

П.О. Кондратенко<sup>1</sup>, Ю.М. Лопаткін<sup>2</sup>, Т.М. Сакун<sup>1</sup>

## Процеси релаксації в високозбуджених молекулах резазурину

<sup>1</sup>Національний авіаційний університет,

<sup>2</sup>НДІ фізики Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова

На підставі експериментальних та теоретичних досліджень релаксації молекул барвників з високозбуджених станів показано, що процес релаксації відбувається за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між  $S_n$  та  $S_1$  ( $T_1$ ) – станами, причому на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена рівноважним процесом, а на інших – нерівноважним. Оскільки між  $S_n$  та  $S_1$  – станами можуть лежати стани з переносом електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан, характерний для даної молекули, короткочасна локалізація збудження на цих високозбуджених станах спричинить дисоціацію молекули чи фотопровідність зразка. Співвідношення ймовірностей захоплення збудження на ці стани та ймовірності релаксації в  $S_1(T_1)$  – стан є внутрішньою властивістю молекули і не залежить від енергії збудження молекули.

Показано, що основним механізмом фотопровідності є генерація дірок в матриці. Фотодисоціація молекул барвника є наслідком захоплення електрона розпушуючою  $\sigma^*$ -МО, локалізованою переважно на дисоціуючому зв'язку. Для молекули резазурину дисоціативним є  $T(\sigma\sigma^*)$ - стан, а для метиленового голубого –  $T(\pi\sigma^*)$ - стан. Збудження молекули в дисоціативний стан можливе як в одноквантовому, так і в двоквантовому процесі.

*Стаття постуила до редакції 24.07.2006; прийнята до друку 10.10.2006.*

### Вступ

Поведінка молекул в високозбуджених станах є актуальною проблемою сучасної фізики. Це викликано, з одного боку, тим, що широкого вжитку набули джерела високоенергетичного (ультрафіолетового та рентгенівського) випромінювання, в тому числі набула широкого використання техніка пікосекундних та фемтосекундних лазерних імпульсів. З іншого боку, процесам релаксації збудження молекул приділялось дуже мало уваги. Вважалось, що неухильно працюють закони фотохімії:

1. Фотохімічні зміни відбуваються лише завдяки дії світла, поглинутого системою (Гротгус, 1818, Дрепер, 1843).

2. Кожен поглинутий квант світла в первинному фотофізичному процесі здатний активувати лише одну молекулу (Ейнштейн, 1912).

3. При поглинанні кванта світла збуджена молекула може з певною ймовірністю виявитися в нижньому збудженому синглетному ( $S_1$ ) чи триплетному ( $T_1$ ) станах.

4. В переважній більшості фотохімічних процесів, які протікають в розчинах органічних молекул, бере участь лише збуджені в  $S_1$  чи  $T_1$  стан молекули (Теренін, Каша).

Довгий час вважалось, що так і повинно бути,

оскільки релаксаційні процеси здебільшого є швидкими і нерівноважними, а всілякі рівноважні процеси можуть відбуватись лише за участю  $S_1$  чи  $T_1$  станів молекули. Та з'явилися численні експериментальні дані, які показують, що процеси релаксації збудження не заважають протіканню важливих для науки і практики процесів у високозбуджених станах. Наприклад, дослідження фотопровідності кристалів лінійних поліаценів (антрацен, тетрацен, пентацен) [1] показало, що опромінювання кристалів монохроматичним світлом з довжиною хвилі, яка відповідає довгохвильовій смугі поглинання, спостерігається фотопровідність з дуже низькою ефективністю, в той час як короткохвильове опромінювання ( $h\nu > \Delta E_G$ , де  $\Delta E_G = E_h - E_e$  – ширина енергетичної щілини між рівнями провідності, зумовленими дірками і електронами) забезпечує квантову ефективність фотопровідності, близьку до одиниці. Отже, в процесі релаксації високозбудженого стану збудження молекули може зупинитись на проміжному стані, який відповідає переносу електрона між молекулою і кристалом. Процеси розділення зарядів при нерівноважній релаксації високозбудженого стану розглядалися теоретично ще в працях Онзагера [2]. Модель Онзагера сприяла повноті викладу матеріалу в [1].

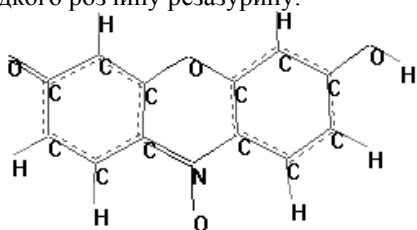
Інша група відомих процесів, які супроводжують

релаксацію молекул з високозбудженого стану є флуоресценція типу  $S_2 \rightarrow S_0$  в розчинах молекул азулену [3] та поліметинових барвників [4]. Специфіка енергетичної структури цих молекул полягає в тому, що для них характерна велика енергетична відстань між станами  $S_2$  та  $S_1$ , що робить неконкурентним канал безвипромінювальної релаксації.

Відома і третя група процесів, яка виявилась при дослідженні спектральної чутливості процесів фотодисоціації азидів барвників [5-7]. В цьому випадку виявилось, що опромінювання розчину вказаних азидів монохроматичним світлом з області довгохвильової смуги поглинання квантовий вихід фотодисоціації не перевищував 0,01, в той час як при опромінюванні світлом з  $\lambda < \lambda_{кр}$  ( $\lambda_{кр}$  – критична величина довжини хвилі опромінювання) квантовий вихід значно зростає (майже до одиниці).

## I. Експериментальні дослідження

В даному повідомленні ми зупинимось на таких же процесах, які спостерігаються лише в високозбуджених станах барвників. За основу взяті експериментальні та теоретичні дослідження твердого (в полімерних матрицях різної природи: полівініловий спирт (ПВС), полівінілацетат (ПВА), полівінілетилаль (ПВЕ) і полівінілпіролідон (ПВП)) та рідкого розчину резазурину.



