

**ФІЗИКА ВИСОКОЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ У СВІТЛОЧУТЛИВИХ МАТЕРІАЛАХ  
НА ОСНОВІ БАРВНИКІВ**

*Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сақун Т.М.*

Національний авіаційний університет

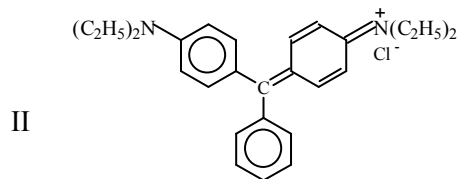
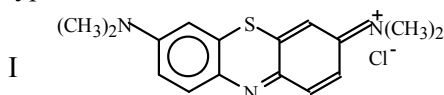
pKondrat@ukr.net

У даній роботі проведено цикл експериментальних і теоретичних досліджень процесів, що відбуваються під час релаксації молекули з високозбудженого стану, отриманого як при одноквантовому ( $S_0 \rightarrow S_n$ ), так і двоквантовому ( $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_n$ ) збудженні. Як об'єкт дослідження використані полімерні шари з барвниками (резазурин, метиленовий голубий і діамантовий зелений), використовуваними як робоча речовина в лазерах на барвниках, як світлочутлива сполука в процесах запису інформації тощо. Показано, що релаксація молекули з високозбудженого стану включає як рівноважні так і нерівноважні процеси. До нерівноважних процесів належать квантові переходи між проміжними суто електронними збудженими станами. Виявилось, що в проміжних електронних станах система може жити протягом кількох коливань, що характеризують даний стан. Такий ефект приводить до можливості здійснення із проміжних станів процесів дисоціації молекули та процесів перенесення електрона між високозбудженою молекулою й оточенням (матрицею). Показано, що всі без винятку молекули, перебуваючи у високозбудженому стані, мають фотохімічну нестабільність, що створює нові проблеми для різних випадків використання барвників.

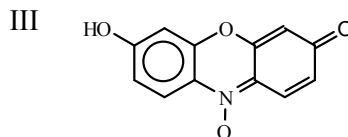
*In this work the cycle of the experimental and theoretical researches of the processes, which occur at the relaxation of the molecule from the high-excited state, got both at the single-quantum ( $S_0 \rightarrow S_n$ ), and double-quantum ( $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_n$ ) excitation, is conducted. As researched objects it was used the polymeric layers with the dyes (resazurin, methylene blue and diamond green), used as a working matter in the lasers on dyes, as the photosensitive compound in the processes of recording of information and others like that. It is shown that the relaxation of the molecule from the high-excited state includes both equilibrium and non-equilibrium processes. The quantum transitions between the intermediate cleanly electronic excited states belong to the non-equilibrium processes. It is appeared that in the intermediate electronic states the system can live during a few vibrations which characterize this state. Such effect brings to possibility of realization of the dissociation processes of the molecule and the processes of transfer of an electron between the high-excited molecule and the environment (matrix) from the intermediate states. It is shown that all without an exception molecules, being in the high-excited state, have photochemical instability which puts new problems for the different cases of the use of dyes.*

**Вступ**

Органічні барвники мають широкий спектр застосування, у тому числі в процесах запису інформації [1; 2], а також як робоча речовина в лазерах на барвниках [3; 4]. Створення новітніх технологій та нових високоефективних матеріалів різного призначення на основі барвників потребує детального вивчення фізики процесів у високозбуджених станах цих барвників. Тому в цій статті розглянута проблема фізики високозбуджених станів на прикладі барвників різних класів: тіазинові (метиленовий блакитний — I), дифенілметанові (діамантовий зелений — II), оксазинові (резазурин — III):



© П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін, Т.М. Сақун, 2009



Дослідження проведено як в експериментальному (поглинання, флуоресценція, фотохімічні перетворення, фотоелектричні вимірювання), так і в теоретичному (кінетика процесів, квантовохімічні дослідження) плані. Квантовохімічні дослідження проведені за допомогою програм MNDO/d і AM1 [5; 6].

**Результати досліджень**

Спектри поглинання барвників I і III надано на рис. 1. Спектри флуоресценції цих барвників дзеркально симетричні довгохвильовій смузі спектра поглинання. Зауважимо, що тільки резаурин має в рідких розчинах досить сильну флуоресценцію, що дає можливість використати його в лазерах на барвниках як робочу речовину.

Дослідження показали, що співвідношення квантових виходів ( $\eta_p/\eta_e$ ) флуоресценції водних розчинів резаурину та еозину становить 0,26. З огляду на те, що для еозину  $\eta_e = 0,19$  [7], знаходимо

$\eta_p = 0,05$ . З переходом до етанолу ця величина збільшується в 4,4 раза, а до ацетону — у 5 разів.

