

## Квазірівноважні процеси в високозбуджених молекулах резазурину

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

<sup>1</sup> Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, Київ, Україна, 03680

<sup>2</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, Україна, 40007

(Одержано 24.11.2011, у відредагованій формі – 29.04.2012, опубліковано online 08.05.2012)

На підставі експериментального і теоретичного дослідження процесу релаксації молекул барвника (аніонів резазурину) з високозбудженого стану показано, що 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 квазірівноважним процесом, а на інших – нерівноважним. Оскільки між  $S_n$  та  $S_1$  ( $T_1$ ) – станами барвника в твердому полімерному розчині знаходиться дисоціативний стан  $S(\sigma\sigma^*)$  чи  $T(\sigma\sigma^*)$ , відповідальний за дисоціацію N-O- зв'язку, перехоплення збудження на вказаний стан перериває ланцюг нерівноважних та квазірівноважних процесів релаксації збудження молекули, внаслідок чого відбувається дисоціація молекули.

Показано, що величина квантового виходу фотодисоціації резазурину при квазірівноважних процесах релаксації збудження росте з пониженням температури. При  $\lambda > \lambda_{кр} = 330$  нм фотохімічна активність резазурину відсутня, а при  $\lambda \leq \lambda_{кр}$  стрибкоподібно зростає і практично не залежить від довжини хвилі. Теоретичні розрахунки задовільно описують експериментально отримані результати в припущення, що константа швидкості квазірівноважного безвипромінювального переходу між електронними станами описується формулою:  $k_{mn} = k_0 \exp(-b\Delta E_{mn}/kT)$ , причому величина  $b = 0,1$ .

**Ключові слова:** високозбуджені молекули, квазірівноважні процеси, барвники, релаксація, дисоціація, електронні стани.

PACS numbers: 31.50.+w, 31.70.Hq, 31.70.Ks

### 1. ВСТУП

Поведінка молекул в високозбуджених станах є актуальною фундаментальною проблемою сучасної фізики і техніки. До цього часу процесам релаксації збудження молекул приділялося дуже мало уваги. Вважалося, що неухильно працюють закони фотохімії: 1) фотохімічні зміни відбуваються лише завдяки дії світла, поглинутого системою; 2) кожен поглинутий квант світла в первинному фотофізичному процесі здатний активувати лише одну молекулу; 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.

Довгий час вважалося, що так і повинно бути, оскільки релаксаційні процеси здебільшого є швидкими і нерівноважними, а всі можливі рівноважні процеси можуть відбуватись лише за участю  $S_1$  чи  $T_1$  станів молекули. Проте, з'явилися численні експериментальні дані, які показують, що процеси релаксації збудження не заважають протіканню важливих для науки і практики процесів у високозбуджених станах: генерації носіїв струму, фотохімічних та радіаційно-хімічних процесів тощо.

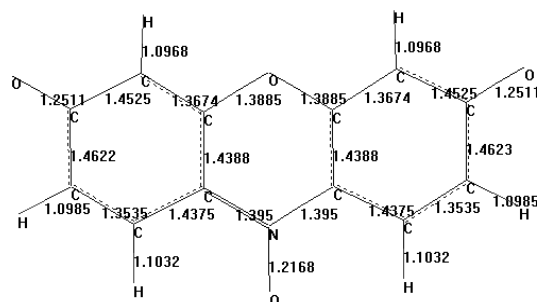
Наприклад, дослідження фотопровідності кристалів лінійних поліаценів (антрацен, тетрацен, пентацен) [1] показало, що її висока квантова ефективність спостерігається лише при опромінуванні у високозбуджені стани молекул, при яких можливе народження дірок та вільних електронів. Отже, в процесі релаксації 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].

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]. В цьому випадку виявилось, що опромінування розчину вказаних азидів монохроматичним світлом з області довгохвильової смуги поглинання квантовий вихід фотодисоціації не перевищував 0,01, в той час як при опромінуванні світлом з  $\lambda < \lambda_{кр}$  ( $\lambda_{кр}$  – критична величина довжини хвилі опромінування) квантовий вихід значно зростає (майже до одиниці при низьких температурах).