Результати порівнюються з отриманими для метиленового голубого та діамантового зеленого [8,9].

Перший відноситься до класу оксазинових, другий – тіазинових, а третій – трифенілметанових барвників.

Спільним для цих барвників є поглинання у видимій області спектра. Розчини резазурину добре флуоресцюють в червоній області спектра, тому їх можна використовувати як робочу речовину в лазерах на барвниках. В той же час розчини метиленового голубого та діамантового зеленого майже не флуоресцюють, проте мають велику оптичну густину, що дозволяє використовувати їх для виготовлення чорнила чи бактерицидних розчинів. Спектроскопічні властивості резазурину описані нами в [10].

При низьких інтенсивностях опромінювання світлом з видимої області спектра ( $\lambda > 450$  нм,  $I_0 \ll 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>) розчини виявляються стабільними. Проте, збільшення інтенсивності до рівня  $\geq 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> приводить до помітного протікання фотохімічних процесів обезбарвлювання барвників (I) та (II), швидкість яких виявилась пропорційною до квадрату

інтенсивності світла. Барвник (III) не має фото чутливості до видимої області спектра.

Експериментальні результати щодо константи швидкості ( $k_0 = \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ ) обезбарвлювання резазурину при опромінюванні монохроматичним світлом ртутної лампи ( $\lambda = 546$  нм) наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1**

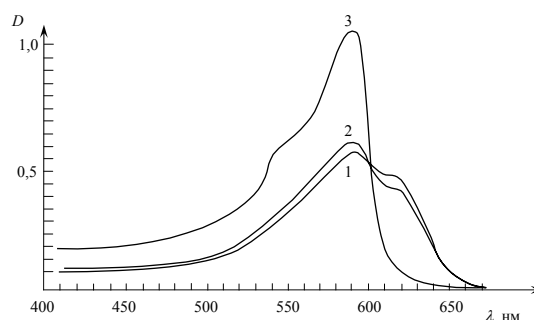
Знайдені експериментально величини константи швидкості обезбарвлювання резазурину. Для розрахунків використана оптична густина в довгохвильовій смугі поглинання

Потужність, Дж/м <sup>2</sup>	Константа швидкості $k_0$ , с <sup>-1</sup>
$10^4$	6
$10^3$	$6 \cdot 10^{-2}$
$10^2$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
10	-

з таблиці 1 випливає, що спостерігається квадратична залежність між константою швидкості обезбарвлювання резазурину і інтенсивністю світла ( $k_0 \sim I_0^n$ ,  $n = 2$ ). Така залежність свідчить про те, що процес збудження молекули включає первинне збудження в  $S_1$ -стан, інтерконверсію  $S_1 \rightarrow T_1$ , з подальшим збудженням з  $T_1$  в  $T_n$ - стан [8,9]. Обезбарвлювання резазурину приводить до появи в опромінених місцях слабкого оранжевого кольору на синьому фоні неопроміненої плівки (рис. 1).

Відзначимо, що у випадку метиленового голубого показник  $n = 1,85$ . Величину показника  $n$  для резазурину та метиленового голубого можна пояснити тим, що у випадку резазурину час релаксації  $\tau_i$  молекули з триплетного в основний  $S_0$  стан ( $1/t \gg \epsilon_i I_0$ , де  $\epsilon_i$  – коефіцієнт екстинкції для  $T_1 \rightarrow T_n$  – поглинання) суттєво менший, ніж для метиленового голубого ( $1/\tau_i \sim \epsilon_i I_0$ ).

Дослідження фотохімічних властивостей твердих



**Рис. 1.** Спектри поглинання резазурину: 1 – до опромінювання; 2 – після опромінювання світлом ( $\lambda = 546$  нм) з інтенсивністю  $10^2$  Дж/см<sup>2</sup> протягом 375 с; 3 – після опромінювання світлом з інтенсивністю 1 Дж/см<sup>2</sup> протягом 6 с.

розчинів барвників показало, що використання УФ випромінювання (ртутна лампа, світлофільтр УФС-2,  $\lambda < 330$  нм) приводить до обезбарвлювання всіх барвників. При цьому для метиленового голубого

крім реакції обезбарвлення є ще й реакція протонування [8]. Для резазурину та діамантового зеленого зафіксована лише одна реакція фотоперетворення барвника. В цих дослідженнях (при довжинах світлових хвиль, менших за критичну ( $\lambda < \lambda_{кр}$ )) швидкість фотохімічних процесів пропорційна інтенсивності світла. Окремим дослідом встановлено, що лінійний фотохімічний процес при опромінуванні світлом з  $\lambda = 365$  нм відсутній. Аналогічно показано, що опромінування розчинів барвників монохроматичним світлом з  $\lambda = 313$  нм супроводжуються лінійними фотохімічними процесами.

Подальші дослідження показали, що у випадку резазурину фотохімічні перетворення приводить до розриву зв'язку N-O. Цей зв'язок утворено внаслідок взаємодії повністю зайнятої n-молекулярної орбіталою (n-МО), локалізованої на атомі азоту, і повністю вільної p-атомної орбіталою (p-АО), локалізованої на збудженому атомі кисню. Такого типу зв'язки характерні для екзотичної молекули ХеО<sub>3</sub> (зв'язки типу Хе-O).

У випадку метиленового голубого опромінування приводить до протікання двох паралельних фотохімічних процесів: обезбарвлення молекули (незалежно від довжини хвилі збудження) та утворення протонованого барвника (лише при збудженні УФ світлом) [8,9]. Отже, при збудженні зразка УФ світлом можливе протікання конкуруючих процесів, один із яких приводить до знебарвлення молекул, а другий – до протонування. Співвідношення виходів знебарвлених і протонованих молекул барвника слабко залежить від інтенсивності опромінування. Останнє свідчить про те, що з високозбудженого синглетного стану можливе протікання кількох конкуруючих процесів (релаксація в S<sub>1</sub>- стан, дисоціація, фотоперенос електрона тощо), співвідношення швидкостей яких є характеристиками цього стану і тому не залежать від інтенсивності УФ світла.