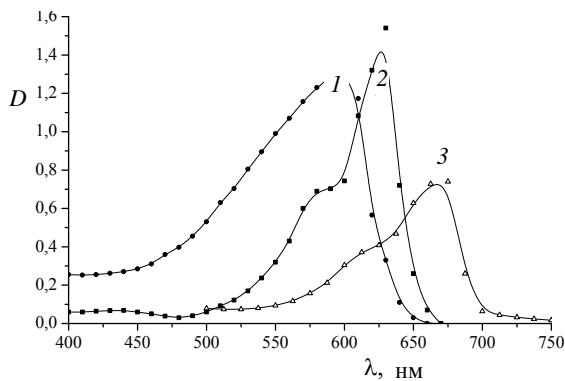


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів резаурину у воді (1) і ацетоні (2), а також метиленового блакитного у воді (3).

У темноті й при денному світлі матеріал, що являє собою твердий розчин резаурину або метиленового блакитного (МБ) у полівініловому спирті, стабільний. Водночас при лазерному опроміненні ( $\lambda = 441,6$  нм) потужністю  $P > 0,5$  Вт/см<sup>2</sup> відбуваються двоквантові процеси, що ведуть до незворотного знебарвлення барвника. Продукти реакції знебарвлення МБ не мають помітного поглинання у видимій області спектра, тоді як продукти реакції резаурину мають слабкий жовтогарячий відтінок, що на тлі вихідного синього забарвлення створює сприятливі умови для спостереження зображення.

Під час опромінення УФ світлом спостерігаються одноквантові процеси знебарвлення барвників. На рис. 2. показано залежність швидкості процесу знебарвлення барвника (для МБ і резаурину результати виявилися досить близькими) від інтенсивності опромінення у видимій і УФ областях спектра.

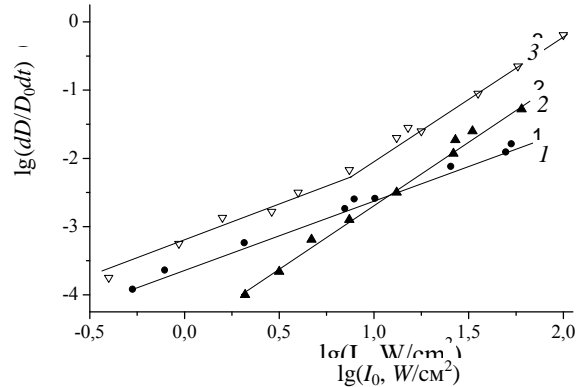


Рис. 2. Залежність швидкості знебарвлення метиленового блакитного в полімерному шарі від інтенсивності опромінення УФ світлом (1), видимим світлом (2), повним випромінюванням лампи ДРШ-250 (3)

При дослідженні фотохімічної активності діамантового зеленого виявилось, що до видимої області спектра вона не спостерігається, тоді як до УФ випромінювання є. У такий спосіб показано, що всі без винятку молекули, перебуваючи у високозбудженому стані, мають фотохімічну нестабільність, що створює нові проблеми для різних випадків використання барвників. Про це ж свідчать квантовохімічні розрахунки, з яких випливає, що всім молекулам у високозбудженому стані властивий дисоціативний стан, локалізований на певному зв'язку в молекулі. Підтвердженням такого висновку є факт вигорання барвників на тканинах під дією сонячного випромінювання.

Система реакцій для опису фотохімічної активності резаурину (R) має вигляд:



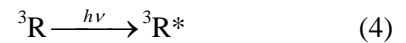
— збудження барвника в  $S_1$ -стані;



— флуоресценція та внутрішня конверсія;



— інтерконверсія;



— дозбудження барвника у вищий триплетний стан;



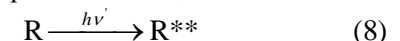
— фосфоресценція;



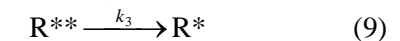
— релаксація в  $S_1$ -стан;



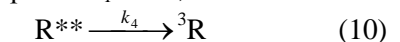
— внутрішня конверсія в  $T_1$ -стан;



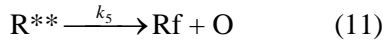
— збудження барвника в  $S_n$ -стан;



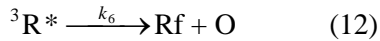
— внутрішня конверсія в  $S_1$ -стан;



— релаксація в  $T_1$ -стан;



— дисоціація молекули барвника;



— дисоціація молекули барвника.

Процеси (1)—(12) опишуться системою рівнянь:

$$d[R^*]/dt = \varepsilon_1[R]I_0 + k_1[{}^3R^*] + k_3[R^{**}] - [R^*](1/\tau + k_{isc}) = 0 \quad (13)$$

— флуоресценція та інтерконверсія;

$$d[{}^3R]/dt = k_{isc}[R^*] + k_2[{}^3R^*] + k_4[R^{**}] - [{}^3R](\varepsilon_t I_0 + 1/\tau_t) = 0 \quad (14)$$

