

Дослідження показали, що співвідношення квантових виходів (η_p/η_e) флуоресценції водяних розчинів резазурину та еозину становить 0,26. З огляду на те, що для еозину $\eta_e = 0,19$ [7], знаходимо $\eta_p = 0,05$. При переході до етанолу ця величина збільшується в 4,4 рази, а до ацетону - 5 разів.

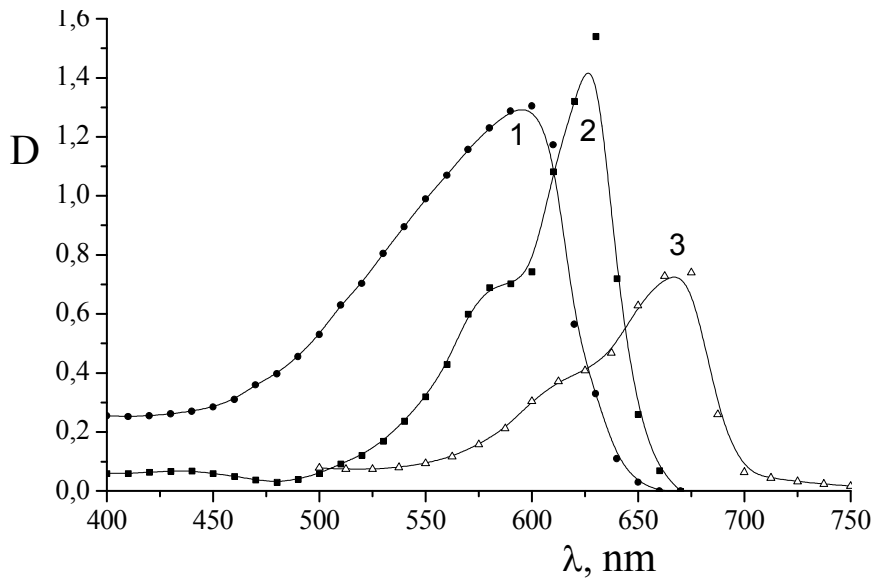


Рис.1. Спектри поглинання розчинів резазурину у воді (1) і ацетоні (2), а також метиленового блакитного у воді (3).

У темних умовах і при денному світлі матеріал, що представляє собою твердий розчин резазурину або метиленового блакитного (МБ) у полівініловому спирті, стабільний. У той же час при лазерному опроміненні ($\lambda = 441,6$ нм) потужністю $P > 0,5$ Вт/см² протікають двоквантові процеси, що приводять до незворотного знебарвлення барвника. Продукти реакції знебарвлення МБ не мають помітного поглинання у видимій області спектра, у той час як продукти реакції резазурину мають слабкий жовтогарячий відтінок, що на тлі вихідного синього забарвлення створює сприятливі умови для спостереження зображення.

При опроміненні УФ світлом спостерігаються одноквантові процеси знебарвлення барвників. На рис.2. представлено залежність швидкості процесу знебарвлення барвника (для МБ і резазурину результати виявилися досить близькими) від інтенсивності опромінення у видимій і УФ областях спектра.

