ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 3 (2004) С. 474-480

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 3 (2004) P. 474-480

УДК 620.193.4

ISSN 1729-4428

П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін

Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників

Національний авіаційний університет,
Сумський державний університет

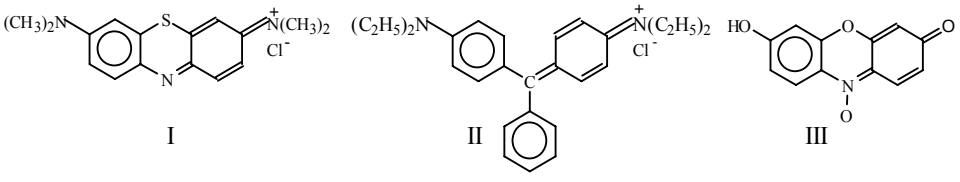
В роботі проведені експериментальні та теоретичні дослідження процесів в твердих полімерних розчинах барвників, в результаті яких показано, що опромінювання барвників високоенергетичними квантами світла спричинює нестабільність (обезбарвлювання) молекул. При цьому механізмі обезбарвлювання молекули барвника суттєво залежать від природи і розташування її збуджених станів. Наприклад, в молекулі метиленового голубого (МГ) безпосереднім (одно- чи двоквантовим) збудженням можна досягти рівня πσ*-дисоціативного стану, де σ*-МО локалізована на S-C-зв'язку. Крім того, виявлені два інші механізми, які включають перенос електрона від збудженої в синглетний стан молекули на матрицю чи від матриці на збуджену молекулу МГ. Аналогічні результати отримані при дослідженні обезбарвлюванні резазурину. В цьому випадку при дисоціації молекули розривається N-O-зв'язок. У випадку діамантового зеленого двоквантових процесів не виявлено, в той час як одноквантові протікають з високою ефективністю.

Ключові слова: тверді розчини, полімерні барвники, обезбарвлювання.

Стаття поступила до редакції 19.02.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

Раніше, при дослідженні сенсибілізованих метиленовим голубим реакцій фотоокиснення абієтинової кислоти [1,2] чи солі діазонію [3] в полімерній матриці ми звернули увагу на те, що при великих інтенсивностях ($I_o > 5\cdot10^3$ Вт/м^2) опромінювання порушується закон взаємозамістимості[1], внаслідок чого збільшення інтенсивності світла при постійній експозиції призводить до падіння квантового виходу сенсибілізації. Було висловлено припущення [4], що однією з можливих причин цього ефекту є двоквантові процеси в барвнику, які конкурують з процесом сенсибілізації. Звичайно, можуть протікати і одноквантові процеси при опромінювання розчину барвника високоенергетичними квантами світла, що є причиною вицвітання барвників при опромінюванні пофарбованих тканин сонячним світлом. Дана робота покликана на підставі результатів, одержаних при проведенні великого комплексу експериментальних і теоретичних досліджень, детально дослідити процеси, які відбуваються в твердому розчині барвника.

Виходячи з того, що збуджені стани довільних молекул (зокрема, барвників) можуть бути представлені σ*-молекулярними орбіталями (МО), локалізованими переважно на певному зв'язку, легко зрозуміти, що збудження молекул в ці стани повинно призвести до їх дисоціації на тому ж зв'язку. Звичайно, збудження молекули в дисоціативний стан (σσ* чи πσ*-стан) вимагає, як правило, великої енергії. Релаксація збудження до нижнього збудженого стану (ππ* чи nπ*) спричинить значне зменшення величини квантового виходу фотодисоціації молекули. Проте, хоч і з низьким квантовим виходом, фотодисоціація (обезбарвлювання) молекули барвника обов'язково має відбутися. Для прикладу розглянемо фотодисоціацію барвників різних класів:



I II III

метиленового голубого (МГ, I), діамантового зеленого (II) та резазурину (III) в залежності від спектрального складу та інтенсивності опромінювання.

[1] Згідно з законом взаємозамістимості ефект не повинен залежати від інтенсивності світала I_o при постійній величині експозиції $H=I_o\Delta t$, де Δt – час експозиції.

