

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Овчарик Яни Миколаївни

**Нові полімерні голографічні ресструючі середовища,  
сенсibilізовані поліметиновими барвниками мероціанінового  
та сквараїнового типу**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
к.х.н., доцент Студзинський С.Л.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І.О.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

Київ-2021

## Зміст

Вступ.....	3
1. Літературний огляд.....	5
1.1. Взаємодія барвника з полімерною матрицею.....	6
1.2. Електронна будова та класифікація барвників.....	7
1.3. Йонні та внутрішньойонні барвники.....	8
1.4. Комплекси з переносом заряду.....	11
1.5. Фоточутливі полімерні композити.....	11
2. Зразки.....	15
2.1. Вимоги до формування дослідних пластин та плівки полімерного композиту для голографічних фототермопластичних середовищ, методика їх створення.....	15
2.2. Методика синтезу кополімеру гліцидилкарбазолу (ГК) та бутилгліцидилового ефіру (БГЕ).....	16
3. Методика експерименту.....	19
3.1. Досліджувані барвники.....	19
3.2. Зняття спектрів поглинання плівок полімерних композитів.....	21
3.3. Визначення інформаційних характеристик ППК.....	22
3.4. Реєстрація та вимірювання фотоструму в ППК сендвіч – структур.....	23
4. Результати експерименту та їх обговорення.....	25
5. Висновки.....	32
6. Список літератури.....	33

## Вступ

Синтез та дослідження фотофізичних властивостей органічних полімерних композитів, що проявляють напівпровідникові властивості – актуальний напрямок створення нових середовищ для реєстрації, збереження та відтворення інформації в якості голограм (фототермопластичні голографічні середовища), керування оптичним випромінюванням, фотоелектричних перетворювачах сонячної енергії, електролюмінісцентних приладах. Даний клас композитних матеріалів визначають як аморфні молекулярні напівпровідники (АМН), які являють собою твердий розчин до складу якого входять компоненти чотирьох типів: 1) молекули з донорними функціональними групами; 2) молекули, що проявляють акцепторні властивості; 3) центри фотогенерації, які власне і ініціюють фотопровідність в композитному матеріалі; 4) індиферентна зв'язуюча полімерна матриця, що являє собою основну складову по масі плівки. Але на сучасному етапі розробок їх кількість зводиться до трьох, двох компонентів, коли наприклад в полімер вводяться донорні (акцепторні) групи. АМН поділяють на три основних групи [1]: 1) центр фотогенерації - міжмолекулярний комплекс з переносом заряду КПЗ (наприклад у плівкоутворюючу основу введено донор, а потім окремо вводять молекули акцептора); 2) сполука з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ); 3) в якості центрів фотогенерації АМН включає молекули барвників.

В даній роботі розглянуто останній тип АПН, де барвник виступає в якості центра фотогенерації. Були досліджені спектральні та фотопровідні властивості плівок на основі кополімеру гліцидилкарбазолу та бутилгліцидилового ефіру з добавками кроконієвого барвника в порівнянні з

плівками аналогічної полімерної матриці з мероціаніновими, скварилієвими та катіонними поліметиновими барвниками.

## Літературний огляд

Типовий органічний барвник – спряжена система простих та подвійних зв'язків, які розміщені між іонізованими атомами, групами атомів. Таку систему зв'язків називають хромофором. Іонізованими групами називають ті, що у своєму складі мають позитивно або негативно заряджений атом. Такі групи називають ауксохромами. Пояснення зміни фотофізичних та фотохімічних властивостей органічних барвників може бути дана на основі граничних резонансних структур [1]. Якщо ці структури еквівалентні по енергії, делокалізація  $\pi$  – електронів у молекулі барвника максимальна. Але з ростом делокалізації електронів понижується енергія збудження молекули барвника, його колір стає більш глибоким та інтенсивнішим. Звідси висновок: колір барвника тим глибше та інтенсивніше, чим більш близькі по еквівалентності його граничні структури [13]. Але звичайно розглядають не всі структури, а лише ті що дають максимальний внесок у загальну електронну будову молекули. Ауксохромні групи спричинюють розподіл заряду в хромофорі. Під час опромінення барвника світлова енергія витрачається на розділення зарядів у хромофорі, тобто ауксохромні групи своїм аналогічним впливом сприяють зниженню енергії збудження молекули барвника. Також треба звернути увагу на те, що в сучасному розумінні барвника мають на увазі і ті речовини, які поглинають і в ІЧ – діапазоні, тобто не тільки в проміжку 400 – 750 нм (поглинання у видимій для людського ока області).

## 1.1. Взаємодія барвника з полімерною матрицею

Зміна положення смуги поглинання або кольору розчину барвника під дією розчинника називається сольватохромією, а зміна положення смуги флуоресценції та кольору випромінення – сольватофлуорохромією. Якщо при зростанні полярності розчинника має місце гіпсохромний зсув – негативна сольватохромія, батохромний – позитивна.

Вплив природи розчинника (середовища) на положення електронних смуг поглинання визначається тим, який із станів більш стабілізується – основний чи збуджений. Якщо взаємодія з середовища з барвником в основному стані більша, то його енергетичний рівень знижується і відповідно  $\Delta E$  між  $S_0$  та  $S_1$  зростає, що приводить до гіпсохромного зсуву смуги поглинання барвника. Коли ж навпаки, взаємодія середовища з барвником у збудженому стані сильніша, то енергія  $S_1$  рівня понижується – батохромний зсув.

Вплив середовища на форму електронних смуг поглинання може бути пов'язане з двома основними механізмами сольватації:

1. Однорідний – при сольватації відбувається зміна розподілу заряду в хромофорі, що спричинює зміну ступеня вібронних взаємодій.
2. Неоднорідний – сольватація приводить до утворення специфічно сольватованих форм барвника, кожна з яких має власне поглинання і перекривання їх ліній дає загальну картину спектру.

При збудженні барвника змінюється поляризуємість зв'язків та розподіл заряду в хромофорі. Сольватна оболонка в процесі поглинання не встигає перебудовуватися у відповідності з новим електронним розподілом, тому якщо час існування збудженого стану менше за час перебудови

сольватів, які були сформовані за рахунок специфічних електростатичних взаємодій, відбувається їх руйнування. На спектри флуоресценції це не впливає: 1. Вона малочутлива до нуклеофільності або електрофільності середовища. 2. Якщо навіть сольвати встигають перебудовуватися, то ослаблення впливу середовища йде по іншій причині, яка викликана тим, що у випроміненні беруть участь тільки ті сольвати збудженого стану, які мають найнижчу енергію. Це викликано можливістю міграції від “синіх” до “червоних” сольватів, внаслідок чого випромінюють останні. Дисперсійні взаємодії у збудженому стані підсилюються, за рахунок більш легкої поляризації зв'язків.

## **1.2. Електронна будова та класифікація барвників.**

За особливостями електронної будови органічні сполуки зі спряженими зв'язками аоділяються на три основних групи ідеальних станів:

1. Ароматичний стан – вирівняність всіх  $\pi$  – зв'язків, а повні порядки зв'язків наближаються до полуторних. Атоми мають однакову  $\pi$  - електронну густину рівну одиниці ( $\pi$  – заряди також однакові і дорівнюють нулю). При електронному переході з основного стану у збуджений синглетний  $\pi$  – заряди не змінюються. При збудженні відбувається лише зміна довжин зв'язків, як наслідок підсилення вібронних взаємодій, що обумовлюють уширення смуг поглинання та їх чітко виражену коливальну структуру. Саме тому ароматичні структури майже не чутливі до змін полярності середовища.