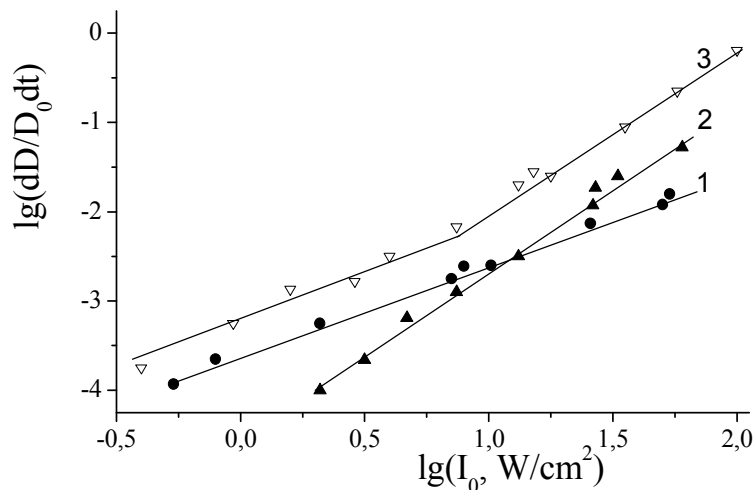
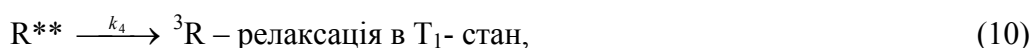
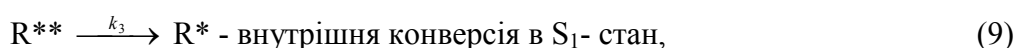
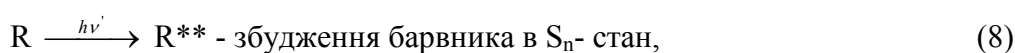
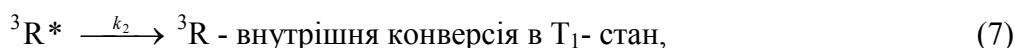
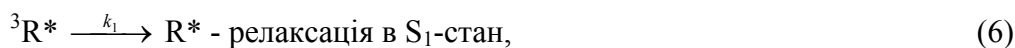


Рис. 2. Залежність швидкості знебарвлення метиленового блакитного в полімерному шарі від інтенсивності опромінення УФ світлом (1), видимим світлом (2), повним випромінюванням лампи ДРШ-250 (3).

При дослідженні фотохімічної активності діамантового зеленого виявилось, що до видимої області спектра вона відсутня, у той час як до УФ випромінювання є. У такий спосіб показано, що всі без винятку молекули, перебуваючи у високозбудженому стані, мають фотохімічну нестабільність, що ставить нові проблеми для різних випадків використання барвників. Про це ж свідчать квантовохімічні розрахунки, з яких випливає, що у всіх молекулах у високозбудженому стані присутній 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 резазурину (R) має вигляд:



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

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

флуоресценція та інтерконверсія (13)

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

фосфоресценція й дозбудження у вищий триплетний стан (14)

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

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

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

Для спрощення вирішення задачі будемо вважати несуттєвими внески реакцій, які описуються за допомогою констант k_1 і k_4 . У такому випадку повний розв'язок має вигляд:

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

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

У випадку 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 випадку 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 наведені 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 и T_n поклали рівними одиниці.

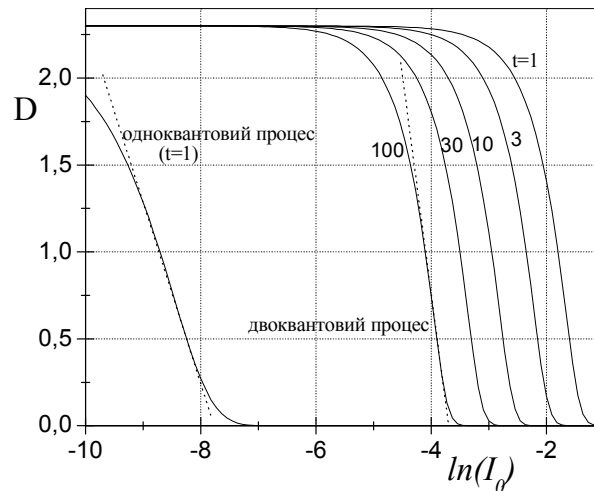


Рис. 3. Характеристичні криві фотографічного процесу для одно- (формула (19)) і двоквантового (формула (23)) фотолізу резазурину.

Оскільки при двоквантових процесах результат залежить від $I_0^2 t$, тобто не виконується закон взаємозамістимості, 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, довелося подати її для $t = 1$. Оскільки в цьому випадку закон взаємозамістимості справедливий, ця ж крива буде характеризувати процес і в координатах $D - \ln(I_0 t)$.