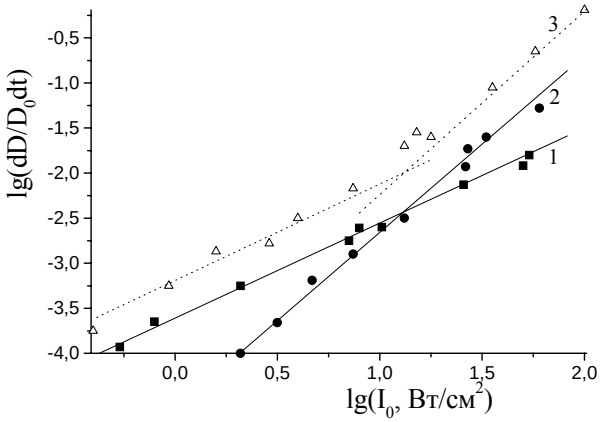


Рис. 1. Залежність швидкості знебарвлення метиленового голубого у фототермопластичному носії від інтенсивності опромінювання УФ світлом (1), видимим світлом (2), повним випромінюванням лампи ДРШ-250 (3)

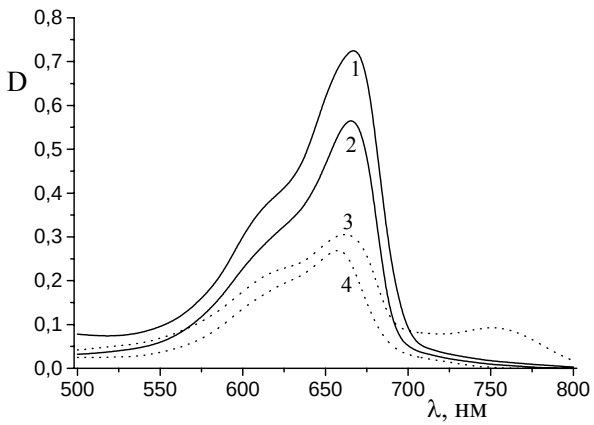


Рис. 2. Вплив опромінювання на спектр поглинання метиленового голубого у полімерній матриці. Зміни при опромінюванні УФ світлом (1, 3) і видимим світлом (2, 4) зі спектра лампи ДРШ-250 $I_0 \approx 10^4$ Вт/м^2.

Для з'ясування механізму фотохімічних реакцій, що протікають в молекулах барвників при низьких і високих інтенсивностях збуджуючого світла, проведені оптичні та фотоелектричні дослідження, а також проведені квантово-хімічні розрахунки.

Методика експериментальних досліджень

Барвник поміщали в полімерний шар, отриманий висушуванням розчинів полімеру та барвника у суміші етанол-ацетон (1:1) на кварцових підкладках при кімнатній температурі протягом 10 хв., а потім при 353 К протягом 30 хв. Для проведення експериментальних досліджень використовувався кополімер вінілбутилового етеру, бутилметакрилату і метакрилової кислоти (1:1,5:5 мол. частки). Концентрація барвника в твердому розчині – 0,08 моль/л, товщина плівок 5-7 мкм. Отриманий зразок експонували інтегральним світлом ртутної лампи. Видиму область спектра вирізували скляним світлофільтром ЖС-18. Зміну інтенсивності збуджуючого світла здійснювали каліброваними послаблювачами (сітками). Кінетику фото-перетворення барвника досліджували шляхом реєстрації змін в його спектрі поглинання. Для неперервних вимірів кінетики фотоперетворення барвника застосовували спектрометр, виготовлений на базі монохроматора SPM-2. Джерелом зондувального світла служила лампа розжарювання чи воднева лампа. Фотоелектричні виміри здійснювали за допомогою пристрою, поміщеного на вході електрометричного підсилювача. Пристрій являв собою два кварцові стекла з напиленим шаром двоокису олова, між якими містився досліджуваний зразок. Запис сигналу виконували за допомогою реєструючого потенціометра, приєднаного до виходу підсилювача.

Результати експериментальних та теоретичних досліджень

При опромінюванні полімерного шару на повітрі видимим світлом ($\lambda > 450$ нм, $I_0 << 10^4$ Вт/м^2), що поглинається барвником, спектр поглинання шару у видимій області, зумовлений поглинанням барвника, не змінюється. При інтенсивностях опромінювання $\geq 10^4$ Вт/м^2 стає помітним процес фотознебарвлювання барвника.