2. Полієновий стан – вирівняність  $\pi$  – електронних густин та зарядів на хромофорі. Аналогічно ароматичному стану їх значення відповідно дорівнюють 1 та 0 в  $S_0, S_1$ , тому вони малочутливі до полярності середовища.

Але на відміну від ароматичних сполук у полієнів має місце сильна альтернація порядків подвійних та простих зв'язків, тому вони характеризуються низькою енергією резонансу та поглинають світло в більш короткохвильовому діапазоні. Електронний  $S_0 - S_1$  перехід супроводжується зміною  $\pi$  – порядків зв'язків: подвійні наближаються до простих, а прості до подвійних.

3. Поліметиновий стан – вирівняність зв'язків в хромофорі та наближення їх до полуторних. Але у ідеального поліметинового стану вирівняність зв'язків зберігається і в збудженому стані. Вони стають тільки довше і діапазон їх зміни значно менше в порівнянні з ароматичним станом, тому вібронні взаємодії слабші. Сильно виражена альтернація  $\pi$  – електронної густини, відповідно позитивних та негативних зарядів на хромофорі. Тому значно зростає поляризуємість зв'язків. Максимальна зміна  $\pi$  – електронної густини при  $S_0 - S_1$  переході, що приводить навіть до зміни знака заряду при збудженні. Послаблені вібронні взаємодії та поглинання в довгохвильовому діапазоні приводить до згладжування коливальної структури у спектрі та високої чутливості до зміни полярності середовища.

### **1.3. Йонні та внутрішньойонні барвники**

Йонні барвники являють собою органічні солі - катіонні, аніонні та катіон – аніонні. Йонні барвники характеризуються заповненістю всіх зв'язуючих молекулярних орбіталей. На кожній знаходиться по два електрони. У аніонних барвників на одну ВЗМО більше і вона має більш високу енергію, ніж у катіонних барвників такої ж структури. Відповідно НВМО у них теж піднята в порівнянні з аналогічною орбіталлю в останніх.

Звідси випливає, що у катіонних барвників потенціал іонізації вище, а спорідненість до електрону менше, ніж у відповідних аніонних. При оптичному  $S_0 - S_1$  переході електрон з ВЗМО переходить на НВМО у обох типів йонних барвників. Наявність неспарених електронів в утвореному  $S_1$  стані робить його більш реакційноздатним. Тому у збудженому стані ці барвники здатні брати участь в реакціях з переносом електрону. Віддача електрону. Що відбувається з ВЗМО, приведе до утворення дикатіон радикалу. Приймається електрон на НВМО. При цьому катіон перетворюється на нейтральний радикал, а аніон – на дианіон радикал. У всіх типів радикалів у спектрі поглинання повинно спостерігатися дві смуги. Одна має відповідати переходу між ВЗМО та НВМО, а інша – переходу між двома сусідніми ВЗМО або НВМО. Зміна електронної асиметрії барвників сильно відображається на їх фотофізичних та фотохімічних властивостях. Це в першу чергу проявляється на тому, що середнє арифметичне з максимумів поглинання симетричних не співпадає з максимумом поглинання відповідного асиметричного і зсув у короткохвильову область:

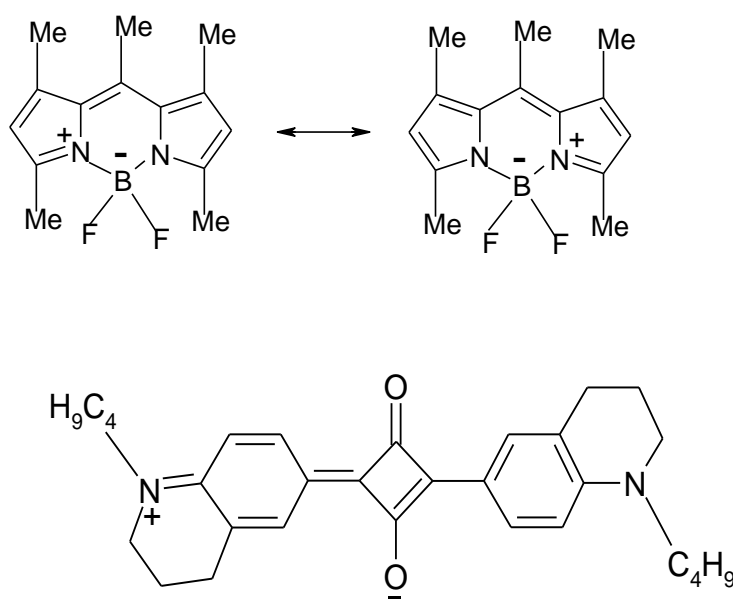
$$D = (\lambda_{1s} + \lambda_{2s}) / 2 - \lambda_{ns}$$

девіація, є мірою електронної асиметрії барвника. Вона тим вища, чим сильніше відрізняються по електронодонорності кінцеві групи.

Внутрішньойонні барвники представляють собою сполуки в яких органічний катіон чи аніон зв'язані між собою системою спряжених зв'язків. Наявність повних протилежних зарядів і можливість їх локалізації в різних частинах молекули обумовлює виникнення в них постійного дипольного моменту, тоді

як в іонних можна говорити тільки про диполі окремих зв'язків. При електронному збудженні внутрішньойонних барвників, внаслідок перерозподілу електронної густини, дипольний момент, в залежності від їх будови, може як різко зростати, так і різко зменшуватися. За даною ознакою внутрішньойонні барвники можна розділити на дві групи: бетаїнові та нейтральні.

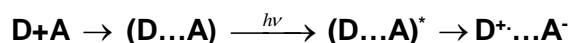
Бетаїновими барвниками називають органічні сполуки, які мають біполярну будову, як в основному так і у збудженому стані. Як приклади таких сполук – скварилієві, борфторидні комплекси пірометенових барвників:



Нейтральні – один із станів (основний чи збуджений) може бути представлений нейтральною граничною структурою, а альтернативне – біполярною. Прикладом таких барвників можуть бути мероціаніни та металокомплекси [1].

#### 1.4. Комплекси з переносом заряду

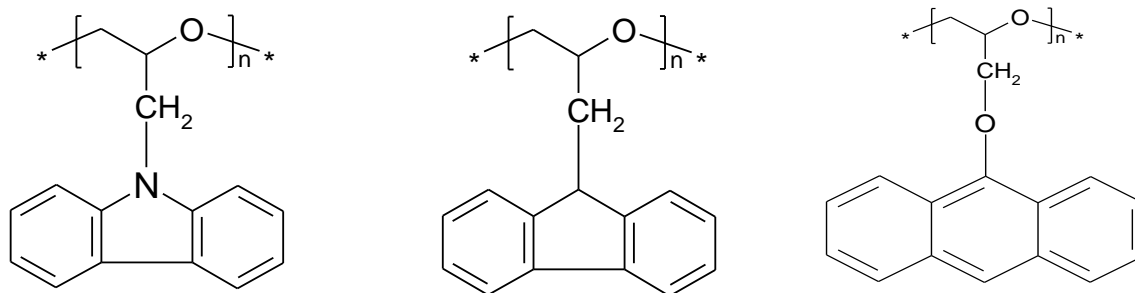
Широко розповсюдженими є  $\pi$  – комплекси з переносом заряду (КПЗ) на основі органічних молекул, одна з яких є донором, а інша акцептором. При змішуванні може утворюватися комплекс, при поглинанні світла яким відбувається перехід з ВЗМО донора на НВМО акцептора. Це призводить до утворення нової смуги поглинання, що називають смугою переносу заряду і відповідно на донорі виникає позитивний, а на акцепторі негативний заряд:



Відомі також випадки, коли між молекулами D та A в основному стані не виникає навіть слабкого зв'язку. Але при збудженні або A, або D можливе утворення  $D^*...A$  чи  $D...A^*$ . В подібних комплексах можливий перехід електрона з утворенням іонізованих станів:  $D^-...A^+$  та  $D^+...A^-$ . Комплекс збудженої молекули з незбудженою називається ексиплексом, якщо подібні комплекси утворюються між однаковими молекулами, то їх називають ексимерами.