Обезбарвлення барвника завжди супроводжується генерацією носіїв струму, тобто, існує фотоперенос електрона між матрицею і збудженою молекулою барвника. В роботі [8] ми показали, що такий перенос електрона в метиленовому голубому супроводжується перенесенням атома водню від матриці до іонізованої молекули барвника, в результаті чого в спектрі поглинання з'являється смуга протонованого барвника. Пошуки аналогічної реакції для резазурину не увінчалися успіхом.

При фотоелектричних дослідженнях електричне коло складалося з джерела ЕРС, зразка та вхідного опору електромметра. Світло збудження завжди падало на віддалену від вимірювального електрода електромметра поверхню зразка, поміщеного у вимірювальну комірку.

Для знаходження полярності носіїв струму досліджена фото-ЕРС. В цьому випадку електричне коло складалось з досліджуваного зразка, ізолюючої тefлонової прокладки та вхідного опору електромметра.

Кінетика фото-ЕРС не залежала від того, біля якого електрода поміщали прокладку. Виявилось, що при опромінуванні полімерного шару виникає фото-ЕРС із позитивною полярністю на вимірювальному електроді. При вимиканні світла ЕРС зникає. З кожним наступним циклом опромінування величина фото-ЕРС падає. Паралельно спостерігається зменшення оптичної густини в смугі поглинання барвника. При цьому зменшення оптичної густини повністю корелює зі зменшенням максимального значення фото-ЕРС. Це явище цілком зрозуміле з огляду на те, що релаксація високозбудженої молекули барвника здійснюється з залученням всіх проміжних станів молекули, серед яких є дисоціативний стан, стан з переносом електрона між молекулою барвника і матрицею, інші синглетні та триплетні збуджені електронно-коливальні стани молекули.

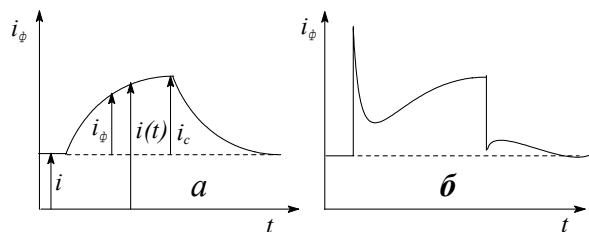
Експериментальні результати, отримані при вимірюванні фото-ЕРС, можна пояснити в такий спосіб. При освітленні однієї з поверхонь у зразку виникає градієнт концентрації носіїв струму, спрямований у бік освітлюваної поверхні. Внаслідок дифузії відбувається рух носіїв струму в область з меншою концентрацією. Тобто, напрямком руху носіїв струму збігається з напрямком поширення світла. Знаходячи таким чином полярність фото-ЕРС, можна судити про знак носіїв струму. Експериментальні дані дозволяють зробити висновок про те, що в досліджуваних зразках присутні два механізми провідності: іонна, обумовлена домішками в матриці, і діркова, викликана наявністю барвника. У кінетиці іонний механізм виявляється як повільна компонента кривої наростання (спадання) фотоструму, а діркова – як швидка.

Була досліджена фотопровідність органічних барвників у твердих полімерних матрицях при збудженні прямокутним імпульсом світла. Спочатку зразки витримувались під постійною напругою (для більшості з них бралось  $U = 80$  В) протягом деякого часу, поки не установиться стаціонарний темновий струм. Потім через прозорі електроди комірки зразок освітлювався світлом від ртутної лампи, причому світло фокусувалось таким чином, щоб площа світлового пучка збігалася з розмірами вхідного вікна в комірку. При цьому на самописці фіксувалася поява фотоструму  $i_f$ , який зростав експоненціально до деякого стаціонарного значення  $i_c$ . Час установлення стаціонарного фотоструму залежав від концентрації барвника, природи полімерної матриці та наявності луку (КОН) в шарі і складав від однієї до декількох хвилин.

Після припинення освітлення струм приблизно за той же проміжок часу досягав свого вихідного значення. Типова кінетика наростання і спаду фотоструму для більшості зразків представлена на рис. 2а.

Трохи складніший характер мала кінетика фотопровідності для шару ПВЕ з резазурином без луку. Як видно з рис. 2б, фотострум зразка має дві компоненти: швидку і повільну, котрі, складаючись, дають такий складний вигляд кривої. Швидка

компонента зустрічалась і в деяких інших зразках, причому в них вона сприяла не збільшенню, а різкому спадові фотоструму в перший момент після включення опромінювання. Ця компонента



**Рис. 2.** Кінетика фотоструму при опромінюванні прямокутними імпульсами світла ПВП, ПВА, ПВС (а) та ПВЕ (б) з резазурином ( $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>).

фотоструму швидко зникає, а для деяких зразків взагалі не виявляється. Її швидке зникнення свідчить про те, що в об'ємі зразка є пастки, які захоплюють електрони чи дірки, або ж носії струму локалізуються біля поверхні зразка, створюючи подвійний електричний шар.

Як видно з рис. 2а, релаксаційна крива наростання фотоструму має експонентні ділянки (тобто на значному протязі релаксація відбувається в умовах постійного часу життя). Щоб одержати з неї які-небудь кількісні відомості, було припущено, що наростання фотоструму відбувається за законом:

$$i(t) = i_0 + i_c \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \text{ звідки}$$

$$\tau = -\frac{t}{\ln \left[ 1 - \frac{i(t) - i_0}{i_c} \right]}.$$

Доцільно отримані результати зобразити в координатах  $\ln \left[ 1 - \frac{i_\phi}{i_c} \right] = f(t)$ , де  $i_\phi = i(t) - i_0$  для кривої наростання фотоструму. При цьому експонентні ділянки зобразилися прямими лініями з нахилом, що визначає  $\tau$ .