— фосфоресценція й дозбудження у вищий триплетний стан;

$$d[{}^3R^*]/dt = [{}^3R]\varepsilon_t I_0 - [{}^3R^*](k_1 + k_2 + k_6) = 0; \quad (15)$$

$$d[R^{**}]/dt = \varepsilon_2[R]I_0 - [R^{**}](k_3 + k_4 + k_5) = 0; \quad (16)$$

$$d[R]/dt = d[Rf]/dt = k_5[R^*] + k_6[{}^3R^*]. \quad (17)$$

Для спрощення розв'язку задачі вважатиме несуттєвими внески реакцій, які описуються за допомогою констант  $k_1$  і  $k_4$ . У такому разі повний розв'язок має вигляд:

$$d[R]/dt = \frac{k_5}{k_3 + k_5} \varepsilon_2 [R] I_0' + \left( \frac{k_6}{k_2 + k_6} \right) \left( \frac{k_{isc}}{1/\tau + k_{isc}} \right) \varepsilon_t I_0 [R] \frac{\varepsilon_1 I_0 + \frac{k_3}{k_3 + k_5} \varepsilon_2 I_0'}{1 + \frac{k_6}{k_2 + k_6} \varepsilon_t I_0}. \quad (18)$$

У рівнянні (18), як і в рівняннях (13)—(16), не врахована велика оптична густина зразка на довжині хвилі опромінення.

У разі одноквантового процесу ( $I_0 = 0$ ), з огляду на розподіл інтенсивності світла по товщині зразка, одержимо рівняння для оптичної густини зразка  $D$  на довжині хвилі опромінення:

$$dD/dt = \frac{k_5}{k_3 + k_5} \varepsilon_2 (1 - e^{-D}) I_0', \quad (19)$$

розв'язком якого є

$$D = \ln \left[ 1 + (e^{D_0} - 1) \exp \left( - \frac{k_5 \varepsilon_2}{k_3 + k_5} I_0' t \right) \right]. \quad (20)$$

У разі ж двоквантового процесу ( $I_0' = 0$ ):

$$dD/dt = A I_0'^2 \left[ \frac{1 - e^{-D}}{B} - \frac{1}{B^2 \tau_t} \ln \left( \frac{1 + B \tau_t}{1 + B \tau_t e^{-D}} \right) \right], \quad (21)$$

де

$$A = \left( \frac{k_6}{k_2 + k_6} \right) \left( \frac{k_{isc}}{1/\tau + k_{isc}} \right) \varepsilon_t \varepsilon_1, \quad B = \left( \frac{k_6}{k_2 + k_6} \right) \varepsilon_t I_0.$$

Оскільки згідно з експериментальними даними  $B \ll 1/\tau_t$ , формула (21) істотно спроститься:

$$dD/dt = \frac{A \tau_t I_0'^2}{2} (1 - e^{-2D}), \quad (22)$$

звідки

$$D = \frac{1}{2} \ln \left[ 1 + (e^{2D_0} - 1) \exp(-A \tau_t I_0'^2 t) \right]. \quad (23)$$

На рис. 3 наведено розрахункові залежності відповідно до формул (20) і (23). У цих формулах використані величини  $D_0 = 2,3$  (якби ми використали десятковий логарифм, як це прийнято у фотографії, то мали б  $D_0 = 1$ ). Крім того, вважалося, що  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_t = 1 \cdot 10^4$ ,  $\tau_t = 10^{-6}$ . Величини квантових виходів утворення продукту з високозбуджених станів  $S_n$  і  $T_n$  поклали рівними одиниці.

Оскільки при двоквантових процесах результат залежить від  $I_0'^2 t$ , тобто не виконується закон взаємозаміщуваності, на рис. 1 наведені залежності лише від  $\ln(I_0)$ , а час експозиції наведений біля відповідних кривих. Щоб в однакових координатах привести фотографічну криву для одноквантового процесу, довелось подати її для  $t = 1$ . Оскільки в цьому випадку закон взаємозаміщуваності справедливий, ця ж крива буде характеризувати процес і в координатах  $D - \ln(I_0 t)$ .

Насправді схема реакцій з високозбуджених станів резазурину буде складнішою, оскільки потрібно врахувати конкуруючий процес — фотоперенесення електрона між молекулою в  $S_n$  і  $T_n$  станах і матрицею. Проте таке врахування вплине лише на величину квантового виходу, а не вигляд кінетики фотохімічних процесів.

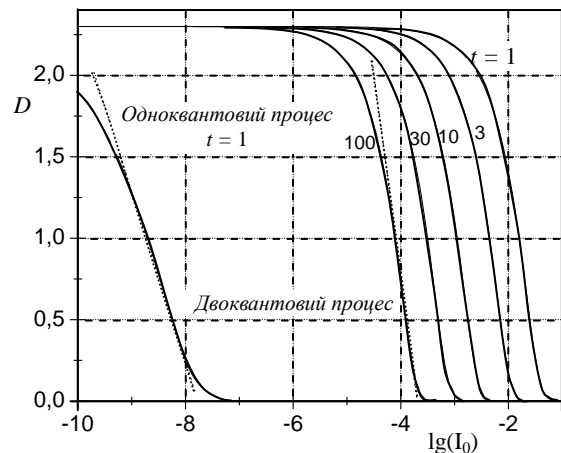


Рис. 3. Характеристичні криві фотографічного процесу для одно- (формула (19)) і двоквантового (формула (23)) фотолізу резазурину

Наявність фотоперенесення електрона підтверджується за допомогою фотоелектричних досліджень (фотопровідність і фото-ЕРС). При фотоелектричних дослідженнях збуджуюче світло завжди падало на віддалену від вимірювального електрода електрометра поверхню зразка, поміщеного у вимірювальну комірку. У випадку, коли в електричний ланцюг було включене джерело ЕРС, опромінення зразка приводило до появи фотоструму. Для знаходження полярності носіїв струму досліджена фото-ЕРС.