Насправді схема реакцій з високозбуджених станів резазурину буде більш складною, оскільки потрібно врахувати конкуруючий процес – фотоперенос 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.

Наявність фотопереносу 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.

Наші дослідження фотоелектричних властивостей системи барвник-полімерна матриця [1, 8] показали, що фотопровідність зразків в основному обумовлена дірками.

Дослідження молекули МБ·СІ і її іонів з використанням програми MNDO/d показало, що сумарна енергія системи барвник-полімер при переносі електрона від матриці до молекули барвника перевищує енергію основного стану на 7,557 еВ, а при переносі від барвника до матриці – 7,738 еВ. Отже, більше ймовірним буде перенос електрона від матриці на молекулу барвника. Такий перенос спостерігається як при двоквантовому збудженні МБ, так і при одноквантовому. Перенос електрона в протилежному напрямку можливий 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 фотопереносу електрона з T_n - стану.

Після переносу 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 врахування впливу діелектричного середовища, що на маленьких відстанях несуттєво [9]). Отже, дефіцит енергії для переносу електрона від матриці на МБ складе $4,62 \div 2,66$ еВ. Цей дефіцит можна подолати шляхом 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, у межах знайденого інтервалу).

Виходячи з того, що збудження довільних молекул (зокрема, барвників) може супроводжуватися переміщенням електрона на розпушуючу σ^* - молекулярну орбіталь (МО), локалізовану переважно на певному зв'язку, легко зрозуміти, що збудження молекул у відповідні стани повинно привести до їхньої дисоціації по тому ж зв'язку. Звичайно, збудження молекули в дисоціативний стан ($\sigma\sigma^*$ - 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 (знебарвлення) молекули барвника обов'язково повинна відбутися.

Квантовохімічний розрахунок (рис. 4) показав, що дійсно існує дисоціативний $\pi\sigma^*$ -стан у досліджених молекулах. Оскільки цей стан є високозбудженим, ясно, що процес дисоціації повинен здійснюватися безпосередньо з нерівноважного стану. У протилежному випадку релаксаційні процеси в S_1 -стан придушили б процес дисоціації.

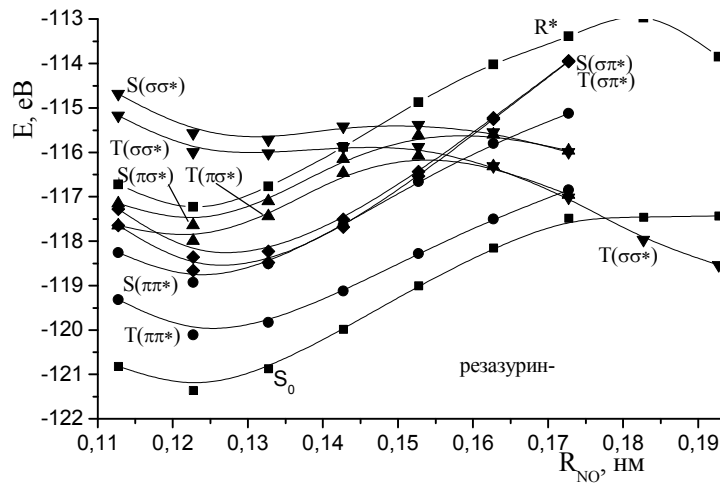
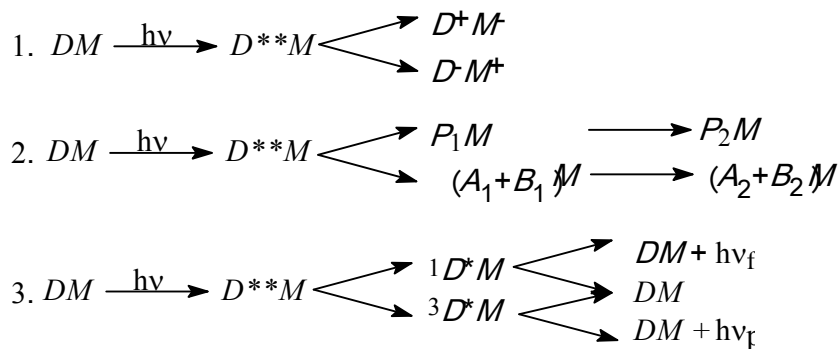


Рис. 4. Енергетична діаграма аніона резазурину при видовженні дисоціюючого N-O-зв'язку.