Знайдені часи життя зведені в таблицю 2, звідки видно зміну  $\tau$  в залежності від концентрації резазурину в полімерній матриці, а також в присутності луку. Слід зазначити, що в присутності резазурину та луку крім вказаної в табл. 2 компоненти фотопровідності є ще й слаба компонента, характерна для чистого полімеру.

Дослідження залежності величини фотоструму від інтенсивності світла показало, що  $i_\phi \sim I_0^2$ . Така залежність характерна при наявності двоквантових процесів збудження і підтверджує результати, отримані при дослідженні фотохімічних процесів.

З метою з'ясування впливу концентрації барвника на фоточутливість полімерного шару вивчена залежність  $i_\phi/i_0 = f(t)$  для різних концентрацій резазурину. Виявилось, що в шарі ПВС збільшення концентрації барвника підсилює зміну фотоструму відносно темного струму  $i_0$ . Аналогічна картина

**Таблиця 2**

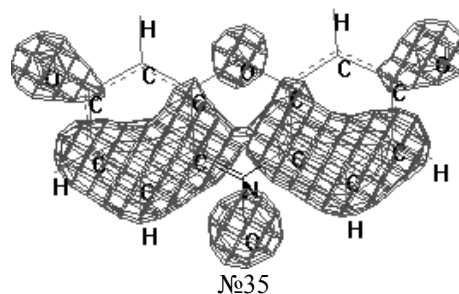
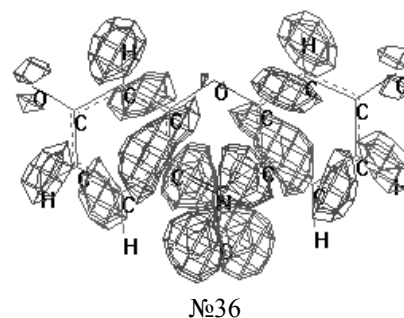
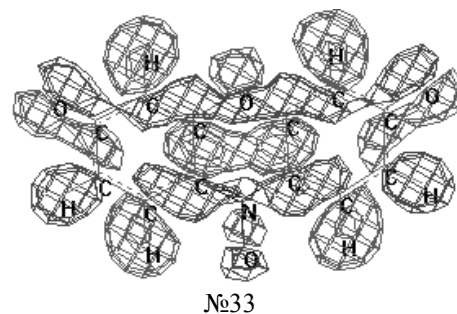
Часи релаксації фотоструму  $\tau$  (с)  
(опромінювання без світлофільтра)

Полімер	Чистий	$c=10^{-3}$	$c=10^{-3}$ , КОН	$c=10^{-4}$ , КОН
ПВП	123	90	65	78
ПВЕ	42	42	70	95
ПВА	67	60	76	-

спостерігається і в матрицях ПВП і ПВА, причому введення луку ще більш підсилює кінетику наростання фотоструму. Однак, додавання КОН до полімеру ПВЕ з концентрацією резазурину  $C = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> знижує фоточутливість зразка.

Для метиленового голубого відношення величини фотоструму при насиченні до темного складало близько 20 %, тобто фоточутливість даного матеріалу виявилася помітно гіршою полімерних шарів, що містять резазурин.

## II. Енергетична структура резазурину



Для дослідження енергетичної структури резазурину використані квантовохімічні розрахунки

(методи MNDO/d та AM1 [11,12]). Для одержання повноти картини всіх можливих перетворень в твердих розчинах резазурину досліджено 6 різних структур (табл. 3 і 4). Перші три структури можуть існувати в полярних розчинах [10]. В неполярних розчинниках, якими є полімерні шари, слід чекати присутність недисоційованих структур №(4-6), а також структури №2.

Крім того, досліджені продукти, отримані зі всіх шести структур внаслідок фотопереносу електрона від матриці на молекулу барвника та від молекули барвника на матрицю, з метою встановлення можливості протікання вторинних процесів: переносу атома водню від матриці на катіон-радикал чи аніон-радикал барвника, а також темного розриву зв'язку N-O.

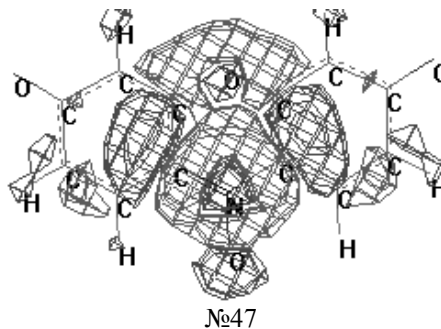
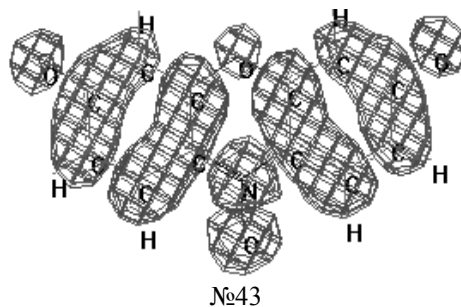
В квантово-хімічних розрахунках враховані 42 повністю заповнені  $\pi$ - і  $\sigma$ -МО, а також всі незаповнені  $\pi^*$ - і  $\sigma^*$ -МО. Для оптимізації структури спочатку скористались методами молекулярної механіки, а потім методами MNDO/d чи AM1 з конфігураційною взаємодією (враховано 12 зайнятих і 8 незайнятих МО). Така розрахункова процедура дозволила знайти геометричну структуру з мінімальною енергією.