З кожним наступним циклом опромінення величина фото-ЕРС падає. Паралельно спостерігається зменшення оптичної густини в смузї поглинання барвника. При цьому зменшення оптичної густини повністю корелює зі зменшенням максимальної величини фото-ЕРС.

Дослідження фотоелектричних властивостей системи барвник—полімерна матриця [1; 8] показали, що фотопровідність зразків в основному зумовлена дірками.

Дослідження молекули МБ·СІ і її іонів з використанням програми MNDO/d показало, що сумарна енергія системи барвник—полімер при перенесенні електрона від матриці до молекули барвника перевищує енергію основного стану на 7,557 еВ, а при перенесенні від барвника до матриці — 7,738 еВ.

Отже, більше ймовірним буде перенесення електрона від матриці на молекулу барвника. Таке перенесення спостерігається як при двоквантовому збудженні МБ, так і при одноквантовому. Перенесення електрона в протилежному напрямку можливе тільки з високозбудженого синглетного стану. Це викликано тим, що енергія молекули в триплетному  $T_n$ -стані нижча на 0,3 еВ, ніж у синглетному. Останнє приводить до появи бар'єра для фотоперенесення електрона з  $T_n$ -стану.

Після перенесення електрона з'являється кулонівська взаємодія між утвореними катіоном і аніоном. Якщо вважати, що відстань між центрами зарядів дорівнює  $0,3 \div 0,5$  нм, то енергія взаємодії складе  $2,94 \div 4,9$  еВ (без урахування впливу діелектричного середовища, що на маленьких відстанях несуттєво [9]). Отже, дефіцит енергії для перенесення електрона від матриці на МБ складе  $4,62 \div 2,66$  еВ. Цей дефіцит можна подолати через збудження молекули МБ світлом з енергією, що перевищує знайдену величину. Реально генерація фотоструму та фотонестабільність МБ проявляється при збудженні світлом з  $\lambda < 330$  нм ( $> 3,76$  еВ, тобто в межах знайденого інтервалу).

Виходячи з того, що збудження довільних молекул (зокрема, барвників) може супроводжуватися переміщенням електрона на розпушувальну  $\sigma^*$ -молекулярну орбіталь (МО), локалізовану переважно на певному зв'язку, легко зрозуміти, що збудження молекул у відповідні стани має привести до їхньої дисоціації по тому ж зв'язку. Звичайно, збудження молекули в дисоціативний стан ( $\sigma^*$ - або  $\pi\sigma^*$ ) вимагає, як правило, великої енергії. Релаксація збудження до нижнього збудженого стану ( $\pi\pi^*$  або  $\pi\pi^*$ ) може викликати значне зменшення величини квантового виходу фотодисоціації молекули. Проте, хоча й з низьким квантовим виходом, фотодисоціація (зне-барвлення) молекули барвника обов'язково повинна відбутися.

Квантовохімічний розрахунок (рис. 4) показав, що справді існує дисоціативний  $\pi\sigma^*$ -стан у досліджених молекулах.

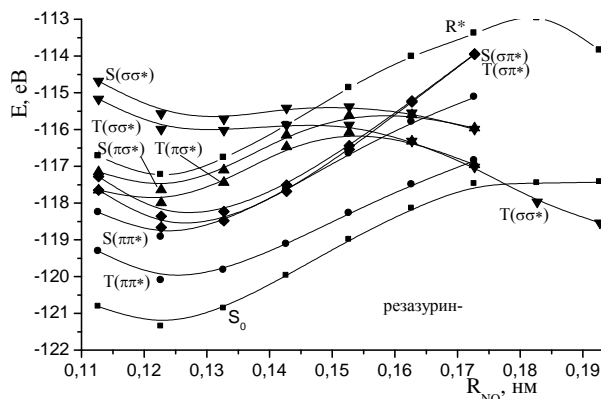


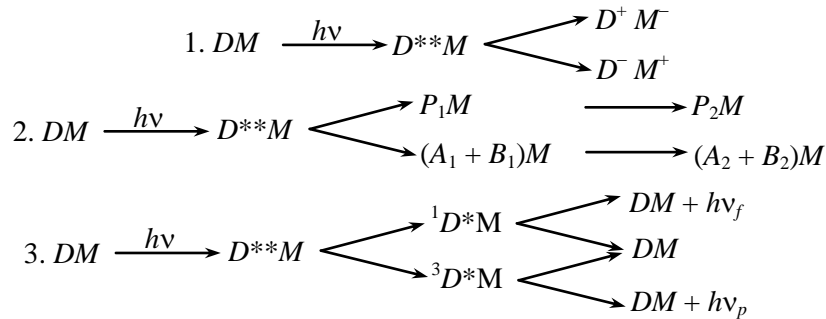
Рис. 4. Енергетична діаграма аніона резазурину при видовженні дисоціуючого N-O-зв'язку

Оскільки цей стан є високозбудженим, ясно, що процес дисоціації має здійснюватися безпосередньо з нерівноважного стану. У протилежному випадку релаксаційні процеси в  $S_1$ -стан придушили б процес дисоціації. При збудженні молекули в довільний стан, що лежить вище дисоціативного стану, здійснюються релаксаційні процеси, при яких збудження крок за кроком проходить усі проміжні енергетичні стани (як вода в каскадному водоспаді). Раніше вважалося, що процеси релаксації з високозбудженого стану здійснюються нерівноважним процесом, у результаті чого з квантовим виходом 100 % молекула виявляється в  $S_1$ -стані (четвертий закон фотохімії, сформульований Теренінім і Каша [10]).