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даному повідомленні ми зупинимось на процесах релаксації з високозбуджених станів модельного барвника – резазурину. За основу взяті експериментальні та теоретичні дослідження твердого (в полімерних матрицях різної природи: полівінілацетат (ПВА) і полівінілпіролідон (ПВП)) та рідкого (в ацетоні) розчину резазурину:



Тут наведена структура та довжини зв'язків у симетричному аніоні резазурину.

Розчини резазурину поглинають світло у видимій області спектра, тому вони мають синє забарвлення. Оскільки ці розчини добре флуоресціюють в червоній області спектра, їх можна використовувати як робочу речовину в лазерах на барвниках. Спектроскопічні властивості резазурину описані нами в [6].

Експериментальні дослідження спектрів поглинання та фотохімічної активності молекул резазурину проводились з використанням спектрофотометра Spexord-210 і дугової ртутної лампи потужністю 250 Вт. Потрібна ділянка спектра для опромінування полімерних шарів, що містять резазурин, виділялася за допомогою світлофільтрів або монохроматора SPM-2.

Дослідження фотохімічних властивостей твердих розчинів резазурину (в фотоактивній області ацетон має власне поглинання, що завадило проведення кількісних досліджень) показало, що використання УФ випромінювання (ртутна лампа, світлофільтр УФС-2,  $\lambda < \lambda_{кр} = 330$  нм) приводить до обезбарвлення розчину, яке зумовлено протіканням лише однієї реакції фотоперетворення барвника (в спектрі поглинання спостерігається ізобестична точка). 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  $\lambda \geq 365$  нм відсутній. Аналогічно показано, що опромінування розчинів барвників монохроматичним світлом з  $\lambda = 313 \div 254$  нм супроводжуються лінійними фотохімічними процесами.

В залежності від типу виділення діапазону світла (з використанням світлофільтрів чи монохроматора SPM-2) інтенсивність світлового потоку вимірювалась з використанням феріоксалату калію ( $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в водному розчині 0,1 моль/л  $H_2SO_4$  [7] чи вимірювача потужності світла ИМО-2.

З наших попередніх робіт [8-10] відомо, що в розчинах резазурину фотохімічні перетворення приводить до розриву зв'язку N-O. Цей зв'язок утворено внаслідок взаємодії повністю зайнятої n-молекулярної орбіталі (n-МО), локалізованої на атомі азоту, і повністю вільної p-атомної орбіталі (p-АО), локалізованої на збудженому атомі кисню. Такого типу зв'язки характерні для екзотичної молекули ХеО<sub>3</sub> (зв'язки типу Хе-О). При цьому виявилось, що серед збуджених станів молекули резазурину є  $\sigma\sigma^*$ -стан, потенціальна поверхня якого дисоціативна. Цей факт приводить до того, що збудження молекули в цей стан неодмінно викличе її дисоціацію з квантовим виходом  $\varphi \approx 1$ , оскільки в цьому стані відсутня потенціальна яма, яка була б здатна загальмувати процес дисоціації і тим самим знизити величину квантового виходу фотодисоціації.

В даній роботі досліджена аніонна форма резазурину.

Дослідження величини квантового виходу фотодисоціації резазурину в залежності від довжини хвилі світла показало, що величина квантового виходу майже не залежить від довжини хвилі в області  $\lambda < 330$  нм (рис.1) і складає при кімнатній температурі  $0,15 \pm 0,03$ , а при 77 К –  $0,55 \pm 0,1$ .