Логічно було б очікувати, що фотодисоціація молекули можлива зі збудженого стану, утвореного внаслідок збудження електрона з повністю зайнятої зв'язуючої МО, частково чи повністю локалізованої на дисоціуючому зв'язку, на вільну розпушуючу МО, локалізовану на тому ж зв'язку. Виявилось, що при рівноважній конфігурації аніона резазурину є дві повністю делокалізовані зайняті  $\sigma$ -МО (№33 і №36), перша з яких містить незначний вклад зв'язуючого зв'язку N-O, а друга - розпушуючого. Крім того, є ще одна  $\pi$ -МО (№35), яка містить зв'язуючий N-O-зв'язок, причому вклад цього зв'язку майже відсутній в рівноважній конфігурації і суттєво зростає в процесі дисоціації.

Серед незайнятих МО є одна  $\pi^*$ -МО (№43) і одна  $\sigma^*$ -МО (№47), які містять вклад розпушуючого зв'язку N-O. Значимо, що в процесі дисоціації молекули  $\sigma^*$ -МО повністю локалізується на N-O-зв'язку.

Аналогічні МО є і для інших конфігурацій резазурину.

Розрахунки показали, що квантовий перехід з  $\sigma$ -МО №33 чи  $\pi$ -МО №35 на  $\pi^*$ -МО №43 і  $\sigma^*$ -МО №47



не можуть спричинити дисоціацію N-O- зв'язку, оскільки відповідна потенціальна поверхня має великий потенціальний бар'єр. Єдиний квантовий перехід, який може спричинити дисоціацію молекули, це перехід з  $\sigma$ -МО №36 на  $\sigma^*$ -МО №47.

Для прикладу наведемо результати квантово-

**Таблиця 3**

Величина енергії  $h\nu$  квантового переходу  $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$ , синглет-триплетного розщеплення  $\Delta E$  для  $\sigma\sigma^*$ -стану та бар'єру в  $T(\sigma\sigma^*)$ -стані, а також енергія зв'язку в молекулі резазурину

№	Молекула	$h\nu$ , eV ( $\lambda$ , nm)	Розщеплення $\Delta E$ , eV	Бар'єр, eV	Енергія зв'язку, eV
1	Резазурин- $H^+$	5,36 (231,1)	0,27	0,54	-116,74
2	Резазурин	5,23 (237,1)	0,42	0,69	-120,47
3	Резазурин-	5,57 (222,4)	0,36	0,14	-120,47
4	Резазурин-HCl-s	6,27 (197,6)	0,17	0,45	-123,43
5	Резазурин-Na-as	5,46 (227,1)	0,43	0,47	-120,10
6	Резазурин-Na-sim	5,39 (230,2)	0,42	0	-121,09

**Таблиця 4**

Потенціал іонізації  $I_G$  та енергія спорідненості  $E_A$  резазурину до електрона

№	Молекула	Величина $I_G$ , eV	Величина $E_A$ , eV	$D^+M^-$	$D^-M^+$
1	Резазурин- $H^+$	12,91	7,03	13,10	2,96
2	Резазурин	8,28	2,5	8,47	7,49
3	Резазурин-	4,18	-1,01	4,37	11,0
4	Резазурин-HCl-s	9,17	2,11	9,36	7,88
5	Резазурин-Na-as	7,11	1,51	7,30	8,48
6	Резазурин-Na-sim	7,87	2,21	8,06	7,78

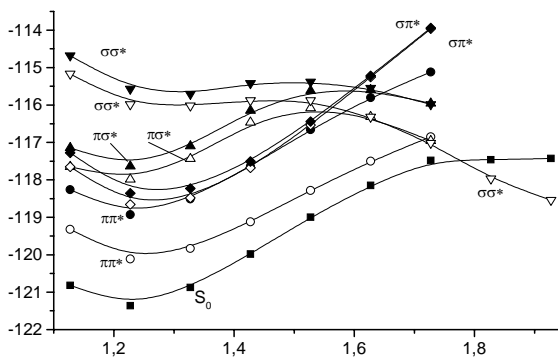


Рис. 3. Енергетична діаграма аніона резазурину (розрахунок за методом АМ1).

хімічних розрахунків для аніона резазурину (№3) та резазурину-Na-sim (№6). Енергетичні діаграми інших структур якісно подібні до наведених на рис. 3 і 4.

На рис. 3 і 4 наведені квантові переходи між зайнятими МО ( $\sigma$ -МО №36 і  $\pi$ -МО №42) та вільними ( $\pi^*$ -МО №43 і  $\sigma^*$ -МО №47) молекулярними орбіталями. Видно, що лише квантовий перехід в  $T(\sigma\sigma^*)$ -стан приводить до дисоціації N-O-зв'язку з утворенням атома кисню в триплетному стані та молекули резазурину. Як впливає з таблиці 3, потенціальна поверхня  $T(\sigma\sigma^*)$ - стану може мати потенціальну яму (зумовлену тим, що  $\sigma$ -МО №36 має вклад розпушуючого N-O-зв'язку), величина якої визначає бар'єр для реакції дисоціації. Проте, такий бар'єр міг би впливати на процес дисоціації при пониженні температури в конденсованому стані. В нормальних же умовах (кімнатна температура) в процесі релаксації збудження ми помітили два ефекти, які дозволяють нівелювати наявність цього

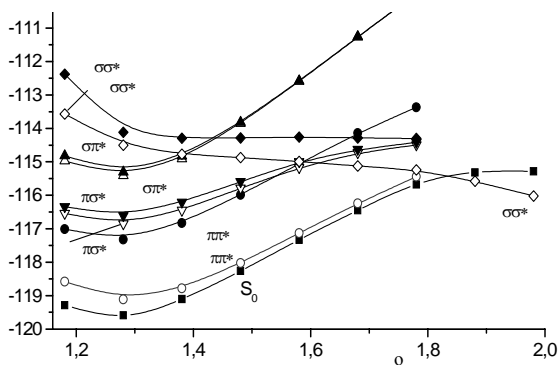


Рис. 4. Енергетична діаграма резазурину натрію (розрахунок за методом АМ1).