При збудженні молекули в довільний стан, що лежить вище дисоціативного стану, здійснюються релаксаційні процеси, при яких збудження крок за кроком проходить всі 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 Тереніним 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 відносяться квантові переходи між чисто 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 переносу електрона між високозбудженою молекулою та оточенням (матрицею) тощо. Якщо проміжний стан є дисоціативним (див. рис.4), то фотодисоціація буде протікати нерівноважним чином і квантовий вихід фотодисоціації може досягати 100%.

Наведений вище розгляд фізики процесів у високозбудженому стані молекул показує, що бруто-схема процесів може бути представлена у вигляді:



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 переносу електрона від високозбудженої молекули барвника на матрицю або навпаки. У результаті протікання 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 представляє релаксаційний процес 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, представлений на рис.5.

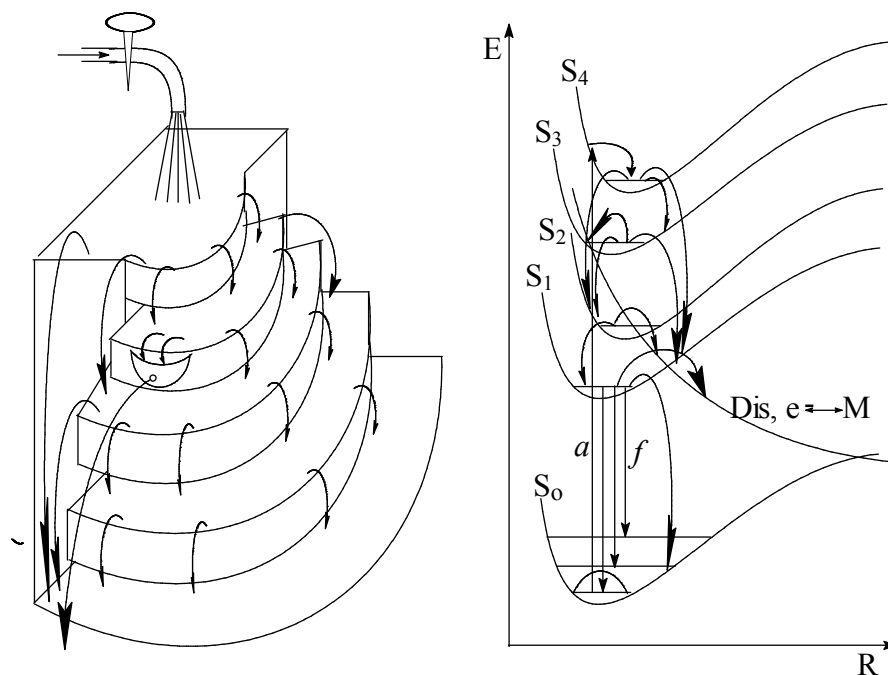


Рис.5. Схема процесів релаксації молекули з високозбудженого стану, що нагадує каскадний водоспад.

Припустимо, що за допомогою збудження ми перевели молекулу в N-ий збуджений стан. Будемо враховувати 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 ε_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-який локалізований нижче збуджений стан.

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:

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

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

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

тобто зменшиться в 3÷6 разів.