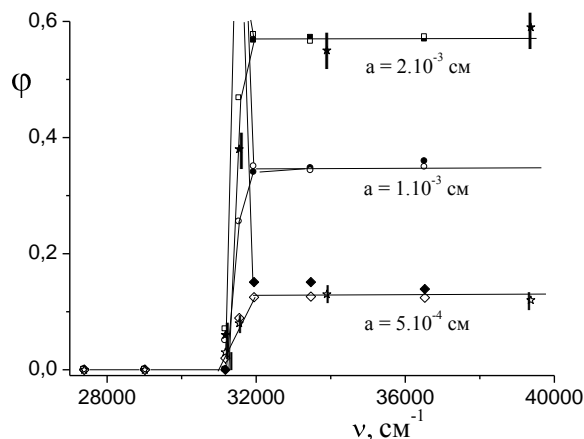


Рис. 1 – Залежності квантового виходу фотодисоціації резазурину в ПВП від частоти світла збудження, отримані при різних величинах параметра теорії  $a$ . Зірочками з вертикальними лініями, які відповідають похибкам експерименту, нанесені експериментальні дані  $\varphi(\nu)$  щодо величини квантового виходу фотодисоціації резазурину в ПВП при 300 К (нижня залежність) і 77 К (верхня залежність)

### 3. ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ РЕЗАЗУРИНУ З ВИСОКОЗБУДЖЕНОГО СТАНУ

Для теоретичного дослідження енергетичної структури резазурину використані квантовохімічні методи розрахунку (методи MNDO/d та AM1 [11,12]).

В квантовохімічних 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 12 незайнятих МО). Така розрахункова процедура дозволила знайти геометричну структуру аніона резазурину з мінімальною енергією. Аніон резазурину має плоску структуру, симетрія  $C_{2v}$ .

Оскільки процеси фотодисоціації відбуваються у високозбудженому стані, потрібно перш за все зрозуміти, чому збудження з вищих станів не релаксує нерівноважним чином в  $S_1$ -стан.

Якщо повний час релаксації збудження з  $S_n$  ( $n > 1$ ) 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  $E_n - E_1 = 25000$   $cm^{-1}$ , то при рівномірному заповнення проміжку коливальними станами з  $\hbar\omega = 100$   $cm^{-1}$  (період коливання  $T = 3 \cdot 10^{-13}$  с) таких станів буде  $m = 250$ , і середній час перебування збудження поблизу коливального стану складе  $\Delta t = 2 \cdot 10^{-14}$  с, тобто в 15 раз менший періоду коливання. Із співвідношення невідзначеностей знаходимо  $\Delta E = 270$   $cm^{-1}$ , 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 відбулася конверсія збудження з  $S_n$ -стану відразу в коливальний  $S(1, m)$ -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 спостерігатися сильний зв'язок, що і зумовить малий час релаксації.

Якщо ж проміжок  $E_n - E_1$  заповнений коливальними станами з  $\hbar\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$  ( $T = 3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ ), тоді таких станів буде лише 25 з середнім часом перебування молекули в одному стані  $\Delta t = 2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ , і незначеність 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 коливання при зіткненні з сусідньою молекулою. Отже, тепер ми маємо справу з квазірівноважним процесом релаксації.

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 електронного 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 внутрішня конверсія має малу ймовірність, тому 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:

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

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

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

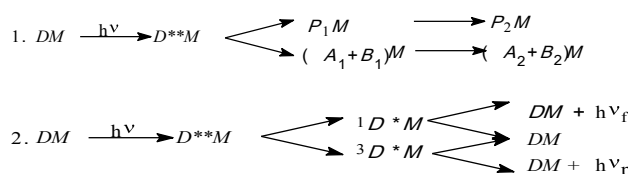
тобто, величина  $p$  буде визначатися інтегралом перекривання коливальних функцій.

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 ймовірність 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 пере-

ходу між цими станами. Отже, слід чекати, що на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена квазірівноважним 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.

