

КВАЗІРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ У ВИСОКОЗБУДЖЕНИХ СТАНАХ МОЛЕКУЛ БАРВНИКІВ

Проведено експериментальні та теоретичні дослідження релаксації молекули барвника (аніонів резазурину) з високозбуджених станів.

Релаксація збудження молекул відбувається за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між S_n та S_1 -станами. Показано, що час життя молекули в тому чи іншому проміжному стані залежить від відстані до найближчого нижнього стану, а також від ймовірності безвипромінювального квантового переходу між цими станами. Тому на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена квазірівноважним процесом, а на інших – нерівноважним. Так, процес буде нерівноважним в тому випадку, коли енергетична поверхня нижчого стану буде перетинатись з поверхнею вищого стану в околі її мінімуму. Часто такими виявляються процеси переходу зі зв'язуючого збудженого стану в дисоціативний стан.

Дисоціативний стан в твердому полімерному розчині знаходиться між S_n та S_1 (T_1) – станами барвника. Такий стан відповідає квантовому переходу електрона на σ^* -МО. Зокрема, для молекули резазурину дисоціативним є $T(\sigma\sigma^*)$ - стан. При цьому обидві σ -МО при рівноважній геометрії молекули в основному стані частково делокалізовані з великим вмістом зв'язку N-O, а в процесі збільшення довжини N-O- зв'язку повністю локалізуються на цьому зв'язку.

Перехоплення збудження на вказаний стан перериває ланцюг нерівноважних та квазірівноважних процесів релаксації. Якби релаксація була виключно нерівноважним процесом, фотохімічна активність молекул у високозбуджених станах була б відсутньою.

Квантовий вихід фотодисоціації резазурину при квазірівноважних процесах релаксації збудження росте з пониженням температури. При $\lambda > \lambda_{кр} = 330$ нм фотохімічна активність резазурину відсутня, а при $\lambda \leq \lambda_{кр}$ стрибкоподібно зростає і практично не залежить від довжини хвилі.

Теоретичні розрахунки задовільно описують експериментально отримані результати в припущення, що константа швидкості квазірівноважного безвипромінювального переходу між електронними станами описується формулою: $k_{mn} = k_0 \cdot \exp(-b \cdot \Delta E_{mn} / kT)$, причому величина $b = 0,1$. Пониження температури приводить до стрімкого зниження ймовірності внутрішньої конверсії для переходу між електронними станами з $m - n > 1$. Як наслідок, ймовірність обминути дисоціативний стан зменшується і квантовий вихід фотодисоціації росте.