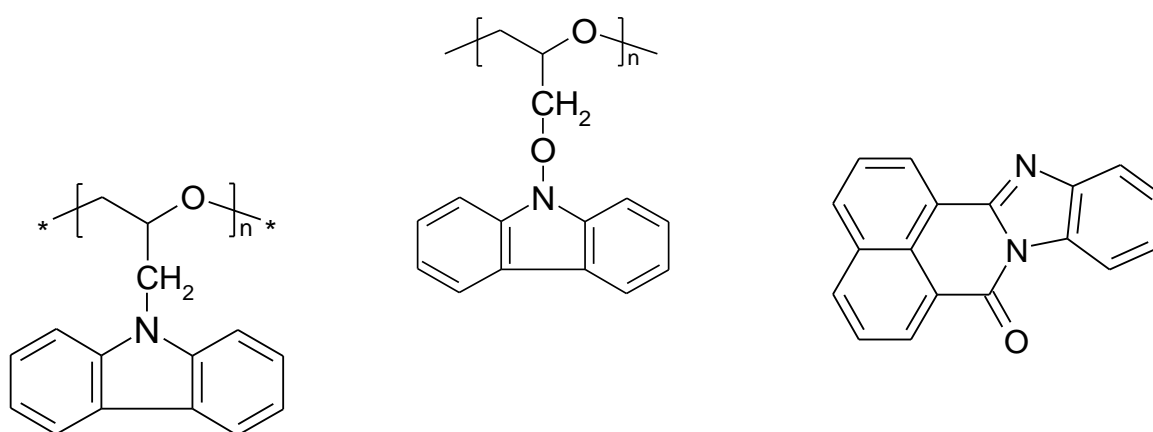
#### 1.5. Фоточутливі полімерні композити.

Були створені голографічні реєструючі середовища на основі карбазоліл-, флуореніл-, нафтіл- та антраценіл- вмісних олігомерів та кополімерів, де в якості сенсibilізатора використано внутрішньойонний органічний барвник SQ ( $\lambda = 650-660$  нм):



Встановлено, що фотопровідність плівок та світлочутливих реєструючих середовищ більше у випадку кополімерів з різними донорними фрагментами. Зроблено висновок, що в плівках кополімерів з різними донорними фрагментами в кінцевих групах зменшується ймовірність утворення ексимерів, які являються центрами захоплення фотогенерованих носіїв заряду, тому зростає фотопровідність плівки [2].

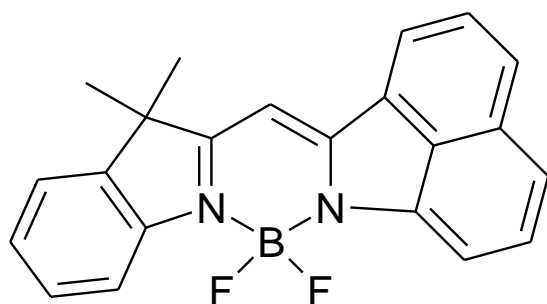
Досліджено електропровідність та фотопровідність зразків сандвіч – структури з плівками полі – N – епоксипропілкарбазола (PEPK) та 3,6 – Br – полі – N – епоксипропілкарбазола, що вміщують 33 мас. % барвника 1,8 – нафтоїлен – 1',2' – бензімідазола. В зразках з плівками на основі 3,6 – ди – Br – PEPK спостерігається висока електропровідність та менша фоточутливість:



В досліджуваних плівках композитів містяться карбазольні фрагменти, які мають донорні властивості і відповідають за транспорт позитивних носіїв зарядів. Саме молекули цього барвника відповідальні за транспорт

негативних носіїв заряду, які з'являються в об'ємі плівок або в результаті фотогенерації із збуджених молекул барвника, або в результаті термопольової інжекції з електродів. При поглинанні кванта світла молекула барвника переходить у збуджений стан і валентний електрон з карбазольного ядра може перейти на наполовину заповнену ВЗМО барвника. При великій концентрації барвника відстані між його молекулами в плівці достатні для переносу електронів між ними та електрон з НСМО однієї молекули може перейти на таку ж орбіталь іншої, такої ж молекули [5].

Досліджено електролюмінісценцію зразків сендвіч структури з випромінюючим шаром на основі плівок полі – N – пропілкарбазола, в якому містився борфторидний комплекс:



Реалізовано електролюмінісценцію на контактах з Al та In, які були технологічними, через традиційні Mg – Ag електроди. Встановлено, що електролюмінісценція визначається об'ємною рекомбінацією носіїв заряду, а центрами рекомбінації являються молекули барвника. Її ефективність максимальна при 50 мас. % барвника при субмікронній товщині плівки. Затухання інтенсивності електролюмінісценції з ростом товщини полімерної плівки пов'язане з накопиченням об'ємного просторового заряду за короткий час після прикладання електричного поля [4].

Для пояснення аномальних температурних залежностей фотопровідності плівок в області поглинання барвника досліджено вплив концентрації барвника, температури та зовнішнього електричного поля на звільнення захоплених зарядів із пасток, що з'явилися в плівках після введення барвника. Зростання концентрації барвника провидить до посилення його агрегації, збільшенню фотогенерації триплетних електронно – дірочних пар, звуженню просторового розподілу пасток для дірок барвника. Захоплені заряди дірок в таких пастках зв'язані кулонівською взаємодією з негативно зарядженими фрагментами молекули. Пастки термоактивно руйнуються [14].

## 2. Зразки

### 2.1. Вимоги до формування дослідних пластин та плівки полімерного композиту для голографічних фототермопластичних середовищ, методика їх створення.

Для реєстрації голограм використовується голографічне реєструюче середовище (ГРС) на базі полімерної плівки з фотонапівпровідниковими та термопластичними властивостями. ГРС представляє з себе скляну пластинку, на одну з сторін якої нанесено прозорий електропровідний шар ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ ) і на цей самий шар нанесено тонку (товщина  $\sim 1\mu\text{м}$ ) полімерну плівку. Геометричні розміри самої пластинки складають  $15 \times 10 \times 3$  мм, в якості твердої основи використовується пластина виготовлена із оптичного скла. Основні вимоги до цих пластин: 1) електричний опір шару  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$  має бути 18-22 Ом; 2) відсутність неоднорідностей електричного опору в об'ємі  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ . Відсутність неоднорідностей електричного опору можна перевірити візуально по рівномірності утворення “морозної” деформації на поверхні полімерної плівки нанесеної на шар  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$  пластини яку досліджуємо. І в місцях електричних неоднорідностей буде збільшуватися або зменшуватися світлорозсіювання. Для приготування ГРС на поверхню скляних пластин, там де нанесено  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ , вздовж розміру 15 мм наноситься шар золота, срібла, міді. Метал може бути нанесеним на пластинку способом термічного або магнетронного напилення у вакуумній камері. Спосіб нанесення може бути і простим – нанесення електропровідної (срібної) пасти. Електричний опір вздовж цього шару має бути не більше 1-2 Ом., ширина складає 2,5 мм, тобто робоча поверхня ГРС складає  $10 \times 10$  мм. Для приготування ГРС роблять розчин полімеру з органічним барвником. Розчини готуються на основі ТГФ з компонентами в складі 98 мас.% GСBE та 2 мас.% барвника. Готовий розчин наноситься на поверхню пластини зі

сторони з шаром  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ . Нанесення розчину проводять за допомогою поливальної машини, яка забезпечує рівномірність розподілу розчину на поверхні пластини. Кількість і густина розчину має бути такою, щоб після видалення розчинника на поверхні залишилась плівка товщиною  $\sim 1 \mu\text{м}$ . Після попереднього висушування поміщають зразок у термошкаф на 4 год. при  $+80^\circ\text{C}$ , далі дістають і уже при кімнатній температурі за допомогою ватного тампона, змоченого в чистому ацетоні, видаляють полімерну плівку вздовж електричних контактів. Потім на інтерференційному мікроскопі вимірюють товщину полімерної плівки. Зразки виготовляли або у вигляді структур з вільною поверхнею (кварцева підложка -  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$  – плівка полімерного композиту ППК), або у вигляді сандвіч-структур (скляна підложка -  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$  – плівка ППК – Ag).