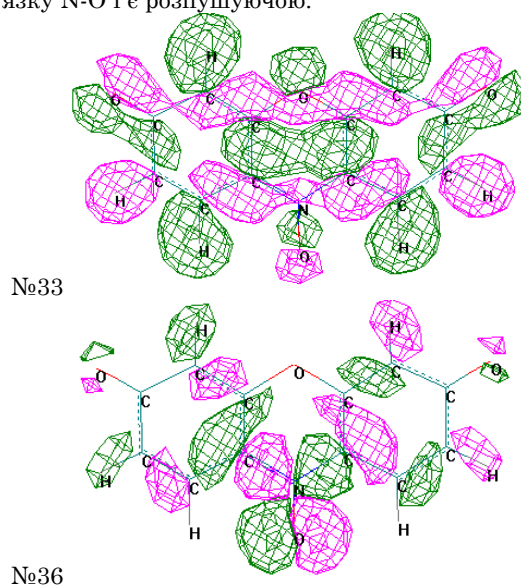
Таким чином, повна схема процесів релаксації молекули з високозбудженого стану має вигляд:



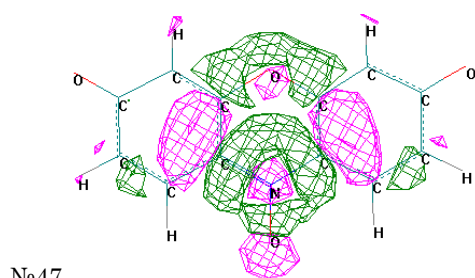
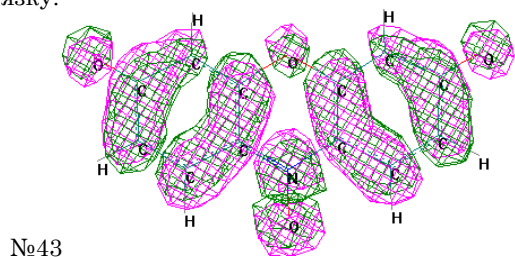
Тут  $D$  – молекула (аніон) барвника,  $M$  – полімерна матриця.

В цій схемі процес 1 відповідає за утворенням первинного продукту  $P_1$ , який в подальшому перетворюється в стабільну молекулу  $P_2$ , або за дисоціацію зв'язку з утворенням первинних продуктів  $A_1$  і  $B_1$ , які згодом перетворяться в стабільні продукти  $A_2$  і  $B_2$ , а процес 2 – 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.

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 – локалізована в основному на зв'язку N-O і є розпушуючою.



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



Розрахунки показали, що квантовий перехід з  $\sigma$ -МО №33 чи з  $\pi$ -МО 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. Відповідна енергетична діаграма наведена на рис. 2 і 3.

З рис.2 і 3 випливає, що при збудженні в  $S(\sigma\sigma^*)$ -стан дисоціація молекули може бути загальмованою внаслідок наявності невеликого бар'єру. І лише квантовий перехід в  $T(\sigma\sigma^*)$ -стан приводить до дисоціації N-O-зв'язку без бар'єру з утворенням атома кисню в триплетному стані та молекули резорурфину.

Вказаний 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 бар'єру. З одного боку, процес дисоціації може протікати з нетермалізованого  $S(\sigma\sigma^*)$  чи  $T(\sigma\sigma^*)$ -стану, коли бар'єр не буде мати суттєвого значення, а з другого – геометрія молекули в процесі релаксації збудження 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  $S(\sigma\sigma^*)$ -чи  $T(\sigma\sigma^*)$ -стану відбудеться при будь-якій структурі резорурфину.

Звертаємо увагу на той факт, що квантовий перехід  $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$  характеризується інтенсивною смугою поглинання на відміну від квантових переходів в  $S(\pi\sigma^*)$  чи  $S(\sigma\pi^*)$  стани, яким відповідає сила осцилятора, близька до нуля (таблиця 1).

Розрахунки показують, що смуга поглинання, яка відповідає  $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$  квантовому переходу, лежить в області від 292 до 312 нм, що узгоджується

з експериментальними даними щодо фотохімічної активності резорурфину.

Для розрахунку залежності величини квантового виходу фотодисоціації резорурфину від довжини хвилі збуджуючого світла ми скористалися діаграмою Яблонського для рівноважної геометрії молекули в основному стані (рис. 4).