Для з'ясування особливостей протікання фотохімічної реакції МГ у полімерному шарі проведені дослідження кінетики фотоперетворення барвника для різних інтенсивностей видимого та УФ світла. Швидкість реакції знебарвлення МГ визначали з кривих відносної зміни оптичної густини в смузі $\lambda_m = 667$ нм від тривалості опромінювання. На рис. 1 показана залежність швидкості знебарвлювання МГ в полімерному шарі від інтенсивності опромінювання. З рисунка видно, що при опромінюванні УФ світлом швидкість фотознебарвлення лінійно залежить від інтенсивності (крива 1), а при опромінюванні у видимій області – пропорційна інтенсивності світла в ступені, близькому до двох. При опромінюванні повним світлом ртутної лампи крива швидкості знебарвлювання є суперпозицію лінійної (k = 1) і квадратичної (k = 1,85) ділянок.

Зміна спектра поглинання МГ у полімерній матриці при опромінюванні УФ світлом наведена на рис. 2. Як видно з цього рисунка, спостерігається зниження оптичної густини вихідної смуги ($\lambda_m = 667$ нм), що супроводжується її зсувом у короткохвильову область ($\lambda_m = 655$ нм). Крім того, з'являється нова смуга поглинання з $\lambda_m = 740$ нм. Опромінювання видимим світлом великої інтенсивності ($\lambda_m > 10^4$ Вт/м^2) призводить тільки до зміни оптичної густини вихідної смуги.

Поряд зі знебарвленням барвника при великих

інтенсивностях опромінювання носія можуть протікати й інші процеси, наприклад, генерація носіїв струму.

При фотоелектричних дослідженнях збуджуюче світло завжди падало на віддалену від вимірювального електрода електрометра поверхню шару, поміщеного в вимірювальну комірку. У випадку, коли в електричний ланцюг було включене джерело ЕРС, опромінювання зразка призводило до появи фотоструму. Для знаходження полярності носіїв струму досліджена фото-ЕРС[2]. Для усунення впливу контактів при вимірюванні фото-ЕРС між електродами і носієм поміщали ізолюючу прокладку з тефлону.

Кінетика фото-ЕРС не залежала від того, біля якого електрода розміщували прокладку. Виявилося, що при опромінюванні полімерного шару виникає фото-ЕРС з позитивною полярністю на вимірювальному електроді. При вимиканні світла ЕРС зникає. З кожним наступним циклом опромінювання величина фото-ЕРС падає. Паралельно спостерігається зменшення оптичної густини в смузі поглинання барвника. При цьому зменшення оптичної густини повністю корелює зі зменшенням граничного значення фото-ЕРС.

Як видно з рис. 1 (крива 1), при опромінюванні УФ світлом шару з МГ протікають одноквантові процеси, про що свідчить лінійний характер залежності швидкості фотоперетворення барвника від інтенсивності світла. Опромінювання світлом у видимій області поглинання МГ призводить до квадратичної залежності швидкості фотохімічного перетворення барвника від інтенсивності світла, що свідчить про процес двоступінчатого (двоквантового) поглинання молекулами барвника (рис. 1, крива 2).

В залежності від того, буде досягнутий високозбуджений стан МГ при поглинанні одного чи послідовному поглинанні двох квантів світла, залежить характер зміни спектра поглинання барвника та продуктів фотоперетворення у полімерній матриці (рис. 2). При одноквантовому поглинанні (опромінювання УФ світлом) зменшується оптична густина вихідної смуги ($\lambda_m = 667$ нм) і з'являється нова смуга при 740 нм. Смуга з $\lambda_m = 740$ нм виникає також у підкислених розчинах МГ внаслідок зворотного перетворення звичайної молекули в протоновану згідно з реакцією $МГ+H^+ \leftrightarrow МГН^+$. При цьому в спектрі поглинання спостерігаються ізобестичні точки.

Виникнення смуги з $\lambda_m = 740$ нм, що спостерігається при одноквантовому збудженні МГ у полімерній матриці, очевидно, також пов’язано з появою протонованої форми молекули барвника. Однак, якби протонування було єдиною реакцією перетворення барвника, то смуга з $\lambda_m = 740$ нм росла б значно (у 6-7 разів) швидше, ніж спостерігається експериментально. Отже, при збудженні зразка УФ світлом можливе протікання конкуруючих процесів, один із яких призводить до знебарвлення молекул, а другий – до протонування. Співвідношення виходів знебарвлених і протонованих молекул барвника слабко залежить від інтенсивності опромінювання. Останнє свідчить про те, що з високозбудженого синглетного стану можливе протікання кількох конкуруючих процесів (релаксація в S_1-стан, дисоціація, фотоперенос електрона тощо), співвідношення швидкостей яких є характеристиками цього стану і тому не залежать від інтенсивності УФ світла.