Однак факт вицвітання барвників під дією сонячного світла свідчив на користь того, що фотохімічні реакції можуть протікати й у високозбудженому стані. Потім були знайдені фотохімічні процеси у високозбудженому стані й показано, що величина квантового виходу фотохімічного процесу практично не залежить від енергії кванта світла, якщо вона перевищує граничну величину [11]. Останнє однозначно свідчить, що процес релаксації збудження здійснюється за участю всіх електронно-збуджених станів.

Аналіз процесу релаксації показав, що релаксація молекули з високозбудженого стану включає як рівноважні так і нерівноважні процеси [12]. До нерівноважних процесів належать квантові переходи між суто електронними проміжними збудженими станами за участю коливальних станів. При цьому оцінки показують, що в коливальному стані система може жити суттєво менше часу одного коливання. Однак, у проміжних електронних станах система може жити протягом декількох коливань, що характеризують даний стан. Такий ефект приводить до можливості здійснення із проміжних електронних станів процесів

дисоціації молекули, процесів перенесення електрона між високозбудженою молекулою та оточенням (матрицею) тощо. Якщо проміжний стан є дисоціативним (рис. 4), то фотодисоціація буде протікати нерівноважним чином і квантовий вихід фотодисоціації може досягати 100 %.



де  $D$  — молекула барвника;  $M$  — полімерна матриця;  $D^*$  — молекула барвника в  $S_1$ -стані;  $D^{**}$  — молекула барвника у високозбудженому стані;  $D^+$  — катіон-радикал барвника

Реакція 1 передбачає можливість перенесення електрона від високозбудженої молекули барвника на матрицю або навпаки. У результаті перебігу реакції 2 утвориться нестабільний продукт  $P_1$ , а потім стабільний  $P_2$  (або ж нестабільні продукти  $A_1$  і  $B_1$ , а потім стабільні  $A_2$  і  $B_2$ ). Реакція 3 є релаксаційним процесом в  $S_1$ -стан з наступною флуоресценцією, або в  $T_1$ -стан з наступною фосфоресценцією. При цьому процеси релаксації зі стану  $D^{**}M$  відповідають фізиці високозбуджених станів молекулярних систем.

Схематично процес релаксації молекули з високозбудженого стану, що нагадує каскадний водоспад, поданий на рис. 5.

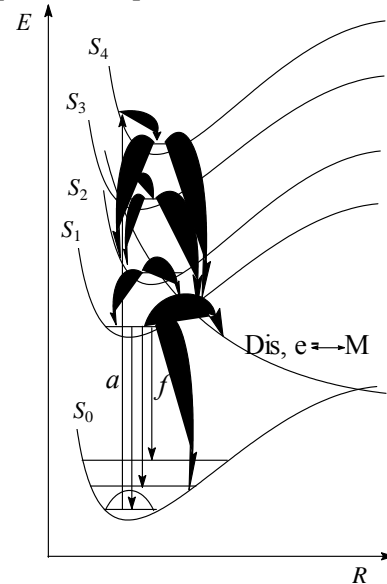
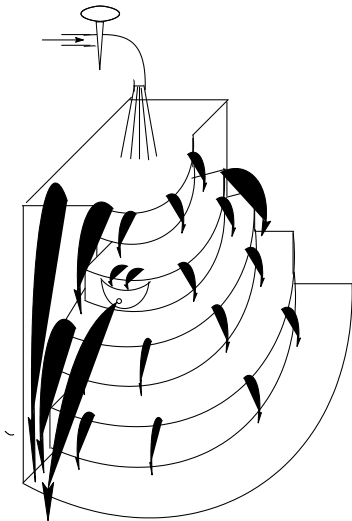


Рис. 5. Схема процесів релаксації молекули з високозбудженого стану, що нагадує каскадний водоспад

Припустимо, що за допомогою збудження ми перевели молекулу в  $N$ -ий збуджений стан.

Враховуватимемо для спрощення тільки синглетні стани. Тоді стала рівновага для  $N$ -ого рівня опишеться виразом:

$$\frac{d[S_N]}{dt} = \varepsilon_N I_0 - [S_N] \sum_{i=1}^{N-1} k_{N,i} = 0, \quad (24)$$

де  $\varepsilon_N$  — коефіцієнт екстинкції для квантового переходу  $S_0 \rightarrow S_N$ ;  $I_0$  — інтенсивність падаючого світла;  $[S_N]$  — концентрація молекул в  $N$ -ому стані;  $k_{N,i}$  — константа швидкості релаксації.