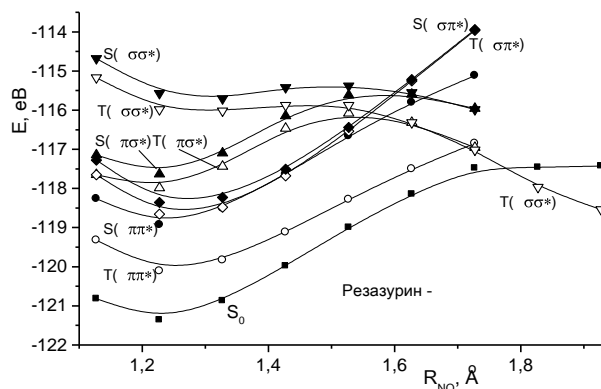


Рис. 2 – Енергетична діаграма аніона резорурфину (розрахунок за методом AM1)

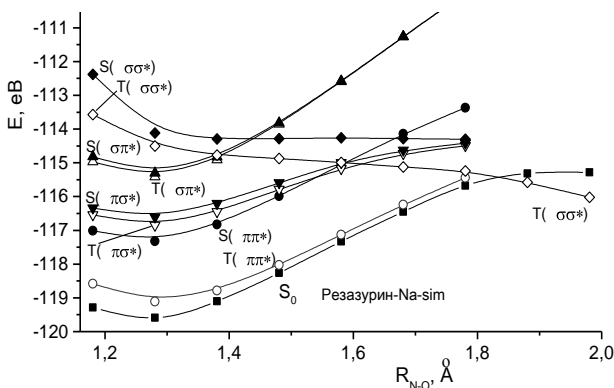


Рис. 3 – Енергетична діаграма резорурфину натрію (розрахунок за методом AM1)

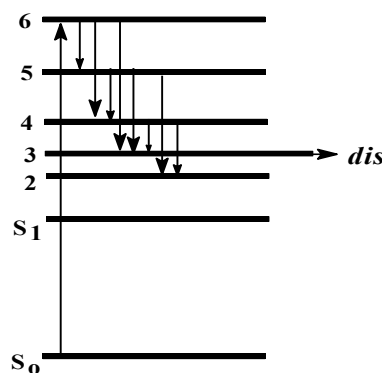


Рис. 4 – Схема процесів релаксації молекули резорурфину з високозбудженого стану

На цій діаграмі наведено основний стан  $S_0$ , нижній збуджений стан  $S_1$ , дисоціативний стан (3), три вищі стани (4-6), а також стани між  $S_1$  і дисоціативним станом (2). В реальних розрахунках використані всі синглетні стани, які формують спектр поглинання в області  $\lambda \geq 250$  нм.

**Таблиця 1** – Квантові переходи в симетризованому аніоні резазурину (AM1)

№	Кв. перехід	Розрахунок + випра-лення		Сила ос-цилятора
		$\lambda$ , нм,	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	
1	42 → 43 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	635	15737	0.7358
2	36 → 43 ( $\sigma_{NO} \rightarrow \pi^*$ )	453	22072	0.0000
3	42 → 47 ( $\pi \rightarrow \sigma_{NO}^*$ )	445	22463	0,0000
4	38 → 43 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	444	22498	0,0000
5	42 → 47 ( $\pi \rightarrow \sigma_{NO}^*$ ) 36 → 43 ( $\sigma_{NO} \rightarrow \pi^*$ )	436	22957	0,0000
6	42 → 44 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 42 → 45	421	23770	0.0682
7	42 → 46, ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 41 → 44	398	25102	0.0101
8	41 → 43, ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	379	26393	0.1049
9	41 → 47 ( $\pi \rightarrow \sigma_{NO}^*$ ) 40 → 47	365	27388	0.0042
10	42 → 44, ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 42 → 45	345	29014	0.0758
11	40 → 43 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	321	31174	0.3329
12	36 → 47 ( $\sigma_{NO} \rightarrow \sigma_{NO}^*$ )	317	31546	0.1709
13	42 → 48 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	313	31942	0.2129
14	40 → 44, ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 37 → 43	299	33469	0.2128
15	41 → 44, ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 37 → 43	274	36524	0.7375