При часах опромінювання, які перевищують деяке оптимальне значення (~5 с при $I_0 = 10^5$ Вт/м^2), смуга з $\lambda_m = 740$ нм починає зникати, але значно повільніше, ніж з'являється. Для пояснення повільної кінетики зменшення концентрації $МГН^+$ можливі два варіанти: 1) протонована форма барвника при збудженні УФ світлом може знебарвлюватися, однак швидкість процесу менша швидкості знебарвлення основної форми МГ; 2) якщо знебарвленню піддається тільки основна форма метиленового голубого, то потрібен час для депротонування $МГН^+$, після чого здійснюється знебарвлення барвника (такий процес легко протікав би в полярних розчинах, а в полімерній матриці ймовірність його протікання незначна).

При опромінюванні світлом великої інтенсивності у видимій області протонована форма не утворюється. Таким чином, у залежності від типу збудження (одно- чи двоквантового) протікають різні реакції.

Обезбарвлення барвника в обох випадках супроводжується генерацією носіїв струму і появою фото-ЕРС.

На підставі наведених даних можна висунути гіпотезу про механізм фотохімічних перетворень у високозбудженій молекулі метиленового голубого. Насамперед здійснюється її іонізація з переносом електрона на матрицю. Утвориться іон-радикал, здатний перехопити атом водню від макромолекули з утворенням $МГН^+$. Конкуруючим процесом може бути дисоціація певного зв'язку високозбудженої молекули барвника.

Квантовохімічні розрахунки (методи MNDO/d та AM1 [5,6]) показують, що атом водню переноситься від макромолекули на центральний атом азоту катіон-радикалу МГ (лише на ньому є достатньої величини вільна валентність). Звичайно, можлива і реакція перехоплення протона на збуджену молекулу МГ без фотопереносу електрона на матрицю, але в малополярних матрицях вільних протонів немає. Отже, описаний механізм протонування молекули МГ під дією УФ світла є єдиним для пояснення експериментальних результатів.

Виникнення фотопровідності і полярність фото-ЕРС показують, що основними носіями струму в досліджуваних шарах є дірки й іони. Очевидно, дірки утворяться внаслідок захоплення збудженою молекулою МГ електронів з матриці. З іншого боку, в матеріалах з дірковою провідністю, до яких відносяться й органічні матеріали, електрони захоплюються на пастки і не є визначальними щодо

[2] Фото-ЕРС – електрорушійна сила, що виникає під дією світла.

природи провідності речовини. Поява фото-ЕРС в результаті дифузії дірок можлива тільки при досить великій оптичній густині шару, що визначає градієнт концентрації генерованих носіїв струму по товщині, який спостерігається в досліджених фототермопластичних шарах.

Як правило, у водних розчинах за рахунок електролітичної дисоціації метиленовий голубий барвник представлений катіоном $МГ^+$ та аніоном Cl^-. При переході в полімерну матрицю внаслідок суттєвого пониження полярності оточення електролітична дисоціація зникає. При цьому атом хлору локалізується поблизу атома сірки поза площиною молекули МГ таким чином, щоб кут між зв'язком S-Cl і площиною молекули складав близько 70^0. Збільшення цього кута призводить до короткохвильового зміщення смуги поглинання, що і відбувається в процесі УФ опромінювання зразка з барвником.

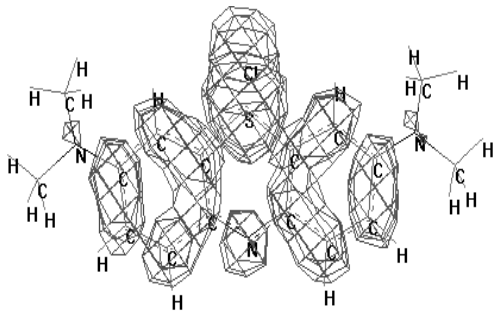
Дослідження молекули МГ·Cl та її іонів з використанням програми MNDO/d показало, що енергія системи в основному стані складає для нейтральної молекули -4007,25 ккал/моль, для аніона -4063,298 ккал/моль, а для катіона -3833,0778 ккал/моль. Отже, енергія іонізації МГ·Cl складає 174,175 ккал/моль = 7,553 еВ, а енергія спорідненості до електрона 56,045 ккал/моль = = 2,43 еВ.