Отже, аналіз рівнянь (24) -(26) показує, що квантовий вихід процесів фотодисоціації та фотопереносу електрона, обумовлених константами швидкості k_{dis} і k_e , повинен зменшуватися зі збільшенням енергії збудження, якщо релаксаційні процеси протікають 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 ($\nu > \nu_{кр}$). Отже, 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 випадку 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 внаслідок фотопереносу 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 $k_{1,0}$ представляє суму випромінювальних і безвипромінювальних процесів релаксації молекули в основний стан. Остання формула вірна як при наявності всіх процесів, врахованих у формулах (24) – (26), так і у випадку, коли релаксаційні процеси здійснюються тільки між найближчими станами. Отже, дослідженнями кінетики зміни концентрації молекул з S_1 -стану неможливо вивчати механізми релаксації молекули з високозбудженого стану. Єдиний вихід - проведення досліджень фотоактивності (фотохімічні перетворення, фотоперенос електрона між молекулою барвника та матрицею) і часу життя молекул у високозбудженому стані.

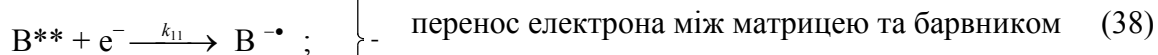
Як випливає з квантовохімічних розрахунків, фотоперенос електрона з аніона резазурину на матрицю не викликає протікання вторинних фотохімічних процесів. Про це свідчить більша енергія зв'язку N→O, рівна 3,4 еВ для аніона та 4,25 еВ для радикала R[•]. Крім того, енергетичне положення електрона в T(σσ*)- 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 (λ_m = 667 нм) і з'являється нова смуга при 740 нм. Смуга з λ_m = 740 нм виникає також у підкислених розчинах МБ внаслідок зворотного перетворення звичайної молекули в протоновану відповідно до реакції МБ+H⁺ ↔ МБН⁺. При цьому в спектрі поглинання спостерігаються ізобестичні точки.

Таким чином, у цьому випадку в схему реакцій (1)-(12) необхідно ввести додаткові реакції (введемо позначення МБ·С1 = В):



катіон-радикал барвника,



Замість реакцій (11) і (12) варто записати



Розрахунки показують, що реакція (40) є єдиною можливою реакцією переносу водню (протона) від матриці на МБ⁺. На користь такого твердження говорить той факт, що енергія зв'язку між атомом азоту в МБ·С1⁺ і атомом водню (5,25 еВ) на 1,65 еВ більше енергії

аналогічного зв'язку між МБ·СІ і Н (3,6 еВ) і перевищує енергію С-Н- зв'язку в полімерній матриці, яка у випадку sp^3 - гібридизації атомних орбіталей складає 4,2 еВ [10].

На користь можливості протікання реакції (41) говорить видовження зв'язку S-C у МБ·СІ після переносу електрона і розпушуючий характер наполовину заповненої МО в області зв'язку S-C. Проте, процес утворення продукту з відновленої молекули МБ·СІ⁻, 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:

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

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

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

При цьому кінетика фотознебарвлення МБ буде описуватися 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 $6 \div 7$. Звідси знаходимо співвідношення констант k_5 і k_{12} , що виявилось рівним $5 \div 6$ 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 зроблені наступні 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 дозволяє 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 переносом 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 протікає нерівноважним чином, величина квантового виходу може досягати 100%.

4. Дисоціативний стан молекул барвників 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 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 можливо як в одноквантовому, так і у двоквантовому процесі.

6. Факт нестабільності високозбуджених молекул є універсальним.