При збудженні в стан 6 квантовий вихід фотодисоціації визначиться за формулою:

$$\varphi_{dis} = \varphi_{63} + \varphi_{65}\varphi_{53} + \varphi_{64}\varphi_{43} + \varphi_{65}\varphi_{54}\varphi_{43}$$

Якщо збудження молекули відбувається в стан 5, тоді

$$\varphi_{dis} = \varphi_{53} + \varphi_{54}\varphi_{43}.$$

Нарешті, при збудженні в стан 4

$$\varphi_{dis} = \varphi_{43}.$$

В цих формулах

$$\varphi_{6n} = \frac{k_{6n}}{\sum_{i=1}^5 k_{6i}}, \quad \varphi_{5n} = \frac{k_{5n}}{\sum_{i=1}^4 k_{5i}}, \quad \varphi_{43} = \frac{k_{43}}{\sum_{i=1}^3 k_{4i}}.$$

Оскільки стан 3 на цій схемі дисоціативний, то пряме збудження молекули в цей стан спричинить

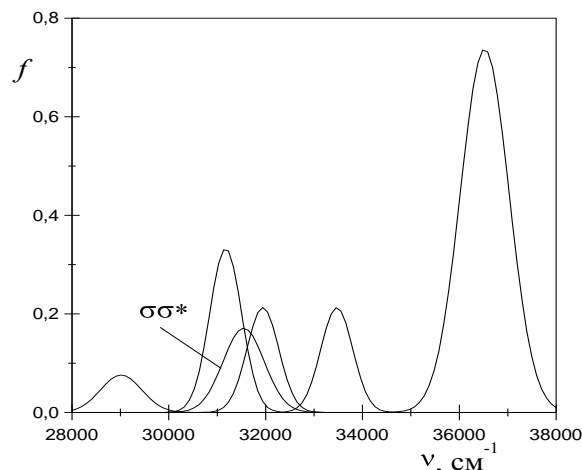
дисоціацію з квантовим виходом, рівним одиниці.

Константу швидкості процесів релаксації, слідуючи за авторами монографії [13], ми розраховували за формулою:

$$k_{mn} = k_0 \cdot \exp(-a \cdot \Delta E_{mn}),$$

де  $a = const$  вибиралась того ж порядку величини, яка фігурує в [13]. Величина  $k_0$  буде визначатися інтегралом перекривання коливальних функцій відповідних станів. Проте, в своїх розрахунках ми ввели додаткове наближення:  $k_0 = const$ . Крім того, ми врахували лише релаксацію за участю синглетних станів.

Варіюючи величину  $a$ , ми знаходили залежності квантового виходу фотодисоціації резазурину від довжини хвилі збудження, а потім порівнювали з експериментально отриманими результатами (рис. 1). Таке порівняння показало, що введені нами додаткові наближення задовільно описують експериментальні результати.



**Рис. 5** – Перекривання смуг поглинання резазурину в околі смуги  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -поглинання

На рис. 1 нанесені результати розрахунків без врахування перекривання смуг поглинання (жирні точки) і з врахуванням перекривання (світлі точки). При цьому виявилось, що у відсутності перекривання смуг поглинання збудження молекули безпосередньо в дисоціативний  $\pi\sigma^*$ -стан, де  $\sigma^*$ -МО локалізована на N-O-зв'язку, квантовий вихід фотодисоціації дорівнює одиниці. Наявність перекривання смуг поглинання зі смугою  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -поглинання (рис. 5) приводить до наявності збудження в нижні стани, а також до релаксації молекули з вищих станів безпосередньо в нижні стани, що зумовлює значне пониження величини квантового виходу фотодисоціації. Зокрема, при збудженні безпосередньо в області максимуму  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -поглинання квантовий вихід фотодисоціації буде

$$\varphi_{\sigma\sigma^*} = \varepsilon(\sigma \rightarrow \sigma^*) / \sum_i \varepsilon_i(\sigma \rightarrow \sigma^*),$$

де  $i$  – номери смуг, які перекриваються зі смугою  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -поглинання.