бар'єру. З одного боку, процес дисоціації може протікати з нетермалізованого  $T(\sigma\sigma^*)$ - стану, коли бар'єр не буде мати суттєвого значення, а з другого - геометрія молекули може бути далекою від оптимальної структури. Останнє, як показують розрахунки, приводить до того, що величина бар'єру може змінюватись в широких межах (наприклад  $\pm 1$  eV). Тому завжди є скінченна ймовірність того, що дисоціація з  $T(\sigma\sigma^*)$ - стану відбудеться впри будь-якій структурі резазурину.

Звертаємо увагу на той факт, що квантовий перехід  $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$  характеризується інтенсивною смугою поглинання ( $f = 0,64$ ) на відміну від квантових переходів в  $S(\pi\sigma^*)$  чи  $S(\sigma\pi^*)$  стани, яким відповідає дуже мала величина сили осцилятора (відповідно, 0,018 і 0,003), що не дозволить збудити молекулу безпосередньо в ці стани.

Використані нами методи квантово-хімічних розрахунків в принципі дають результати, які добре узгоджуються з експериментальними даними. Проте, у випадку резазурину теоретичні величини квантових переходів виявились завищеними відносно експериментальних. Ми дослідили цей факт і помітили, що, вводячи поправочний коефіцієнт 0,76 для всіх квантових переходів, можна отримати результати, які повністю узгоджуються з експериментальними даними. Використовуючи цей коефіцієнт для визначення енергії  $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$  квантового переходу, знаходимо, що для всіх структур (крім №4) цей квантовий перехід сформує смугу поглинання в області від 292 до 312 нм, а для структури №4 – 260 нм. Такі дані дійсно узгоджуються з експериментальними.

Розглянувши ланцюг, який містив всі складові полімерної молекули, знаходимо, що для створення аніона полімеру необхідно витратити -0,185 eV, тобто, енергія спорідненості від'ємна. Для іонізації макромолекули полімеру необхідно витратити 9,987 eV. Складаючи енергії, необхідні для переносу електрона від матриці (M) до барвника (D) (утвориться іонна пара  $D^+M^-$ ), а також від барвника до матриці (утвориться іонна пара  $D^+M^-$ ), знаходимо, що на першому етапі фотоперенос електрона від барвника до матриці можливий для двох структур (3 і 5, табл. 4). Для решти структур можливий лише перенос електрона від матриці до барвника. Враховуючи той факт, що структура №5 енергетично не вигідна в полімерній матриці, для створення структури  $D^+M^-$  залишається лише аніон резазурину (структура №3). Проте, така структура резазурину можлива лише в полярних розчинах, коли електролітична дисоціація віддалить аніон натрію. Полімерні матриці, з якими ми працювали, в середньому є неполярними, проте в ближньому оточенні полярність може проявитись, що накладе відбиток на справжній структурі резазурину. Розрахунки показують, що енергетично вигідною є структура, коли катіон натрію локалізується поза площиною молекули поблизу групи NO. Виявилось, що переміщення натрію паралельно поверхні одного з фенільних фрагментів несуттєво змінює енергію системи. Тому справжня локалізація натрію буде зумовлена взаємодією з матрицею і логічно очікувати певного розподілу ймовірності локалізації натрію відносно аніона резазурину. Зрозуміло, серед цих структур будуть і ті, що зумовлюють утворення іонної пари  $D^+M^-$ . Проте, слід чекати, що в основному будуть створюватись пари  $D^+M^-$ .

Очевидно, що полярність нейтральної молекули резазурину і взаємодія її з ближнім полярним оточенням теж сприятимуть можливості утворення  $D^+M^-$ , хоч і з меншою ймовірністю (більша різниця

енергій для структур  $D^+M^-$  і  $D^-M^+$ ). Певно, катіон резазурину в будь-якій структурі може брати участь лише у створення іонної пари  $D^-M^+$ .

Отже, фотоперенос електрона сприяє в основному генерації дірок в матриці, хоч існує і можливість генерації електронів. Оскільки з експерименту випливає, що основними носіями струму є дірки, слід вважати, що електрони в матриці захоплюються пастками і не беруть участі в провідності, а катіони барвника перехоплюють електрони з матриці, відновлюючи свою початкову форму і забезпечуючи фотопровідність зразка.

Конкуруючим процесом могло б бути перенесення енергії з високозбудженого стану барвника на локальні центри матриці, в результаті якого будуть генеруватись вільні дірки. Проте, час життя резазурину в високозбудженому стані дуже малий, внаслідок чого радіус перенесення збудження за індуктивно-резонансним чи обмінно-резонансним механізмом може виявитись меншим міжмолекулярної відстані [13], що зробить неефективним такий механізм генерації носіїв струму. Тому залишається лише перший з названих механізмів.

Розрахунки показали, що фотоперенос електрона не сприяє розщепленню зв'язку NO в молекулі резазурину (енергія NO-зв'язку у всіх випадках перевищує 3 eV).

### III. Обговорення результатів

Якщо повний час релаксації збудження з  $S_n$  в  $S_1$ -стан взяти рівним 5 пс (звичайно ця величина для різних молекул лежить в межах  $10^{-11} \div 10^{-13}$  с), а різницю енергій  $E_n - E_1 = 25000 \text{ см}^{-1}$ , то при рівномірному заповнення проміжку коливальними станами з  $\hbar\omega = 100 \text{ см}^{-1}$  (період коливання  $T = 3 \cdot 10^{-13}$  с) таких станів буде  $m = 250$  і середній час перебування збудженні поблизу коливального стану складе  $\Delta t = 2 \cdot 10^{-14}$  с, тобто в 15 раз менший періоду коливання. Із співвідношення невизначеностей знаходимо  $\Delta E = 270 \text{ см}^{-1}$ , тобто, миттєвий стан дуже розмитий в шкалі енергій. Зрозуміло, при таких співвідношеннях  $\Delta E$  і енергії одного коливання процес релаксації не може бути рівноважним. Збудження не буде відчувати дискретну енергетичну структуру і швидко релаксує в нижній збуджений стан. Залишається єдина вимога, щоб відразу молекула була збуджена в коливальний  $(1, m)$ - стан. Низькоенергетичні коливання, як правило, делокалізовані по всій молекулі. В цьому випадку хвильові функції одного і того ж коливального стану різних молекул суттєво перекриваються. Тому між відповідними коливаннями сусідніх молекул буде спостерігатись сильний зв'язок, що і зумовить малий час релаксації.