При динамічній рівновазі зміна концентрації дорівнює нулю. Тут припущено, що релаксаційний процес можливий у будь-якому локалізованому нижче збудженого стану.

Для кожного (крім фотоактивного)  $n$ -го стану ( $1 < n < N$ ) можна записати рівняння:

$$\frac{d[S_n]}{dt} = \sum_{i=n+1}^N k_{i,n}[S_i] - [S_n] \sum_{i=1}^{n-1} k_{n,i} = 0. \quad (25)$$

Якщо активним у фотохімічних процесах виявляється  $m$ -ий стан, тоді для нього рівняння запишемо у вигляді:

$$\frac{d[S_m]}{dt} = \sum_{i=m+1}^N k_{i,m}[S_i] - [S_m] \left( \sum_{i=1}^{m-1} k_{m,i} + k_{dis} + k_e \right) = 0 \quad (26)$$

Оскільки швидкість нагромадження продукту фотолізу  $P$  і концентрація генерованих носіїв заряду  $q$  у матриці визначаються концентрацією  $[S_m]$  відповідно до рівнянь:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{dis}[S_m] \quad (27)$$

$$i \quad \frac{dq}{dt} = k_e[S_m], \quad (28)$$

то з системи рівнянь (24)—(26) необхідно знайти величину  $[S_m]$ . Для цього з коефіцієнтів при  $[S_n]$  ( $n = m, m + 1, \dots, N$ ) складаємо матрицю. Її детермінант дорівнює

$$\det = \prod_{j=m}^N \sum_{i=1}^{j-1} [k_{ji} + \delta_{jn}(k_{dis} + k_e)]. \quad (29)$$

Концентрацію  $[S_m]$  знайдемо за формулою:

$$[S_m] = (-1)^{N+m} \varepsilon_N I_0 [R] \frac{M_{N,m}}{\det_N}, \quad (30)$$

де  $M_{N,m}$  — мінор, тобто детермінант без першого рядка (відповідного  $N$ -му стану) і  $m$ -го стовпця.

Наприклад, якщо збудження здійснюється в стан з  $N = 5$ , а фотоактивним є стан з  $m = 3$ , тоді

$$[S_3] = \varepsilon_5 I_0 [R] \frac{k_{54}k_{43} + k_{53} \sum_{i=1}^3 k_{4i}}{\sum_{i=1}^4 k_{5i} \sum_{i=1}^3 k_{4i} \left( \sum_{i=1}^2 k_{3i} + k_{dis} + k_e \right)}. \quad (31)$$

Якщо релаксаційні процеси здійснюються тільки між найближчими станами, тоді формула (31) спрощується:

$$[S_3] = \frac{\varepsilon_5 I_0 [R]}{k_{32} + k_{dis} + k_e}. \quad (32)$$

З іншого боку, якби всі константи  $k_{ji} = k_0 = \text{const}$ , тоді з (31) випливає, що

$$[S_3] = \frac{\varepsilon_5 I_0 [R]}{3(2k_0 + k_{dis} + k_e)}, \quad (33)$$

тобто зменшиться в  $3 \div 6$  разів.

Отже, аналіз рівнянь (24)—(26) показує, що квантовий вихід процесів фотодисоціації та фотоперенесення електрона, обумовлених константами швидкості  $k_{dis}$  і  $k_e$ , повинен зменшуватися зі збільшенням енергії збудження, якщо релаксаційні процеси відбуваються із будь-якого стану в усі локалізовані нижче збуджені стани одночасно. Реально ж, як показує експеримент [11], квантовий вихід залишається практично постійним при збільшенні енергії фотона вище критичної величини ( $\nu > \nu_{кр}$ ). Так, величина константи швидкості процесу релаксації значно зменшується зі збільшенням

енергетичного інтервалу між високозбудженими станами. Таке припущення узгоджується з літературними даними [13]. Отже, при описі процесів релаксації збудження молекули можна враховувати тільки квантові переходи між найближчими сусідами.

У такому разі швидкість утворення продукту фотолізу знайдемо з рівняння

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{dis} \varepsilon I_0}{k_{n,n-1} + k_{dis} + k_e} = \varphi_{dis} \varepsilon I_0, \quad (34)$$

Аналогічно для носіїв заряду, утворених унаслідок фотоперенесення електрона:

$$\frac{d[q]}{dt} = \frac{k_e \varepsilon I_0}{k_{n,n-1} + k_{dis} + k_e} = \varphi_e \varepsilon I_0. \quad (35)$$

Нарешті, для  $S_1$ -стану одержимо

$$\frac{d[S]_1}{dt} = \varepsilon I_0 (1 - \varphi_{dis} - \varphi_e) - [S]_1 k_{1,0}, \quad (36)$$

де  $k_{1,0}$  являє суму випромінювальних і безвипромінювальних процесів релаксації молекули в основний стан.