Пониження температури приводить до зменшення перекривання смуг поглинання і, як наслідок, до збільшення величини квантового виходу фотодисоціації.

При цьому канал релаксації збудження звужується до переходу між найближчими енергетичними станами. Отже, пониження температури до  $T = 0$  повинно привести до того, що квантовий вихід фотодисоціації при збудженні  $\nu \geq \nu_{\text{пос}^*}$  буде рівним одиниці, незалежно від довжини хвилі збуджуючого світла.

Аналізуючи рис. 1, ми зробили цікавий висновок, який полягає в тому, що величину константи  $a$  можна представити у формі

$$a = \frac{b}{kT}.$$

Оскільки при кімнатній температурі  $kT = 200 \text{ см}^{-1}$ , то величина  $b = 0,1$  – безрозмірна величина.

Таким чином, квазірівноважні процеси релаксації, як і процеси термодинамічної рівноваги заселення вищих енергетичних станів, описуються бальцманівським фактором, проте в степені 0,1.

#### 4. ВИСНОВКИ

На підставі експериментального і теоретичного дослідження процесу релаксації молекул барвника (аніонів резазурину) 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 квазірівноважним процесом, а на інших – нерівноважним.

Між  $S_n$  та  $S_1$  ( $T_1$ )-станами барвника в твердому полімерному розчині знаходиться дисоціативний стан, відповідальний за дисоціацію N-O-зв'язку. Пе-

рехоплення збудження на вказаний стан перериває ланцюг нерівноважних та квазірівноважних процесів релаксації збудження молекули.

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 в основному стані частково делокалізовані з великим вмістом зв'язку N-O, а в процесі збільшення довжини N-O- зв'язку повністю локалізуються на цьому зв'язку.

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

Теоретичні розрахунки задовільно описують експериментально отримані результати в припущенні, що константа швидкості квазірівноважного безвипромінювального переходу між електронними станами описується формулою:

$$k_{mn} = k_0 \cdot \exp(-b \cdot \Delta E_{mn}/kT),$$

причому величина  $b = 0,1$ . Пониження температури приводить до стрімкого зниження ймовірності внутрішньої конверсії для переходу між електронними станами з  $m - n > 1$ . Як наслідок, ймовірність обминути дисоціативний стан зменшується і квантовий вихід фотодисоціації росте.

Якби релаксація збудження молекули була виключно нерівноважним процесом, фотохімічна активність молекул у високозбуджених станах була б відсутньою.

### Quasi-Equilibrium Processes in the High-Excited Resazurin Molecules

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

<sup>1</sup> National Aviation University, 1, Cosmonaut Komarov ave., Kyiv 03680, Ukraine,

<sup>2</sup> Sumy State University, 2, Rymsky-Korsakov str., Sumy 40007, Ukraine

Based on the experimental and theoretical study of the relaxation of dye molecules (resazurin anions) from the high-excited state it is shown that the relaxation of excitation of molecules takes place with the participation of all the electronic states of molecules lying between the  $S_n$  and  $S_1$  ( $T_1$ ) - states, and in some areas the relaxation of excitation will be presented by quasi-equilibrium process, but on the other areas – by non-equilibrium one. As there is the dissociative state  $S$  ( $\sigma\sigma^*$ ) or  $T$  ( $\sigma\sigma^*$ ), the responsible for the dissociation of NO-bond, between  $S_n$  and  $S_1$  ( $T_1$ )-state of dye in the solid polymer solution the interception of the excitation to this state interrupts a chain of non-equilibrium and quasi-equilibrium relaxation processes of the excitation of the molecule, resulting in dissociation of the latter.

It is shown that the quantum yield of photodissociation of resazurin in the quasi-equilibrium processes of the excitation relaxation increases with decreasing temperature. Photochemical activity of resazurin abates when  $\lambda > 330 \text{ nm} = \lambda_{\text{кр}}$ , and abruptly increases when  $\lambda \leq \lambda_{\text{кр}}$  and is practically independent of wavelength. Theoretical calculations satisfactorily describe the experimental results obtained under the assumption that the rate constant for the radiationless transitions between quasi-electron states is described by the formula  $k_{mn} = k_0 \exp(-b \Delta E_{mn}/kT)$ , and the value of  $b = 0,1$ .

