ограниченного свободного объема могут существовать различные конформации сложных органических молекул, что обуславливает неоднородное распределение таких параметров, как потенциал ионизации или сродство к электрону, энергия внутримолекулярной реорганизации и энергия реорганизации среды при переносе электрона. Величины эффектов зависят от размеров и симметрии донорных и акцепторных молекул, а также от суммарной величины и распределения свободного объема, подвижности полимерных цепей [125, 126]. Названные эффекты могут полностью маскировать процессы, которые сопровождают перенос электрона в жидких средах.

В свою очередь неупорядоченность полимерной матрицы обуславливает пространственную дисперсию диэлектрической проницаемости и, следовательно, энергии реорганизации среды. В полимерной матрице из-за стерических затруднений может реализовываться лишь частичная внутримолекулярная реорганизация при переходе молекулы в форму катион- или анион-радикала. Для полного объяснения имеющихся экспериментальных данных необходима разработка модели, учитывающей одновременно эти факторы, а также вид распределения энергии взаимодействия реагирующих (транспортных) центров со средой, распределение расстояний между соседними центрами и влияние диэлектрических характеристик среды на перенос электронов между центрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
2. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion. V. 69./Eds F. Cardon, W. P. Gomes, W. Dekeyser, N. Y.: Plenum Press, 1981. 422 p.
3. Balzani V., Scandola F.//Photochemical conversion and storage of solar energy./Ed. J. S. Connolly, N. Y.: Acad. Press, 1981. P. 97.
4. Sahyun M. R. V.//Photogr. Sci. and Eng. 1984. V. 28. P. 185.
5. Ванников А. В., Гришина А. Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
6. Rabek J. F.//New trends in the photochemistry of polymers./Eds N. S. Allen, J. F. Rabek. L.: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1985. P. 265.
7. Преобразование солнечной энергии/Под ред. Н. Н. Семенова, А. Е. Шилова. М.: Наука, 1985. 184 с.
8. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа/Под ред. М. Гретцеля. М.: Мир, 1986. 632 с.
9. Праведников А. Н., Котов Б. В., Пибалк Д. В.//Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1987. С. 165.
10. Mikkelsen K. V., Ratner M. A.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 113.
11. Rabek J. F.//Progress in Polym. Sci. 1988. V. 13. P. 83.
12. Ванников А. В., Гришина А. Д.//Успехи химии. 1987. Т. 46. С. 1105.
13. Juris A., Balzani V., Barigelletti F. et al.//Coord. Chem. Rev. 1988. V. 84. P. 85.
14. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. 320 с.
15. Гольдманский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 296 с.
16. Mulliken R. S., Person W. B.//Molecular complexes. N. Y.: Wiley, 1969. 312 p.
17. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.//Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 5. 223 с. (Итоги науки и техники).
18. Hopfield J. J.//Biophys. J. 1977. V. 18. P. 311.
19. Матага Н.//Возбужденные состояния/Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 502.
20. Поляроны/Под ред. Ю. А. Фирсова. М.: Наука, 1975. 423 с.
21. Marcus R. A.//J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966; 979.
22. Герман Э. Д., Кузнецов А. М.//Теория кинетики процессов электронного переноса между комплексными ионами. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 115. (Кинетика и катализ).
23. Ebersson L.//Adv. Phys. Org. Chem. 1982. V. 18. P. 79.
24. Кристаллик Л. И.//Электродные реакции. Механизмы элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.
25. Marcus R. A.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3454.
26. McLendon G.//Account Chem. Res. 1988. V. 21. P. 160.
27. Rips I., Jortner J.//J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 818.
28. Closs G. L., Miller J. R.//Science. 1988. V. 240. P. 440.
29. Засуха В. А., Волков С. В.//Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 1353.
30. Takahashi M., Watanabe I., Ikeda S.//J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1985. V. 37. P. 273.
31. Watanabe I., Maya K., Yabuhara Y., Ikeda S.//Jap. Bull. Chem. Soc. 1986. V. 57. P. 907.
32. Schlesener C. J., Amatore C., Kochi J. K.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3747.
33. Nakayama T., Watanabe I., Ikeda S.//Jap. Bull. Chem. Soc. 1988. V. 61. P. 673.
34. Trasatti S.//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 209. P. 417.
35. Gramm G., Jaenicke W.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1985. V. 81. P. 1035.
36. Nelsen S. F., Blackstock S. C., Kim Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 677.
37. Beitz J. V., Miller J. R.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 4579.
38. Miller J. R., Beitz J. V.//Ibid. 1981. V. 74. P. 6746.
39. Jortner J.//Ibid. 1976. V. 64. P. 4860.
40. Rips I., Jortner J.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 133. P. 411.
41. Sumi H., Marcus R. A.//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4247.
42. McConnell H. M.//Ibid. 1961. V. 35. P. 508.
43. Воеводский В. В., Солодовников С. П., Чибрикин В. М.//Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 1082.