## **2.2. Методика синтезу кополімеру гліцидилкарбазолу (ГК) та бутилгліцидилового ефіру (БГЕ)**

0,5 моль карбазола розчиняють в 15-кратному надлишку епіхлоргідрину (750 г  $\sim$  624 мл). В реакційну суміш невеликими порціями при перемішуванні додають 3 г триетилбензиламонія хлориду, 0,7 моль порошкоподібного сухого КОН та 5 г сухого поташу. Реакція екзотермічна і на початку реакційну суміш потрібно охолоджувати. Далі суміш поступово нагрівають і витримують при перемішуванні на протязі 6-8 годин. Після закінчення реакції суміш охолоджують до кімнатної температури та розбавляють 800 мл води. Органічний шар відділяють і промивають водою до повного зникнення луку. Контролюють процес за допомогою лакмусового папірця. Потім органічний шар висушують над  $\text{CaCl}_2$  та відганяють на водоструменевому насосі ЕХГ, залишок випарюють. Продукти реакції відмивають етиловим спиртом на фільтрі, далі перекристалізують зі спирту.

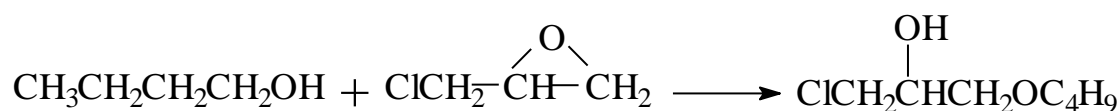
карбазол	111,5 г
ЕХГ	624 мл
ЕБА	3 г
КОН	39,2 г
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5 г

ГК – білий порошок, розчинний в толуолі, бензені, діоксані, хлороформі, ацетоні.

Вміст основної речовини за титруванням епоксидного циклу 98,9%.

Вихід мономера: 95%, Т.пл. = 107 – 108°C.

Далі проводять синтез бутилгліцидилового ефіру (БГЕ), який проводять в дві стадії. На першій стадії проводять синтез 1 – хлор -3- бутилокси – 2 – пропанола – ефір хлогідрин (ЕХ).



До 2-х горлого реактора (0,5 л), оснащеного мішалкою, зворотнім холодильником, термометром та кипілкою загрузають 320 мл (3,5 моль) н-бутанола, 81 мл (1,02 моль) ЕХГ та 7 мл (5 моль) ЕТБ. Витримують при 100°C на протязі 20 годин. Далі відганяють залишок спирту на водоструменевому насосі, після чого реакційну масу переганяють в вакуумі, збираючи фракцію з T<sub>кип.</sub> = 78-82°C / 2мм. рт. ст.

1 – хлор – 3 – бутокси – 2 – проанпол – масляниста рідина без кольору, розчинна у спирті, ацетоні, нерозчинна у воді.

Далі в 3 – х горлий реактор (1 л), оснащений мішалкою, зворотнім холодильником та крапельною воронкою вміщують 38 г (0,67 моль) КОН та 100 мл сухого ефіру. При перемішуванні з воронки на протязі 1 години добавляють 100 г (0,58 моль) 1 – хлор – 3 – бутилокси – 2 – пропанола. Потім реакційну суміш перемішують 3 години, фільтрують, видаляють ефір, а залишок переганяють в вакуумі, збирають фракцію з T<sub>кип.</sub> = 54-56°C / 7 мм.

рт. ст. Вихід: 70 г (75%) в розрахунку на 1 – хлор – 3 – бутилокси – 2 – пропанол.

Бутилгліцидиловий ефір – прозора рідина без кольору, розчинна в спирті, ацетоні. Бензолі, нерозчинна у воді.

На останньому етапі проводять кополімеризацію гліцидилкарбазола (ГК) та бутилгліцидилового ефіра (БГЕ).

В 3 – х горлий реактор, оснащений мішалкою, термометром, зворотнім холодильником загрузають БГЕ (10 моль % по відношенню до ГК). БГЕ зважуємо в бюксі та змиваємо в реактор ксилолом. Добавляють ГК, розтертий луг (20 моль % по відношенню до ГК та БГЕ).

Реакційну суміш витримують при 140°C протягом 10 годин.

ГК		20 грамм
БГЭ	10 моль%	1,2 г
КОН	20 моль%	1,1 г
КСИЛОЛ		20 мл

Реакційну суміш нейтралізують еквімолярною кількістю оцтової кислоти (1,2 мл). Реакційну суміш відфільтровують від утвореного осаду через скляний фільтр відразу в спирт (в колбу Бюнзена). Речовина висаджується у вигляді білої смоли, при необхідності осадити сіллю. Дістають речовину з колби і багаторазово розтирають її в спирті до порошкоподібного стану (до повного висихання), далі досушують кополімер у сушильному шкафу.

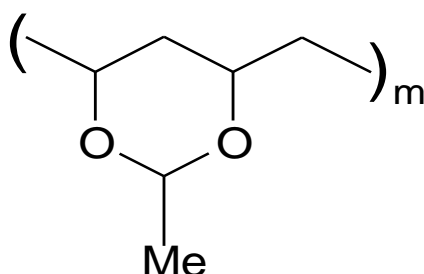
Перекристалізують речовину зі спирту, фільтруючи через скляний фільтр.

Вихід: 15 г (72%),  $T_{\text{розм.}} = 60 - 70^{\circ}\text{C}$ .

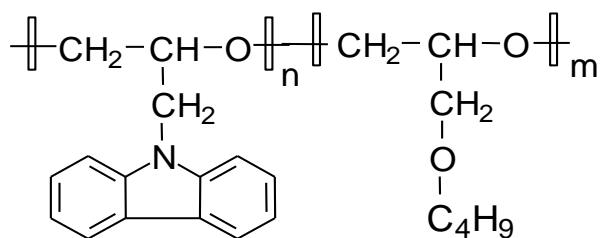
### 3. Методика експерименту.