**Keywords:** High-excited molecules, Quasi-equilibrium processes, Dyes, Relaxation, Dissociation, Electronic states.

**Квазиравновесные процессы в высоковозбужденных молекулах резазурина**П.А. Кондратенко<sup>1</sup>, Ю.М.Лопаткин<sup>2</sup>, Т.Н.Сақун<sup>1</sup><sup>1</sup> *Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, , Киев, Украина, 03680*<sup>2</sup> *Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, Украина, 40007*

На основании экспериментального и теоретического исследования процесса релаксации молекул красителя (анионов резазурина) из высоковозбужденного состояния показано, что релаксация возбуждения молекул происходит при участии всех электронных состояний молекулы, лежащих между  $S_n$  и  $S_1(T_1)$ -состояниями, причем на отдельных участках релаксация возбуждения будет представлена квазиравновесным процессом, а на других – неравновесным. Поскольку между  $S_n$  и  $S_1(T_1)$ - состояниями красителя в твердом полимерном растворе находится диссоциативное состояние  $S(\sigma\sigma^*)$  или  $T(\sigma\sigma^*)$ , ответственное за диссоциацию N-O-связи, перехват возбуждения на указанное состояние прерывает цепь неравновесных и квазиравновесных процессов релаксации возбуждения молекулы, вследствие чего происходит диссоциация молекулы.

Показано, что величина квантового выхода фотодиссоциации резазурина при квазиравновесных процессах релаксации возбуждения увеличивается с понижением температуры. При  $\lambda > \lambda_{кр} = 330$  нм фотохимическая активность резазурина отсутствует, а при  $\lambda \leq \lambda_{кр}$  скачкообразно возрастает и практически не зависит от длины волны. Теоретические расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные полученные результаты в предположении, что константа скорости квазиравновесного безызлучательного перехода между электронными состояниями описывается формулой:  $k_{mn} = k_0 \exp(-b\Delta E_{mn}/kT)$ , причем величина  $b = 0,1$ .

**Ключевые слова:** высоковозбужденные молекулы, квазиравновесные процессы, красители, релаксация, диссоциация, электронные состояния.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Э.А. Силинш, *Электронные состояния органических молекулярных кристаллов* (Рига: Зинатне: 1978).
2. L. Onsager, *Phys. Rev.* **52**, 554 (1938).
3. Н. Турро, *Молекулярная фотохимия* (Москва: Мир: 1967).
4. Е.А. Тихонов, О.В. Пржонская, М.Т. Шпак, *Квантовая электроника* **10**, 92 (1987).
5. В.А. Смирнов, С.Б. Бричкин, М.В. Алфимов, Л.И. Тылтина, Л.Ф. Авраменко, *Химия высоких энергий* **13**, 156 (1979).
6. П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткин, Т.М. Сақун, *Фізика і хімія твердого тіла* **7**, 695 (2006) (P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, T.N. Sakun, *Physics and Chemistry of Solid State* **7**, 695 (2006)).
7. Г.О. Беккер, Х. Бетхер, Ф. Дитц, *Введение в фотохимию органических соединений* (Ред. Г.О. Беккер) (Ленинград: Химия: 1976).
8. П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткин, *Фізика і хімія твердого тіла* **5**, 474 (2004) (P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, *Physics and Chemistry of Solid State* **5**, 474 (2004)).
9. П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткин, Т.М. Сақун, *Фізика і хімія твердого тіла* **8**, 100 (2007) (P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, *Physics and Chemistry of Solid State* **8**, 100 (2007)).
10. P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, T.N. Sakun, *Functional Materials* **15**, 392 (2008).
11. W. Theil, A. Voityuk, *Theo. Chim. Acta*, **81**, 391 (1992).
12. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
13. В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов, *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения* (Ленинград: Наука: 1977).