44. Heitele H., Michel-Beyerle M. E., Finckh P., Rettig W.//Tunneling. V. 19./Eds J. Jortner, B. Pullman. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1986. P. 333.
45. Heitele H., Michel-Beyerle M. E., Finckh P.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 134. P. 273.
46. Calcaterra L. T., Closs G. L., Miller J. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 670.
47. Closs G. L., Calcaterra L. T., Green N. J. et al.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3673.
48. Тюрин А. Г., Дубенсков П. И., Журавлева Т. С. и др.//Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 1236.
49. Дубенсков П. И., Журавлева Т. С., Ванников А. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. С. 1211.
50. Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Ванников А. В. и др.//Там же. 1987. Т. 29. С. 2186.
51. Тюрин А. Г., Крюков А. Ю., Журавлева Т. С. и др.//Журн. научн. и прикл. фото- и кинематогр. 1988. Т. 33. С. 418.

52. Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984. 192 с.
53. Hamill W. H., Funabashi K.//Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 5523.
54. Sher H., Montroll E. W.//Ibid. 1975. V. 12. P. 2455.
55. Pollak M.//Phil. Magn. B. 1977. V. 3. P. 1157.
56. Архипов В. И., Руденко А. И., Андриеш А. М. и др. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев: Штиинца, 1983. 175 с.
57. Silver M., Cohen L.//Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 3276.
58. Marshall J. M.//Phil. Magn. B. 1977. V. 36. P. 959.
59. Chekunaev N. J., Berlin Yu. A., Fleurov V. N.//J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 1213.
60. Chekunaev N. J., Fleurov V. N.//Ibid. 1984. V. 17. P. 2917.
61. Pfister G., Griffiths C. H.//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 40. P. 659.
62. Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Ванников А. В. и др.//Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 106.
63. Stolka M., Yanus J. F., Pai D. M.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4707.
64. Schein L. B., Mack J. X.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 149. P. 109.
65. Gill W. D.//Proceedings of the 5-th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, 1973. Garmisch Partenkirchen./Eds J. Stuke, W. Brenig. L.: Taylor and Francis, 1974. P. 901.
66. Schonherr G., Bassler H., Silver H.//Phil. Magn. B. 1981. V. 44. P. 369.
67. Bassler H.//Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 107. P. 9.
68. Bassler H., Schonherr G., Abkowitz M., Pai D.//Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 3105.
69. Grunewald M., Pohlmann B., Movaghar B., Wurtz D.//Phil. Magn. B. 1984. V. 49. P. 341.
70. Movaghar B.//J. Mol. Electronics. 1987. V. 3. P. 183.; 1988. V. 4. P. 79.
71. Pai D. M., Yanus J. F., Stolka M. et al.//Phil. Magn. B. 1983. V. 48. P. 505.
72. Bassler H.//Ibid. 1984. V. 50. P. 347.
73. Gill W. D.//Photoconductivity and Related Phenomena./Eds J. Mort, D. M. Pai. N. Y.: Elsevier, 1976. P. 303.
74. Мотт Н., Дэвис Э.//Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
75. Тюрин А. Г., Крюков А. Ю., Журавлева Т. С., Ванников А. В.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1988. Т. 30. С. 739.
76. Vannikov A. V., Tyurin A. G., Kryukov A. Yu., Zhuravleva T. S.//Mater. Sci. Forum. 1989. V. 42. P. 29.
77. Новиков С. В., Ванников А. В.//Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 192.
78. Hush N. S.//Supramolecular photochemistry./Ed. V. Balzani. Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1987. P. 53.
79. Beens H., Weller A.//Organic molecular photophysics. V. 2./Ed. J. B. Birks. N. Y.: Wiley, 1975. P. 159.
80. Weller A.//The Exciplexes./Eds M. Gordon, W. R. Ware. N. Y.: Acad. Press, 1975. P. 23.
81. Davis K. M. C.//Molecular association. V. 1./Ed. R. Foster. N. Y.: Acad. Press, 1975. P. 151.
82. Kavarnos G. J., Turro N. J.//Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 401.
83. Марсагишвили Т. А., Хоштария Д. Э.//Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 1511.