#### 3.1. Досліджувані барвники.

Для приготування плівок ППК використовували електронейтральний полімер полівінілетилаль (PVE) та кополімер гліцидилкарбазола з 10М бутилгліцидилового ефіру (GCBE), який характеризується температурою еластичного стану + 68-72 °С, дірочним типом електро- та фотопровідності, гарними пластичними властивостями:

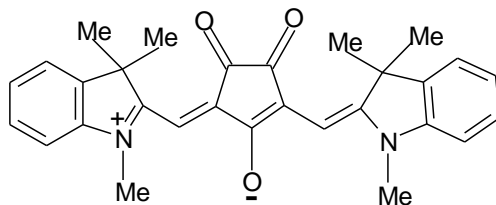


PVE

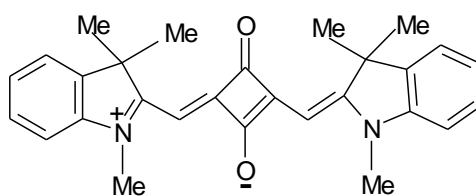


GCBE

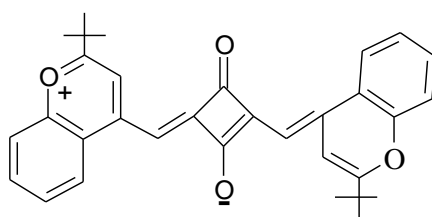
У якості сенсibiliзуючих включень досліджували кроконієвий (CR), скварилієві (SQ1, SQ2), мероціаніновий (MC) та катіонний поліметиновий (НІТС) барвники:



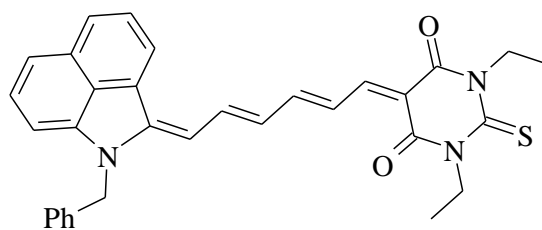
CR



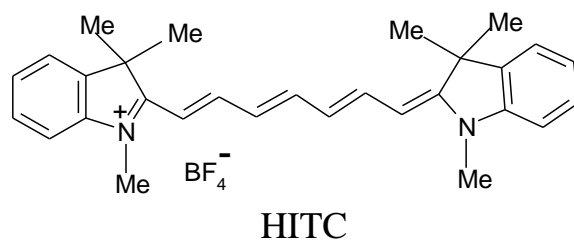
SQ1



SQ2



MC

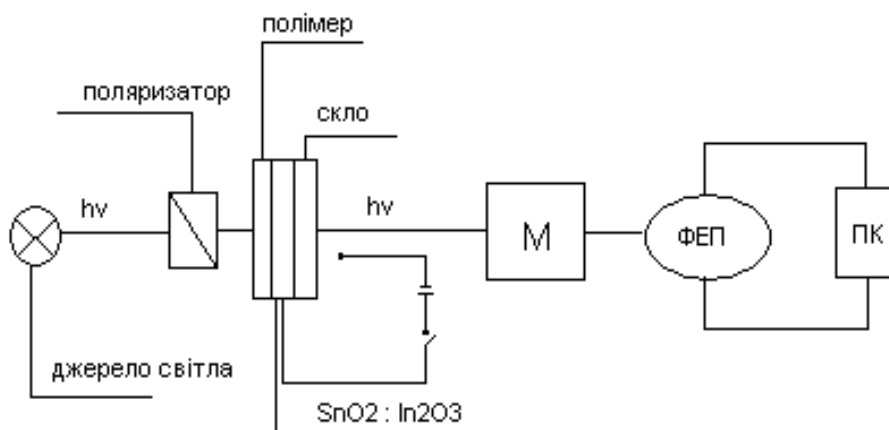


Важливим моментом у виборі цих барвників є той факт, що сполуки CR, SQ1 та SQ2 поглинають світло в практично одній і тій же області спектру (мал. 1). Цей факт дозволяє об'єктивно порівнювати вплив йонного характеру барвників на досліджувані фотофізичні властивості ППК. Сполуки CR, SQ1 та SQ2 належать до бетаїнового типу барвників, для яких характерна біполярна будова як в основному, так і у збудженому стані. Нейтральний мероціанін MC має позитивну сольватохромію, що каже про наближення його стану до нейтрального полієну. Поліметиновий барвник HITC – катіонний в обох станах. Сполуки CR, SQ1, SQ2, MC належать до класу внутрішньоіонних барвників, а HITC – йонних.

### 3.2. Зняття спектрів поглинання плівок полімерних композитів.

У зразках із вільною поверхнею ППК за допомогою спектрально-обчислювального комплексу КСВП-23 вимірювали коефіцієнт поглинання ( $\kappa$ ) плівок та його зміну в зовнішньому електричному полі. Для цього спочатку при вибраній довжині хвилі ( $\lambda$ ) визначали  $\kappa$  без прикладання електричного поля. Далі в ППК створювали електричне поле, реєстрували зміну  $\kappa$  в часі до його нового квазістаціонарного значення визначали коефіцієнт поглинання ( $\kappa_E$ ) у зовнішньому електричному полі. Далі розраховували величину коефіцієнта поглинання  $\delta\kappa_E = (\kappa_E - \kappa) / \kappa$  під дією цього поля. Електричне поле в ППК створювали при її зарядці в коронному розряді за допомогою спеціального електронного пристрою [7,8]. Напруженість ( $E$ ) електричного поля в ППК була  $\sim 10^8$  В/м, її визначали виходячи з величини

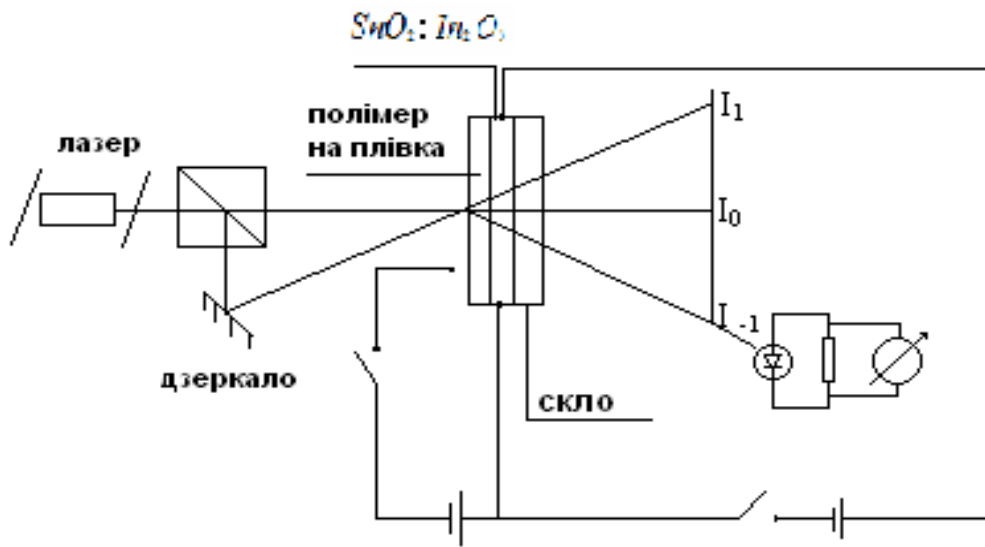
потенціалу вільної поверхні плівки відносно потенціалу електропровідного шару  $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ . Значення  $\kappa$  та  $\delta\kappa_E$  визначали для довжин хвиль світла у діапазоні 400-1000 нм, в якому знаходяться довгохвильові смуги поглинання барвників та відсутнє поглинання PVE, GCBE. Вимірювання проводили як для поляризованого світла, так і для лінійно поляризованого. В останньому випадку на шляху променя світла, що пройшов крізь поляризатор та досліджуваний зразок, перед входною щілиною монохроматора вміщували ще один поляризатор зі змінним напрямом поляризації.