Для того, щоб вирішити питання щодо фотопереносу електрона необхідно порахувати аналогічні характеристики і для полімерної матриці. Розглянувши ланцюг, який містив всі складові полімерної молекули, знаходимо, що для створення аніона полімеру необхідно витратити 0,185 еВ, тобто, енергія спорідненості від'ємна. Для іонізації полімеру необхідно витратити 9,987 еВ.

Сумарна енергія системи барвник-полімер з переносом електрона від матриці до барвника перевищує енергію основного стану на 7,557 еВ, а для переносу від барвника до матриці – 7,738 еВ. Отже, більш ймовірним є перенос електрона від матриці на молекулу барвника.

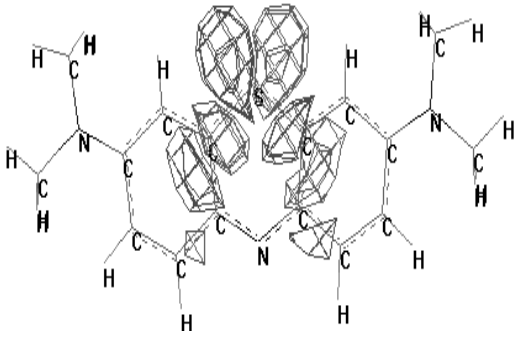
Після перенесення електрона з'являється кулонівська взаємодія між катіоном та аніоном. Якщо вважати, що відстань між центрами зарядів дорівнює 0,3÷0,5 нм, то енергія взаємодії складе 2,94÷4,9 еВ (без врахування впливу діелектричного середовища, який на малих відстанях несуттєвий). Отже, дефіцит енергії для переносу електрона від матриці на МГ складе 4,62÷2,66 еВ (268÷466 нм). Цей дефіцит можна подолати шляхом збудження молекули МГ світлом з енергією, яка перевищує знайдену величину. Реально фотонестабільність МГ виявляється при збудженні світлом з $\lambda < 330$ нм (тобто, в межах знайденого інтервалу).

Тепер звернемо увагу на той факт, що фотоперенос електрона від матриці на збуджену молекулу МГ незалежно від типу збудження (в синглетний чи триплетний стан) призведе до утворення одного і того ж аніон-радикалу. Цей аніон-радикал виявить нестабільність, тобто відбудеться



розрив S-C-зв'язку, оскільки додатковий електрон локалізується на розпушуючій π*-МО, причому вклад атома азоту в цю МО малий, а атома сірки – великий. Незважаючи на те, що π*-МО має симетричну форму, дисоціація молекули відбудеться несиметрично, як розрив одного S-C-зв'язку. Це зумовлено тим, що для розриву двох зв'язків потрібно витратити майже вдвічі більшу енергію. Тому відбувається спонтанне порушення симетрії з дисоціацією одного зв'язку.

Проведений аналіз можливих процесів показує, що в обох випадках збудження молекули МГ (видимим чи УФ світлом) відбудеться дисоціація



молекули.

Крім того, існує ймовірність дисоціації молекули при безпосередньому збудженні молекули в стан, який відповідає квантовому переходу одного електрона з заповненої π-МО на σ*-МО вигляду:

Відповідний квантовий перехід згідно з розрахунками лежить в області 4,6 еВ (267,5 нм, синглет-триплетний перехід), та 4,9 еВ (254,3 нм, синглет-синглетний перехід). Іншого дисоціативного стану, який можна було б досягнути опромінюванням зразка в ближній УФ області спектру, не існує. Тому розрив S-C-зв'язку – єдино можливий шлях дисоціації молекули МГ. Така дисоціація буде протікати з високим квантовим виходом лише при безпосередньому збудженні молекули в дисоціативний стан і у відсутності стеричних утруднень для протікання цієї реакції.