84. Kjaer A. M., Ulstrup J.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1934.
85. Kjaer A. M., Ulstrup J.//Ibid. 1988. V. 110. P. 3874.
86. Новиков С. В., Петрова А. А., Зверьков В. А., Ванников А. В.//Матер. 7-го Всесоюз. совещ. по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Черноголовка. 1988. С. 114.
87. Brichenstein E. Kh., Ivanov G. K., Kozhushner M. A., Khairutdinov R. E.//Chem. Phys. 1984. V. 91. P. 133.
88. Jortner J.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6676.
89. Brunschwig B. S., Ehrenson S., Sutin N.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4714.
90. Sahyun M. R. V.//J. Photogr. Sci. 1983. V. 31. P. 243.
91. Miller J. R., Peeles J. A., Schmitt M. J., Closs G. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6488.
92. Guarr T., McGuire M., Strauch S., McLendon G.//Ibid. 1983. V. 105. P. 616.
93. Guarr T., McGuire M., McLendon G.//Ibid. 1985. V. 107. P. 5104.
94. Milosavljevic B. H., Thomas J. K.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 114. P. 133.
95. Milosavljevic B. H., Thomas J. K.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1830.
96. Milosavljevic B. H., Thomas J. K.//J. Amer. Soc. 1986. V. 108. P. 2513.
97. Murtagh J., Thomas J. K.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 445.
98. Fischer A. B., Bronstein-Bonte I.//J. Photochem. 1985. V. 30. P. 475.
99. Murtagh J., Thomas J. K.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 139. P. 437.
100. Palazzotto M. C., Sahyun M. R. V.//Progress in basic principles of imaging system./Eds F. Granzer, E. Moisar, Braunschweig: Vieweg, 1987. P. 599—606.
101. Palazzotto M. C., DeVoe R. J.//Polym. Preprints. 1988. V. 29. P. 520.
102. Tachiya M., Mozumder A.//Chem. Phys. Lett. 1974. V. 28. P. 87.
103. Inokuti M., Hirayama F.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1978.
104. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии/Пер. под ред. М. Г. Кузьмина. М.: Мир, 1986. 496 с.
105. Гришина А. Д., Петрова А. А., Тедорадзе М. Г. и др.//Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 499.

106. Камтар В. Е., Нейланд О. Я.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 637.
107. Baumann W., Frohling J.-C., Brittinger C. et al.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1988. В. 92. S. 700.
108. Будыка М. Ф., Лаухина О. Д., Стунжас М. Г. и др.//Матер. VII Всесоюз. Совещ. по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Черноголовка, 1988. С 217.
109. Rettig W., Wermuth G.//J. Photochem. 1985. V. 28. P. 351.
110. Rettig W., Gleiter R.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4676.
111. Al-Hassan K. A., Rettig W.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 126. P. № 273.
112. Hayashi R., Tazuke S.//Ibid. 1987. V. 185. P. 123.
113. Al-Hassan K. A., Azumi T.//Ibid. 1988. V. 145. P. 49.
114. Rettig W.//Appl. Phys. B. 1988. V. 45. P. 145.
115. Akaba R., Tokumaru K., Kabayashi T.//Jap. Bull. Chem. Soc. 1980. V. 53. P. 1993.
116. Akaba R., Tokumaru K., Kabayashi T., Utsunomiya C.//Ibid. 1980. V. 53. P. 2002.
117. Akaba R., Sakuragi H., Tokumaru K.//Ibid. 1985. V. 58. P. 301.
118. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
119. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 225.
120. Гришина А. Д., Илюшин В. А., Ванников А. В.//Химия высоких энергий. 1985. Т. 18. С. 323.
121. Мальцев Е. И., Комиссаров А. Н., Титов С. Г. и др.//Там же. 1987. Т. 21. С. 533.
122. Mal'tsev E. I., Tkachev V. A., Vannikov A. V.//J. Photochem. and Photobiol. A. 1988. V. 43. P. 73.
123. Shiruka H., Takayama Y., Tanaka T., Morita T.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7270.
124. Чернов Г. М., Гришина А. Д., Ванников А. В.//Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 458.
125. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 361.
126. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.

Институт электрохимии им. Фрумкина АН СССР,
Москва