Остання формула правильна як за наявності всіх процесів, врахованих у формулах (24)—(26), так і у разі, коли релаксаційні процеси здійснюються тільки між найближчими станами. Отже, дослідженнями кінетики зміни концентрації молекул із  $S_1$ -стану неможливо вивчати механізми релаксації молекули з високозбудженого стану. Єдиний вихід — проведення досліджень фотоактивності (фотохімічні перетворення, фотоперенесення електрона між молекулою барвника та матрицею) і часу життя молекул у високозбудженому стані. Як впливає з квантовохімічних розрахунків, фотоперенесення електрона з аніона резазурину на матрицю не викликає протікання вторинних фотохімічних процесів. Про це свідчить більша енергія зв'язку  $N \rightarrow O$ , рівна 3,4 еВ для аніона та 4,25 еВ для радикала  $R^\cdot$ . Крім того, енергетичне положення електрона в  $T(\sigma\sigma^*)$ -стані аніона резазурину нижче бар'єра на шляху дисоціації радикала з основного стану.

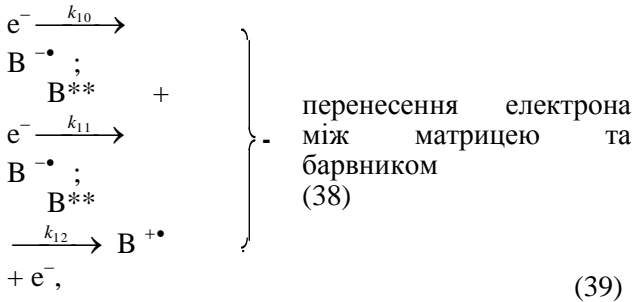
Єдиний можливий процес за участю радикала резазурину - захоплення електрона з матриці. Такий процес спричиняє діркову фотопровідність полімерної матриці, що представляє собою твердий розчин резазурину [8].

На відміну від резазурину процеси релаксації молекули метиленового блакитного з високозбудженого стану не обмежуються реакціями (1)—(12).

Залежно від того, буде досягнутий високозбуджений стан МБ при поглинанні одного кванта або послідовному поглинанні двох квантів, спостерігається різний характер зміни спектра поглинання барвника та продуктів його фотоперетворення в полімерній матриці. При одноквантовому збудженні (УФ) зменшується оптична густина вихідної смуги ( $\lambda_m = 667 \text{ нм}$ ) і

з'являється нова смуга при 740 нм. Смуга з  $\lambda_m = 740$  нм виникає також у підкислених розчинах МБ внаслідок зворотного перетворення звичайної молекули в протоновану відповідно до реакції  $\text{MB} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MBH}^+$ . При цьому в спектрі поглинання спостерігаються ізобестичні точки.

Таким чином, у цьому разі в схему реакцій (1)—(12) необхідно ввести додаткові реакції (введемо позначення  $\text{MB} \cdot \text{Cl} = \text{B}$ ):



— перенесення атома водню від матриці на катіон-радикал барвника,



— дисоціація аніона-радикала барвника.

Замість реакцій (11) і (12) варто записати



— дисоціація молекули барвника;



— дисоціація молекули барвника.

Розрахунки показують, що реакція (40) є єдиною можливою реакцією перенесення водню (протона) від матриці на  $\text{MB}^+$ . На користь такого твердження свідчить той факт, що енергія зв'язку між атомом азоту в  $\text{MB} \cdot \text{Cl}^+$  і атомом водню

(5,25 еВ) на 1,65 еВ більша від енергії аналогічного зв'язку між  $\text{MB} \cdot \text{Cl}$  і  $\text{H}$  (3,6 еВ) і перевищує енергію С-Н-зв'язку в полімерній матриці, яка у разі  $\text{sp}^3$ -гібридації атомних орбіталей становить 4,2 еВ [10].

На користь можливості перебігу реакції (41) говорить видовження зв'язку S-C у  $\text{MB} \cdot \text{Cl}$  після перенесення електрона і розпушувальний характер наполовину заповненої МО в області зв'язку S-C. Проте процес утворення продукту з відновленої молекули  $\text{MB} \cdot \text{Cl}$ , ймовірно, буде здійснюватись лише при підвищеній температурі. Тому припускаємо, що при кімнатній температурі цим процесом можна знехтувати.

Для опису кінетики фотознебарвлення МБ до системи рівнянь (13)—(15) (замість символу R варто записати B) необхідно додати рівняння:

$$d[\text{B}^{**}]/dt = \varepsilon_2[\text{R}] I'_0 - [\text{B}^{**}](k_3 + k_4 + k_5 + k_{12}) = 0, \quad (16a)$$

$$-d[\text{B}]/dt = (k_5 + k_{12})[\text{B}^{**}] + k_6[{}^3\text{B}^*], \quad (17a)$$

$$d[\text{BH}^+]/dt = k_{12}[\text{B}^{**}]. \quad (42)$$

При цьому кінетика фотознебарвлення МБ описуватиметься рівняннями (18), (19) і (21), де замість константи  $k_5$  варто поставити суму констант  $k_5 + k_{12}$ . Дослідження співвідношення швидкостей протікання реакцій (17a) і (42) для випадку одноквантового збудження показало, що воно дорівнює 6÷7. Звідси знаходимо співвідношення констант  $k_5$  і  $k_{12}$ , що виявилось рівним 5÷6 і не залежить від інтенсивності опромінення зразка.