Після дисоціації утворюється продукт, який є хімічно активним бірадикалом, внаслідок чого він приєднує 2 радикали, або розриває C-H-зв'язок в макромолекулі полімерної матриці з приєднанням утворених фрагментів до продукту дисоціації МГ. Розрахунок показує, що енергетично вигідно приєднання радикалів до атомів азоту та вуглецю барвника. Якби радикал приєднався до атома сірки, а

не до атома азоту, то втрата енергії склала б близько 1,5 еВ. Атом сірки залишається зв'язаним з атомом хлору. Такий продукт фотохімічної реакції повинен мати дуже слабку (сила осцилятора $f \sim 0{,}02$) довгохвильову смугу поглинання в області $\lambda = 450$ нм, внаслідок чого розчин буде дуже слабко забарвлений в жовтий колір.

Наведений механізм фотодисоціації МГ описує експериментальні результати його обезбарвлювання як у випадку одноквантового процесу, так і двоквантового. Тепер необхідно описати механізм утворення $МГН^+$, зафіксований при опромінюванні УФ світлом.

Для утворення $МГН^+$ необхідно, перш за все, щоб відбувся фотоперенос електрона зі збудженої молекули МГ на молекулу матриці. Лише після цього активний катіон-радикал барвника може перехопити від макромолекули матриці атом водню з утворенням $МГН^+$. Той факт, що реакція утворення $МГН^+$ протікає лише з високозбудженого синглетного стану, можна пояснити наступним чином.

Незалежно від того, з якого рівня (синглетного чи триплетного) відбувається фотоперенос електрона, кінцевий результат – катіон-радикал барвника і електрон на макромолекулі матриці – буде однаковий. Проте, енергетичний рівень синглетного збудженого стану (4,9 еВ) вищий триплетного (4,6 еВ). Отже, енергія активації для переносу електрона з синглетного стану на 0,3 еВ менша, ніж з триплетного стану. Цей факт може повністю пояснити відсутність фотопереносу електрона від молекули барвника на матрицю з триплетного стану.

Таким чином, двоквантове збудження в триплетний стан спричинить реакцію фотопереносу електрона з матриці на МГ, що призведе до його дисоціації по S-C-зв'язку. Одноквантове збудження молекули УФ світлом з $\lambda < 330$ нм дозволяє протіканню двох паралельних процесів: фотопереносу електрона від матриці на МГ і від МГ на матрицю. Для конкретної системи співвідношення ймовірностей таких процесів є величиною постійною, причому константа швидкості переносу електрона від матриці на МГ в 6-7 раз більша константи переносу електрона від МГ на матрицю.

Схему процесів, що протікають при опромінюванні фототермопластичного зразка, можна представити в наступному вигляді:

$Д \xrightarrow{h\nu} Д^*$ – збудження барвника в S_1-стан, (1)

$Д^* \xrightarrow{\tau^{-1}} Д$ – флуоресценція і внутрішня конверсія, (2)

$Д^* \xrightarrow{k_{isc}} {}^3Д$ – інтерконверсія, (3)

${}^3Д \xrightarrow{h\nu} {}^3Д^*$ – дозбуждення барвника, (4)

${}^3Д \xrightarrow{\tau_t^{-1}} Д$ – фосфоресценція, (5)

${}^3Д^* \xrightarrow{k_3} Д^*$ – релаксація в синглетний стан, (6)

${}^3Д^* \xrightarrow{k_4} {}^3Д$ – внутрішня конверсія в T_1-стан, (7)

$Д \xrightarrow{h\nu'} Д^{**}$ – збудження барвника в S_1-стан, (8)

$Д^{**} \xrightarrow{k_i'} Д^*$ – внутрішня конверсія, (9)

$${}^3Д^* + e^- \xrightarrow{k_5} Д^{-\bullet}; \quad (10)$$

$$Д^{**} + e^- \xrightarrow{k_6} Д^{-\bullet}; \quad (11)$$

$$Д^{**} \xrightarrow{k_7} Д^{+\bullet} + e^-, \quad (12)$$

перенос електрона між матрицею і барвником

$Д^{+\bullet} + М \xrightarrow{k_8} (МГН)^+$ – перенос атома водню від матриці на катіон-радикал барвника. (13)

$Д^{-\bullet} \xrightarrow{k_9} R$ – дисоціація аніон-радикалу барвника (14)

(R – продукт дисоціації барвника).