### 3.3. Визначення інформаційних характеристик ППК.

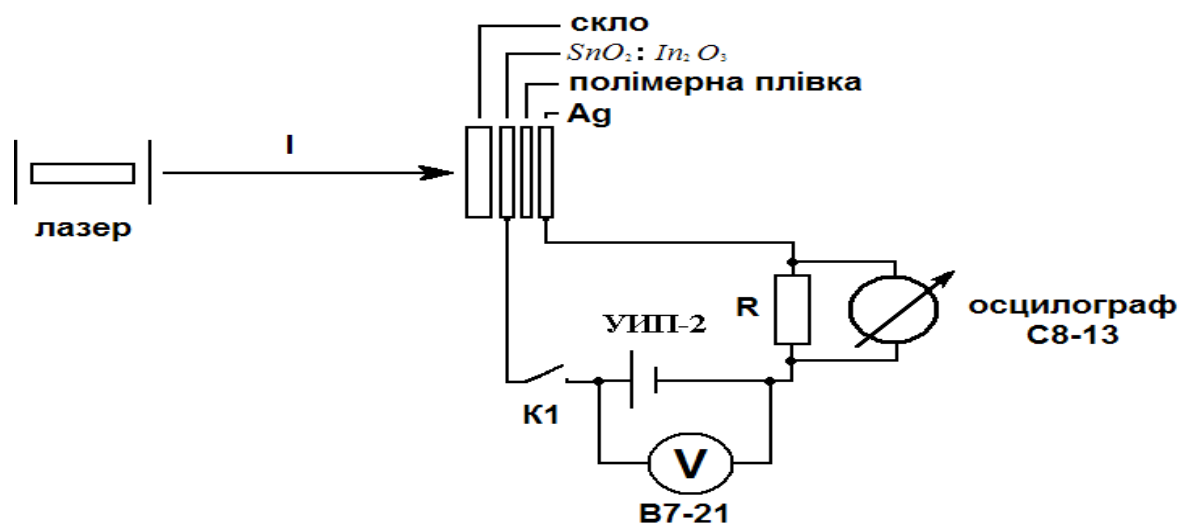
Для визначення інформаційних характеристик голографічних реєструючих середовищ ППК наносили на скляні підложки, вкриті прозорим провідним шаром  $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$  з опром 20 Ом та двома срібними контактами [2]. Робоча поверхня реєструючого середовища  $40 \times 40 \text{ мм}^2$ , товщина ППК 1.1 мкм. В якості когерентного джерела світла використовували напівпровідниковий лазер з  $\lambda = 780 \text{ нм}$ . Контрольованим параметром була величина максимальної дифракційної ефективності ( $\eta$ ) голограми плоского хвильового фронту, що визначалася в -1 порядку

дифракції. Для визначення максимально можливого значення  $\eta$  проявку голограми проводили від початкової температури  $T = 293$  К до температури вище температури стирання голограми та повного відновлення геометричного рельєфу поверхні ППК.



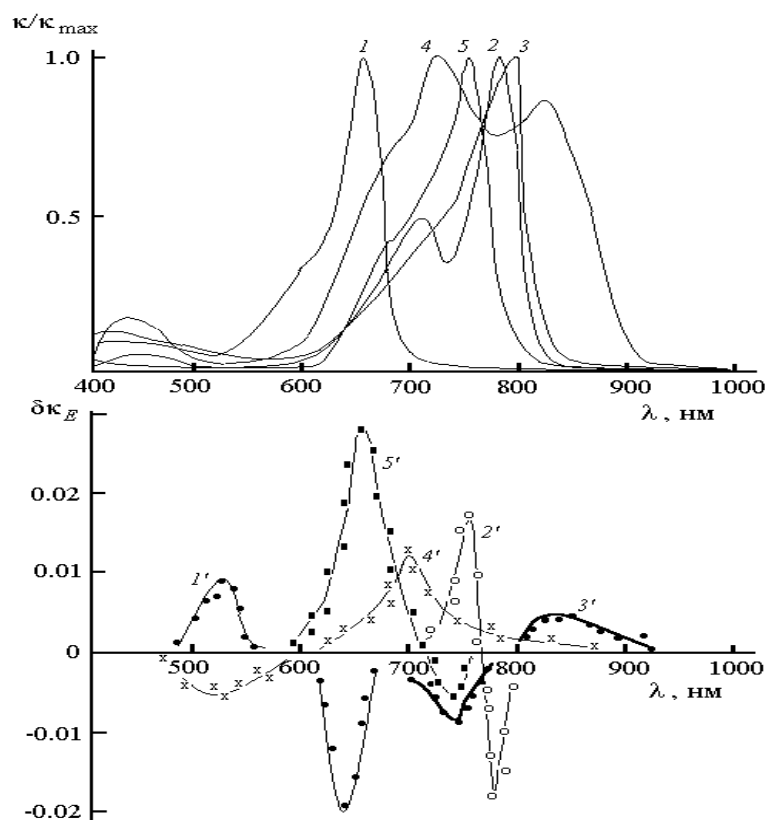
### 3.4. Реєстрація та вимірювання фотоструму в ППК сендвіч – структур.

У зразках сендвіч-структур у режимі фотоопору вимірювали густину фотоструму ( $j_{\text{ph}}$ ) під час опромінення зразка світлом зі сторони електроду  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ . Величину  $E$  змінювали в межах  $(5-20) \times 10^7$  В/м.

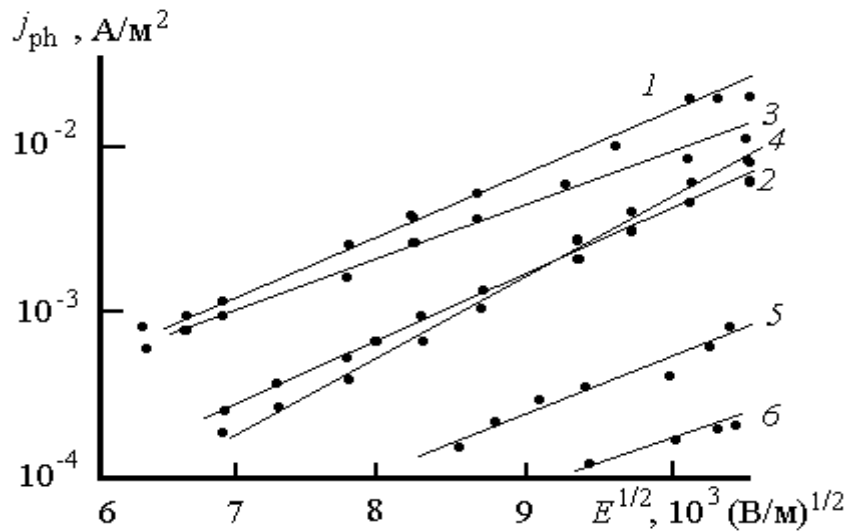


#### 4. Результати експериментів та обговорення

На мал.1 показані графіки залежностей  $\kappa$  та  $\delta\kappa_E$  від  $\lambda$  для ППК на основі GCBE. У зразках з ППК на основі PVE для максимумів графіків залежностей  $\kappa(\lambda)$  та  $\delta\kappa_E(\lambda)$  має місце гіпсохромний зсув на 10-20 нм у порівнянні з такими ж на плівках в GCBE. Це пов'язано з меншим показником заломлення першого полімеру, ніж останнього. У ППК на основі GCBE та PVE при включенні  $E$  спостерігається зростання  $\kappa$  в короткохвильовій області спектру поглинання SQ1, SQ2, НІТС та його зменшення у довгохвильовій області спектру поглинання цих барвників. Для аналогічних ППК з CR та MC має місце протилежний ефект: зменшення  $\kappa$  у короткохвильовій області спектру поглинання та його зростання у довгохвильовій області. Величина  $\delta\kappa_E$  не залежить від поляризації світла.



Мал. 1. Спектри поглинання (1-5) та їх зміна у зовнішньому електричному полі (1'-5') плівок GCBE з 1 мас. % SQ1 (1, 1'), SQ2 (2, 2'), CR (3, 3'), MC (4, 4'), НІТС (5, 5').