Що стосується діамантового зеленого, то у світлі вищевикладеного стає ясно, що двоквантове збудження переводить молекулу в стан, який лежить нижче фотоактивного стану. Одноквантовим же збудженням ми завжди можемо досягти фотоактивного стану. Цей висновок є універсальним і стосується всіх без винятку молекул.

**Висновки.** На підставі експериментального та теоретичного дослідження процесу релаксації молекул барвника з високозбудженого стану зроблено такі висновки:

1. Релаксація збудження молекул відбувається за участю всіх електронних станів молекули, що лежать між  $S_n$  і  $S_1$  ( $T_1$ )-станами, причому на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена рівноважним процесом, а на інших — нерівноважним. Процес релаксації молекули з високозбудженого стану нагадує каскадний водоспад.

2. Дослідження кінетики зміни концентрації молекул барвника в  $S_1$ -стані не дає можливості зробити висновок про механізми  $S_n \rightarrow S_1(T_1)$  релаксації збудження молекули.

3. Між  $S_n$  і  $S_1$  ( $T_1$ )-станами барвника у твердому полімерному розчині лежать стани з перенесенням електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан (або кілька таких станів), характерний для даної молекули. Зокрема, для резазурину дисоціативний стан відповідальний за дисоціацію N-O-зв'язку, а для метиленового блакитного — S-C-зв'язку. Перехоплення збудження на зазначені стани перериває ланцюг нерівноважних процесів релаксації збудження молекули. Оскільки процес дисоціації з такого стану відбувається нерівноважно, величина квантового виходу може сягати 100 %.

4. Дисоціативний стан молекул барвників відповідає квантовому переходу електрона на  $\sigma^*$ -МО. Зокрема, для молекули резазурину дисоціативним є  $T(\sigma\sigma^*)$ -стан. При цьому обидві  $\sigma$ -МО при рівноважній геометрії молекули делокалізовані з більшим внеском зв'язку N-O, а в процесі збільшення довжини N-O-зв'язку повністю локалізуються на цьому зв'язку. Для молекули метиленового блакитного дисоціативним є  $T(\pi\sigma^*)$ -стан.

5. Збудження молекули в дисоціативний стан можливе як в одноквантовому, так і у двоквантовому процесі.

6. Факт нестабільності високозбуджених молекул є універсальним.

7. Заселення стану з перенесенням електрона між молекулою барвника і матрицею в процесі релаксації високозбудженого стану барвника є причиною появи фотопровідності та фотогальванічного ефекту. Залежно від довжини хвилі збудження фотопровідність з'являтиметься у двоквантовому чи одноквантовому процесі.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників // Фізика і хімія твердого тіла, 2004. — Т 5. — № 3 — С. 474—480.

2. Кондратенко П.А., Максимюк В.А., Танцюра Л.Я. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // Хим. физика, 1983. — № 7. — С. 955—962.

3. Тихонов Е.А. Нелинейные оптические явления в органических соединениях / Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. — К.: Наук. думка. 1979. — 384 с.

4. Бондар М.В., Пржонская О.В., Резниченко А.В., Тихонов Е.А. Фотостойкость лазерных красителей в полиуретане при возбуждении светом различной интенсивности // Оптика и спектроскопия, 1987. — Т. 12. — Вып. 6. — С. 1351—1355.

5. Theil W. and Voityuk A. Extension of the MNDO Formalism to d Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results. // Theo. Chim. Acta. — 1992. — V. 81. — P. 391—404.

6. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. AM1: a new general perous quantum mechanical molecular model // J. Amer. Chem. Soc., 1985. — V. 107. — № 13. — P. 3902—3909.

7. Жарков И.П., Кондратенко П.А., Курик М.В. О природе концентрационного смещения спектров поглощения и флуоресценции эозина в полимерной матрице // Оптика и спектроскопия, 1980. — Т. 49. — Вып. 3. — С. 523—527.

8. Кондратенко П.А., Лопаткин С.Ю., Лопаткин Ю.М., Сагун Т.Н. Фотоэлектрические свойства полимерных слоёв с красителями // Вісник Сумського державного університету: сер. фіз.-мат.-мех. — 2007. — № 1. — С. 145—153.

9. Кондратенко П.А. Роль электростатического взаимодействия в процессах комплексообразования // Теор. и эксп. химия. — 1986. — Т. 22. — № 5. — С. 591—596.

10. Кондратенко П.О. Фотохімічна дія світла / П.О. Кондратенко. — К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2005. — 401 с.

11. Смирнов В.А., Бричкин С.Б., Алфимов М.В і др. Фотолиз азидов. Фотодиссоциация параазидомалахитового зеленого // Химия высоких энергий. — 1979. — Т. 13. — № 2. — С. 156—160.

12. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сагун Т.М. Процеси релаксації в високозбуджених молекулах резазурину // Фізика і хімія твердого тіла. — 2007. — Т. 8. — № 1. — С. 100—108.

13. Ермолаев В.Л. Безизлучательный перенесения энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Г.А. Шахвердов. — Л.: Наука, 1977. — 312 с.

Стаття надійшла до редакції 22.04.09