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

Література

- [1]. П.О.Кондратенко, Ю.М.Лопаткін. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників // Фізика і хімія твердого тіла, 2004, т.5, №3, С.474-480.
- [2]. П.А.Кондратенко, В.А.Максимюк, Л.Я.Танцюра. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде //Хим. физика. 1983. №7. С. 955-962
- [3]. Е.А.Тихонов, М.Т.Шпак. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. / Киев: Наукова думка. 1979. – 384 с.
- [4]. М.В.Бондар, О.В.Пржонская, А.В.Резниченко, Е.А.Тихонов. Фотостойкость лазерных красителей в полиуретане при возбуждении светом различной интенсивности. //Оптика и спектроскопия, 1987. – т.12.вып.6. – с.1351-1355.
- [5]. W. Theil and A. Voityuk. Extension of the MNDO Formalism to d Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results. // Theo. Chim. Acta. – 1992. – V.81. – P. 391-404.
- [6]. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart. AM1: a new general perpous quantum mechanical molecular model. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – V.107. (№ 13. (P. 3902-3909.
- [7]. И.П.Жарков, П.А.Кондратенко, М.В.Курик. О природе концентрационного смещения спектров поглощения и флуоресценции эозина в полимерной матрице // Оптика и спектроскопия, 1980. - Т.49, вып.3. - С.523-527.
- [8]. П.А.Кондратенко, С.Ю.Лопаткин, Ю.М.Лопаткин, Т.Н.Сакун. Фотоэлектрические свойства полимерных слоёв с красителями // Вісник Сумського державного університету, сер. фіз., мат., мех. - 2007. - № 1. - С. 145-153
- [9]. П.А.Кондратенко. Роль электростатического взаимодействия в процессах комплексообразования // Теор.и эксп. химия. - 1986. - Т.22, N5. - С.591-596
- [10]. П.О. Кондратенко. Фотохімічна дія світла. / Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”. - 2005. – 401 с.

- [11]. В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, М.В.Алфимов, Л.И.Тылтина, Л.Ф.Авраменко. Фотолиз азидов. фотодиссоциация пара-азидомалахитового зеленого. // Химия высоких энергий. – 1979. - т.13, №2. – С. 156-160.
- [12]. П.О.Кондратенко, Ю.М.Лопаткин, Т.М.Сакун. Процеси релаксації в високозбуджених молекулах резазурину // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. - Т.8, №1. - С.100-108.
- [13]. В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов/ Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / Л.; Наука. – 1977. – 312 с.

ФИЗИКА ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЕЙ

П.А. Кондратенко *, Ю.М. Лопаткин **, Т.Н. Сакун *

(* - Национальный авиационный университет, ** - Сумский государственный университет)

В данной работе проведен цикл экспериментальных и теоретических исследований процессов, которые протекают при релаксации молекулы с высоковозбужденного состояния, полученного как при одноквантовом ($S_0 \rightarrow S_n$), так и двухквантовом ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_n$) возбуждении. В качестве объекта исследования использованы полимерные слои с красителями (резазурин, метиленовый голубой и бриллиантовый зеленый), используемыми как рабочее вещество в лазерах на красителях, как светочувствительное соединение в процессах записи информации и т.д.

Показано, что релаксация молекулы с высоковозбужденного состояния включает как равновесные, так и неравновесные процессы. К неравновесным процессам относятся квантовые переходы между промежуточными чисто электронными возбужденными состояниями. Оказалось, что в промежуточных электронных состояниях система может жить на протяжении нескольких колебаний, которые характеризуют данное состояние. Такой эффект приводит к возможности осуществления из промежуточных состояний процессов диссоциации молекулы и процессов переноса электрона между высоковозбужденной молекулой и окружением (матрицей).

Показано, что все без исключения молекулы, находясь в высоковозбужденном состоянии, имеют фотохимическую нестабильность, которая ставит новые проблемы для различных случаев использования красителей.

Ключевые слова: высоковозбужденные состояния молекул, релаксация возбуждения, квазиравновесные процессы, фотохимическая нестабильность.

PHYSICS of the HIGH-EXCITED STATES IN PHOTSENSITIVE MATERIALS ON THE BASIS OF DYES

P.O.Kondratenko*, Yu.M.Lopatkin**, T.M.Sakun*

(* - National Aviation University, ** - Sumy State University)

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.

Key words: highly excited states of molecules, relaxation of excitation, quasi-equilibrium processes, photochemical instability.