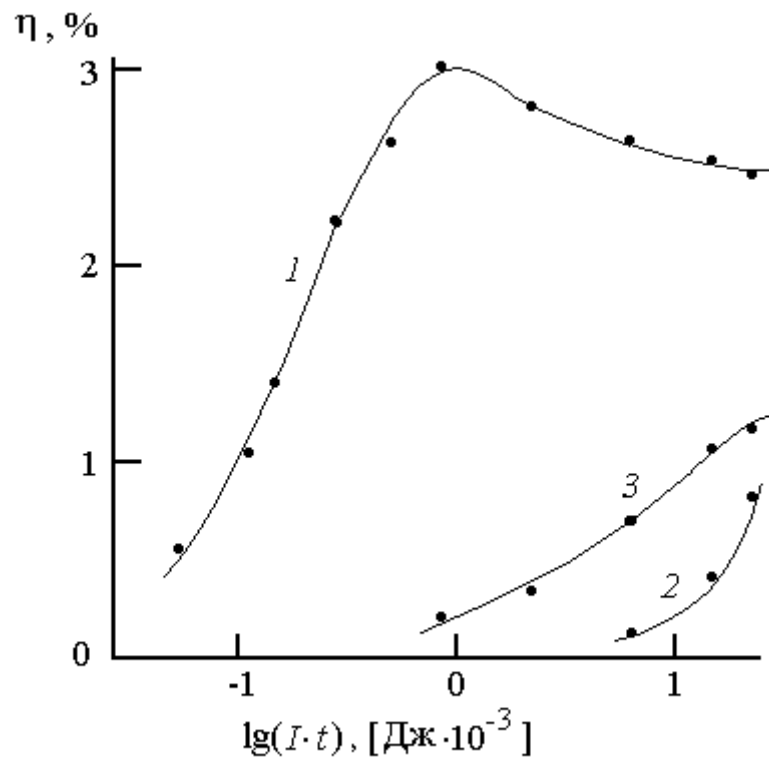


Мал. 2. Графіки залежності  $j_{ph}$  від  $E^{1/2}$  в зразках сендвіч-структури з плівками GCBE, в яких 1 мас. % SQ1 (1), SQ2 (2), CR (3, 5), MC (4), НІТС (6) для інтенсивності світла  $20 \text{ Вт/м}^2$  при  $\lambda = 633 \text{ нм}$  (1, 5) и  $\lambda = 780 \text{ нм}$  (2-4, 6),  $T = 293 \text{ К}$ .

У зразках сендвіч-структур з ППК на основі PVE фотострум не виявлено. У зразках з ППК на основі GCBE після включення світла спостерігається зростання струму провідності. Початкова зона кінетики фотоструму характеризується швидкою складовою, та за час  $t \sim 0.5 \text{ с}$  відбувається зростання струму до максимального значення. Далі на протязі декількох секунд відбувається зменшення величини фотоструму до квазістаціонарного значення  $j_{ph}$ . Різниця між максимальним значенням фотоструму та  $j_{ph}$  зростає в декілька разів в ряді ППК від MC, НІТС, SQ1, SQ2, CR. Останнє показує про зростання впливу рівнів захвату (пасток) для нерівноважних носіїв заряду при заміні нейтральних барвників на йонні та внутрішньойонні барвники. Залежність  $j_{ph}(E)$  (мал. 2) можна показати аналітичним виразом  $j_{ph}(E) \sim \exp(-(W_{0ph} - \beta E^{1/2}))(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B$ , за допомогою якого можна описують процес фотогенерації носіїв заряду карбазолілвмісних

ППК [1]. Де  $W_{\text{орн}}$  – енергія активації фотогенерації, яка рівна енергії кулонівської взаємодії між діркою та електроном у фотогенерованій електронно-дірочній парі (ЕДП),  $k_B$  – постійна Больцмана,  $T_0 = 480\text{-}520\text{ К}$  – характеристична температура. По результатам експериментів на мал. 2 розраховане значення коефіцієнта  $\beta$  складає  $(4.4 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ эВ(В/м)}^{-1/2}$  і воно близьке до теоретичного значення константи Пула-Френкеля [9].

У голографічних середовищах, приготованих по вище описаній методиці, з ППК на основі PVE не вдалося зареєструвати запис голограм. В аналогічних середовищах на основі GCBE із включеннями SQ1 не вдалося зареєструвати запис голограми для  $\lambda_{\square} = 780\text{ нм}$ , що пов'язано з низьким значенням  $k$ . У реєструючих середовищах з НІТС також не вдається отримати запис голограми, до того ж в процесі проявки голограми з використанням цих ППК не спостерігається “морозна” деформація ППК. Останнє узгоджується з раніше встановленим фактом про складність запису голограми фототермопластичним способом у ППК з іонними барвниками через зростання йонної провідності ППК при зростанні температури до моменту деформації ППК. При використанні ППК на основі GCBE з барвниками CR, MC, SQ2 зареєстровані голограми плоского хвильового фронту для  $\lambda_{\square} = 780\text{ нм}$  та голографічна чутливість реєструючих середовищ зростає для вказаного ряду барвників (мал.3):



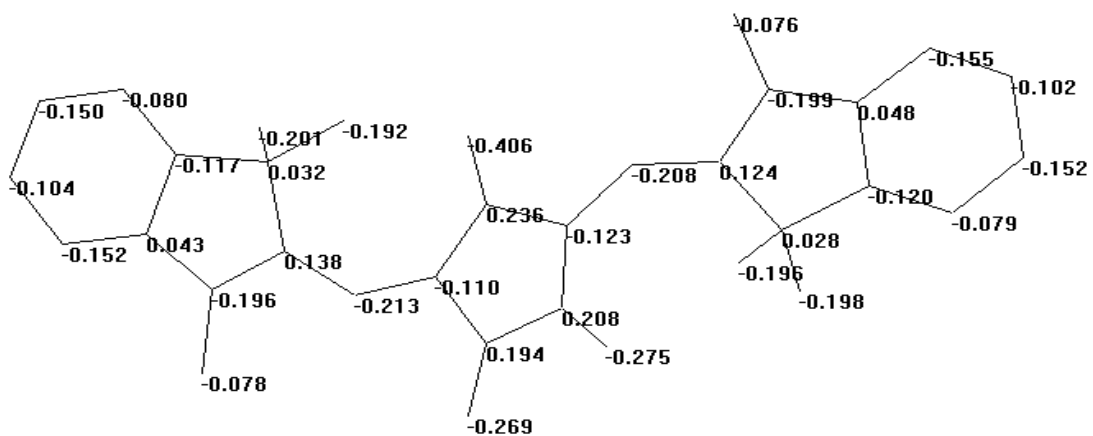
Мал. 3. Графіки залежності  $\eta$  від експозиції ( $I \cdot t$ ), вимірної при запису голограм плоского хвильового фронту з просторовою частотою  $500 \text{ мм}^{-1}$  в реєструючих середовищах на основі GCBE з 1 мас. % SQ2 (1), CR (2), MC (3).