Якщо ж проміжок  $E_n - E_1$  заповнений коливальними станами з  $\hbar\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$  ( $T = 3 \cdot 10^{-14}$  с), тоді таких станів буде лише 25 з середнім часом перебування молекули в одному стані

$\Delta t = 2 \cdot 10^{-13}$  с і невизначеність енергії складе  $\Delta E = 27 \text{ см}^{-1}$ . Такий процес вже не буде нерівноважним, оскільки в кожному стані система спроможна зробити близько 7 повних коливань, перш ніж передасть енергію при зіткненні з сусідньою молекулою. Відносно довгий час перебування в коливальному стані зумовлений тим, що високочастотні коливання локалізовані на окремих зв'язках в молекулі, внаслідок чого хвильові функції коливального стану різних молекул дуже слабо перекриваються і ймовірність переносу енергії коливання буде зменшеною.

Візьмемо за аксіому той факт, що з  $n$ -го збудженого стану молекула не може релаксувати безпосередньо в  $S_1$ -стан. Це впливає з того, що при таких великих різницях енергії між  $S_1$  та  $S_2$ -станами завжди спостерігається  $S_2 \rightarrow S_0$  – флуоресценція [1,2].

З іншого боку, релаксація (внутрішня конверсія)  $S_n \rightarrow S_1$  може протікати лише завдяки ізоенергетичному переходу з  $S_n(0)$  в  $S_1(m)$  стан ( $m$  – номер коливального стану). Ймовірність конверсії  $p$  можна знайти, якщо відомий оператор збурення  $\hat{p}$ , який спричинює конверсію:

$$p = \left| \int \psi_{S_n} \hat{p} \psi_{S_1} dV \right|^2$$

Використовуючи наближення Борна-Опенгеймера, маємо  $\psi_{S_i} = \chi_{S_i} \phi_{S_i}$ , де  $\chi$  і  $\phi$  – хвильові функції коливального та електронного станів, знаходимо

$$p = \left| \int \phi_{S_n} \hat{p} \phi_{S_1} dV_e \int \chi_{S_n} \chi_{S_1} dV_v \right|^2,$$

тобто, величина  $p$  буде визначатися інтегралом перекривання коливальних функцій.

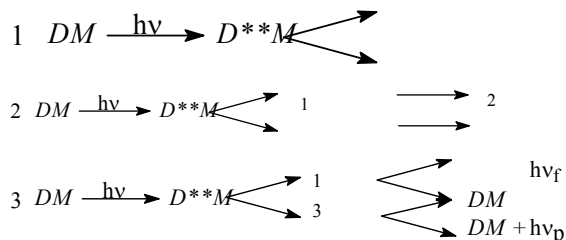
Таким чином, ймовірність внутрішньої конверсії визначається інтегралом перекривання коливальних станів. Оскільки хвильова функція  $m$ -го коливального стану в своїх межах  $m-1$  раз змінює знак, то зі збільшенням квантового числа  $m$  величина інтегралу перекривання, а отже і ймовірності квантового переходу буде швидко зменшуватись.

Наведені оцінки показують, що релаксація збудження молекул відбувається виключно за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між  $S_n$  та  $S_1$ -станами. Звичайно, час життя молекули в тому чи іншому проміжному стані буде залежати від відстані до найближчого нижнього стану, а також від ймовірності безвипромінювального квантового переходу між цими станами. Отже, слід чекати, що на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена рівноважним процесом, а на інших – нерівноважним. Зокрема, 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.

Якщо виявиться, що між  $S_n$  та  $S_1$ -станами лежить стан, який відповідає переносу електрона між матрицею  $M$  і молекулою барвника  $D$  ( $D^+M^-$  чи  $D^-M^+$ ) і ймовірність безвипромінювального переходу в цей

стан конкурує з ймовірністю внутрішньої конверсії, тоді буде спостерігатись фотопровідність чи фотогальванічний ефект в досліджуваному кристалі чи твердому розчині при збудженні молекули у вищій збудженій стани. При наявності відповідної енергетичної структури молекули з високозбудженого стану може спостерігатись розрив окремого зв'язку в молекулі чи дисоціація молекули. І це при тому, що збудження в  $S_1$ -стан не буде спричинювати фотоелектричні явища чи фотодисоціацію зв'язку (молекули).

Таким чином, повна схема процесів релаксації молекули з високозбудженого стану має вигляд:



В цій схемі процес 1 відповідає за релаксацію високозбудженого стану в стан з переносом електрона між молекулою барвника і матрицею, процес 2 – за утворенням первинного продукту  $P_1$ , який в подальшому перетворюється в стабільну молекулу  $P_2$ , а також за дисоціацію зв'язку з утворенням первинних продуктів  $A_1$  і  $B_1$ , які згодом перетворюються в стабільні продукти  $A_2$  і  $B_2$ , а процес 3 – за релаксацію до нижнього збудженого  $S_1$  чи  $T_1$ -стану, який в подальшому дезактивується шляхом випромінювального (флуоресценція чи фосфоресценція) та безвипромінювального (внутрішня конверсія) переходу.