Для пояснення експериментальних результатів розглянемо особливості будови молекул барвників. Було проведено квантово-хімічні розрахунки електронної будови молекул барвників для вакууму методом AM1 зі стандартним переліком параметрів [10]. Заздалегідь була виконана оптимізація геометрії молекул із використанням обмеженого методу Хартрі-Фока та алгоритму Полак-Ріб'єра з точністю  $0.001 \text{ ккал}/(\text{Å} \cdot \text{моль})$ . З даних квантово-хімічних розрахунків виходить, що барвник CR має набагато більший дипольний момент як в основному ( $\mu = 3.91 \text{ D}$ ), так і у збудженому стані ( $\mu^* = 4.55 \text{ D}$ ), аніж його структурний аналог SQ1 ( $\mu = 0.006 \text{ D}$ ;  $\mu^* = 0.006 \text{ D}$ ), а також поглинаючий в одному з ним спектральному діапазоні – SQ1 ( $\mu = 0.003 \text{ D}$ ;  $\mu^* = 0.002 \text{ D}$ ). Велика біполярність кроконіна, аніж

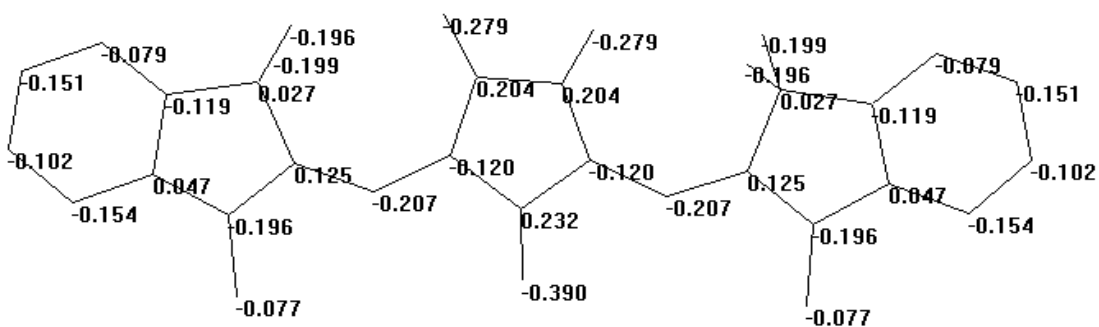
сквараїнів досягається за рахунок додаткового атома кисню в хромофорі CR. Результатом цього є більш висока локалізація позитивного заряду на кінцевих групах збуджених молекул CR, а відповідно і їх більша здатність до захоплення електрона з карбазольних ядер GCBE, у порівнянні з збудженими молекулами SQ1 та SQ2.

Зменшення  $\kappa$  у короткохвильовій області спектру поглинання і його зростання в довгохвильовій, при накладанні  $E$  у CR та MC (мал.1) згідно встановленим раніше особливостям [8], вказує на те, що електронний заряд в його молекулах, на відміну від SQ1, SQ2 та НІТС, розосереджений асиметрично. Це логічний для мероціаніна висновок та несподіваний для CR, оскільки виходячи з його хімічної формули, він має бути симетричною сполукою. Дійсно, результати квантово-хімічних розрахунків підтверджують симетричний розподіл заряду для конформації CR(b) (мал. 4).

Але для кроконіна CR можна запропонувати ітакож альтернативну конформацію CR(a). Для неї розрахунки дають асиметричний розподіл заряду в хромофорі. Базуючись на зміні інтенсивності у спектрах поглинання під дією електричного поля, характерній для електронно-несиметричних барвників, можна сказати, що конформація CR(a) є більш вірогіднішою. Конформація CR(a) є більш вигідною, що узгоджується з меншим значенням розрахованої енергії утворення другого конформера (87.86 ккал/моль), ніж останнього (88.25 ккал/моль). Електронна асиметрія молекули CR додатково збільшує локалізацію позитивного заряду на кінцевих групах і, відповідно, здатність до захоплення електрона з карбазольних ядер GCBE в порівнянні з молекулами SQ1 та SQ2.



**CR(a)**



**CR(b)**

Висока локалізація електронного заряду в молекулах внутрішньонних барвників з однієї сторони сприяє зростанню ймовірності

утворення ЕДП, але з іншої сторони створює умови для формування енергетичних пасток в ППК. Тому хоча ППК на основі GCBE з CR і має достатню фотопровідність при кімнатних температурах, але при нагріванні до температури розм'якшення через термічну іонізацію пасток зростає електропровідність на стільки, що не вдається досягнути високої ефективності запису голограм.

## 5. Висновки

1. На основі дослідження спектральною залежністю  $\delta k_E$  от  $\lambda$ , виявлено, що кроконієвий барвник CR, являється електронно-несиметричною сполукою, що пов'язано з конформаційним розміщенням його кінцевих груп відносно центрального фрагмента. Наявність трьох атомів кисню в молекулі CR призводить до більш сильної поляризації збудженого стану в порівнянні зі схожими молекулами SQ1 та SQ2. Сильна поляризація збудженого стану є основною причиною здатності CR до сенсibilізації фотопровідності карбазолілвмісних ППК. Осць чому можна очікувати, що кроконієві барвники можуть знайти застосування при створенні фотоактивних ППК для ближньої ІЧ-області спектру.

2. Застосування CR в якості сенсibilізаторів фотопровідності ППК для голографічних термопластичних реєструючих середовищ менш ефективно в порівнянні зі скварилієвим SQ2 або мероціаніновим MC барвниками. Останнє, можливо, пов'язано з сильним впливом молекул CR на формування пасток для носіїв заряду. Вихід носіїв заряду з пасток при зростанні температури ППК, згідно [11], приводить до збільшення електропровідності ППК та падіння голографічної чутливості реєструючих середовищ на їх основі.

3. Голографічна чутливість реєструючих середовищ для ближньої ІЧ-області світла на основі GCBE зростає при заміні йонного барвника (НІТС) на кроконієвий (CR), мероціаніновий (MC) та скварилієвий (SQ2) барвник через зниження йонної провідності та впливу пасток для носіїв заряду, які формуються локалізованими електричними зарядами на фрагментах молекул барвників або дипольними моментами цих молекул [1].

## 6. Список літератури

1. *Н.А. Давиденко, А.А. Іщенко, Н.Г. Кувшинський.* Фотоніка молекулярних напівпровідникових композитів на основі органічних барвників. Київ: Наукова думка. 2005.
2. *Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Іщенко А.А., Мокринська О.В., Шолудченко Л.И., Павлов В.А., Студзінський С.Л., Чуприна Н.Г., Куранда Н.Н.* // Журнал прикладної спектроскопії. 2007. Т.74.№1. С.132-135
3. *Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Іщенко А.А., Кувшинський Н.Г., Кулінич А.В., Нейланд О.Я., Плотнієць М.В.* // Вісті Академії наук. Серія хімічна.2004. Т.53. №8. С.1611-1617.
4. *Давиденко Н.А., Іщенко А.А.* // Листи в ЖТФ. 2002, т.28, №11, с.84-90.
5. *Давиденко Н.А., Губа Н.Ф., Гребінская Л.Н.* // Журнал прикладної спектроскопії. 2005. Т.72. №5. С.627-631.
6. *Іщенко А.А.* Будова та спектрально-люмінесцентні властивості поліметинових барвників. Київ: Наукова думка. 1994.
7. *Давиденко Н.А., Держипольський А.Г., Меленевський Д.А., Гнатовський А.Н., Іщенко А.А., Мисик Д.Д., Мисик Р.Д.* // Оптичний журнал. 2005. Т.72. №10. С.25-32.
8. *Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Іщенко А.А., Павлов В.А.* // Оптика та спектроскопія. 2001. Т.91. №4. С.604-611.
9. *Pope M., Swenberg C.E.* Electronic Processes in Organic Crystals. Oxford: Clarendon Press. 1982.
10. *Stewart J.J.P.* // Journal of Computer-Aided Molecular Design. 1990. V.4. P.1–105.
11. *Аль-Кадімі А.Д., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Іщенко А.А., Павлов В.А., Півторак В.А., Чуприна Н.Г.* // Оптичний журнал. 2002. Т.69. №10. С.53-59.
12. *James Guillet* // Polymer photophysics and photochemistry. 1985. P.362-383.

13. А.И. Киприанов // Введение в электронную теорию органических соединений. Киев: Наукова думка. 1975.

14. *Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко* // Физика твёрдого тела. 2000. т.42. вып. 8. с. 1365 – 1371.