## Висновки

На підставі експериментального і теоретичного дослідження процесу релаксації молекул барвника з високозбудженого стану зроблено наступні висновки:

Релаксація збудження молекул відбувається за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між  $S_n$  та  $S_1$  ( $T_1$ ) – станами, причому на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена рівноважним процесом, а на інших – нерівноважним.

Між  $S_n$  та  $S_1$  ( $T_1$ ) – станами барвника в твердому полімерному розчині лежать стани з переносом електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан, характерний для даної

молекули. Зокрема, для резазурину дисоціативний стан відповідальний за дисоціацію N-O-зв'язку, а для метиленового голубого – S-C-зв'язку. Перехоплення збудження на вказані стани перериває ланцюг нерівноважних процесів релаксації збудження молекули.

Основним каналом релаксації збудження молекули є нерівноважний процес утворення  $S_1$  чи  $T_1$ -стану згідно з третім законом фотохімії.

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

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

Факт нестабільності високозбуджених молекул є універсальним.

Заселення стану з переносом електрона між молекулою барвника і матрицею в процесі релаксації високозбудженого стану барвника спричинює появу фотопровідності та фотогальванічного ефекту. В залежності від довжини хвилі збудження фотопровідність буде з'являтися в двоквантовому чи одноквантовому процесі.

Фотоелектричні явища в твердих розчинах барвників зумовлені двома механізмами провідності: іонною, обумовленою самою матрицею, і дірковою, яка існує при наявності барвника. В кінетиці іонний механізм виявляється як повільна компонента кривої наростання (спадання) фотоструму, а діркова – як швидка.

Полімерні шари з резазурином дозволяють створити статичний у темнових умовах і стійкий до фонового випромінювання видимого діапазону спектра матеріал, чутливий до лазерного опромінювання ( $\lambda < 650$  нм), яка зростає при збільшенні інтенсивності лазерного опромінювання. Властивості композиції, що обумовлюють її спектральну чутливість у видимій області спектра, дають можливість реєструвати лазерне випромінювання (з потужністю не менше  $5 \times 10^{-9}$  Вт/см<sup>2</sup>) та одержувати зображення з його допомогою.

- [1] Э.А. Силинш. *Электронные состояния органических молекулярных кристаллов*. Зинатне, Рига. 344 с. (1978).
- [2] L. Onsager. Initial recombination of ions // *Phys. Rev.*, **52**, pp. 554-557 (1938).
- [3] Н. Турро. *Молекулярная фотохимия*. Мир, М. 328 с. (1967).
- [4] Е.А. Тихонов, О.В. Пржонская, М.Т. Шпак. Поглощение и флуоресценция при переходах из высокозбуджених електронних состояний полиметиновых красителей // *Квантовая электроника*, (10), сс. 92-108 (1987).
- [5] В.А. Смирнов, С.Б. Бречкин, М.В. Алфимов, Л.И. Тылтина, Л.Ф. Авраменко. Фотоліз азидов. фотодиссоціація пара-азидомалахітового зеленого // *Химия высоких энергий*, **13**(2), сс. 156-160 (1979).



- [6] В.А. Смирнов, С.Б. Бричкин, М.В. Алфимов, Л.И. Тылтина, Л.Ф. Авраменко. Фотолиз азидов в твердых растворах. 2. Азиды фенилметанового ряда // *Химия высоких энергий*, **15**(6), сс. 526-530 (1981).
- [7] Л.И. Тылтина, Л.Ф. Авраменко, В.Я. Починок, С.Б. Бричкин, В.А. Смирнов. Фотолиз азидов лейкооснований трифенилметанового ряда в твердых растворах // *Укр. хим. ж.*, **48**(10), сс. 1067-1071 (1982).
- [8] П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 474-480 (2004).
- [9] П.А. Кондратенко, В.А. Максимюк, Л.Я. Танцюра. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // *Хим. физика*. (7), сс. 955-962 (1983).
- [10] П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін, Т.М. Сакун. Спектроскопічні властивості резазурину в рідких і в твердих розчинах // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 695-701 (2006).
- [11] W. Theil and A. Voityuk. Extension of the MNDO Formalism to d Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results // *Theo. Chim. Acta.*, **81**, pp. 391-404 (1992).
- [12] 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.*, **107**(13), pp. 3902-3909 (1985).
- [13] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. 383 с. (1978).

P.A. Kondratenko<sup>1</sup>, Yu.M. Lopatkin<sup>2</sup>, T.N. Sakun<sup>3</sup>

## Relaxation Processes in the High-Excited Molecules of Resazurin

<sup>1</sup>National Aviation University,

<sup>2</sup>RI of physics of the Odessa National I.I. Mechnikov University)

On the ground of the experimental and theoretical investigations of the dyes molecules relaxation from the high-excited states it is shown, that the relaxation process occurs at participation of all molecule electronic states located between  $S_n$  and  $S_1$  ( $T_1$ )-states. On the separate stages the relaxation of excitation will be represented by the equilibrium process, and on others – nonequilibrium. Inasmuch as the states with transfer of an electron between the matrix and the dye molecule and also the dissociative state, specific for the given molecule, can lie between  $S_n$  and  $S_1$ -states, the short-term localization of excitation on these high-excited states will serve as the reason of the molecule dissociation or photoconductivity of the sample. The relationship of probabilities of the capture of excitation into these states and probability of the relaxation into  $S_1$  ( $T_1$ )-state is the internal property of the molecule and does not depend on energy of the molecule excitation.

It is shown, that the basic mechanism of photoconductivity is the generation of holes in the matrix. Photodissociation of the dye molecules is the consequence of capture of an electron by the antibinding  $\sigma^*$ -MO, localized mainly on the dissociating bond. The dissociative state is T ( $\sigma\sigma^*$ )-state for the resazurin molecule and T ( $\pi\sigma^*$ )-state for the methylene blue. Excitation of the molecule into the dissociative state is possible both in one-quantum, and in double-quantum process.