На користь припущення про справедливість процесу (4) свідчать дослідження, які показали, що при опромінюванні метанольного розчину метиленового голубого спалахом рубінового лазера (Е = 0,8 Дж, тривалість імпульсу 20 нс) у видимій області спектра спостерігається $T_1 \rightarrow T^*$ – поглинання.

Схема (1)-(14) описується системою диференціальних рівнянь:

$$d[Д^*]/dt = \varepsilon_1[Д]I_0 - [Д^*](1/\tau + k_{isc}) = 0, \quad (15)$$

$$d[{}^3Д]/dt = k_{isc}[Д^*] - [{}^3Д](\varepsilon_t I_0 + 1/\tau_t) = 0, \quad (16)$$

$$d[{}^3Д^*]/dt = [{}^3Д]\varepsilon_t I_0 - [{}^3Д^*](k_3 + k_4 + k_5) = 0, \quad (17)$$

$$d[Д^{**}]/dt = \varepsilon_2[Д]I_0 - [Д^{**}](k_i' + k_6 + k_7) = 0, \quad (18)$$

$$d[Д^-]/dt = k_5[{}^3Д^*] + k_6[Д^{**}] - k_9[Д^-] = 0, \quad (19)$$

$$d[Д^+]/dt = k_7[Д^{**}] - k_8[Д^+] = 0, \quad (20)$$

$$d[R]/dt = k_9[Д^-], \quad (21)$$

$$d[МГН^+]/dt = k_8[Д^+], \quad (22)$$

$$-d[Д]/dt = k_9[Д^-] + k_8[Д^+]. \quad (23)$$

В системі рівнянь (15)-(23) є процеси накопичення продуктів (рівняння (21), (22)) та процес зменшення концентрації МГ (23). Це повільні процеси, кінетику яких можна розрахувати, розв'язавши ці рівняння. Всі інші рівняння описують квазістаціонарні процеси і тому похідні можна прирівняти нулю.

Із системи рівнянь (15)-(20) знаходимо вирази для $[Д^-]$ та $[Д^+]$:

$$[Д^-] = \left\{ \frac{k_5 k_{isc} \varepsilon_1 \varepsilon_t I_0^2}{k_9\left(\tau_t^{-1} + \varepsilon_t I_0\right)\left(\tau^{-1} + k_{isc}\right)\left(k_3 + k_4 + k_5\right)} + \frac{k_6 \varepsilon_2 I_0'}{k_9\left(k_i' + k_6 + k_7\right)} \right\} [Д] \quad (24)$$

$$[Д^+] = \left\{ \frac{k_7 \varepsilon_2 I_0'}{k_8\left(k_i' + k_6 + k_7\right)} \right\} [Д] \quad (25)$$

В рівнянні (24) враховані обидва варіанти опромінювання зразка: видимим (I_o) і УФ (I_0') світлом. Якщо ми описуємо одноквантові процеси, будемо вважати $I_o = 0$. В іншому випадку покладемо $I_0' = 0$.

З рівнянь (22) і (23) випливає, що співвідношення швидкостей зменшення концентрацій МГ і накопичення $МГН^+$

$$(-d[Д]/dt)/(d[МГН^+]/dt) = 1 + k_6/k_7. \quad (26)$$

З експерименту ми знаємо, що це співвідношення досягає 6÷7. Отже $k_6/k_7 = 5 \div 6$.

Зміна концентрації МГ при опромінювання у видимій області спектру описується залежністю:

-d[Д]/dt =

$$= \left\{ \frac{k_5 k_{isc} \varepsilon_1 \varepsilon_t I_0^2}{\left(\tau_t^{-1} + \varepsilon_t I_0\right)\left(\tau^{-1} + k_{isc}\right)\left(k_3 + k_4 + k_5\right)} \right\} [Д]. \quad (27)$$

Отже, при $1/\tau_t >> \varepsilon_t I_0$ будемо мати квадратичну залежність швидкості обезбарвлювання МГ від інтенсивності світла. Зі збільшенням I_0 показник n в залежності швидкості реакції від I_0 ($-d[Д]/dt \sim I_0^n$) буде поступово зменшуватись до одиниці.

Невеликого зменшення показника n можна досягти врахуванням того факту, що зі збільшенням інтенсивності світла велика частина молекул МГ буде знаходитись у збудженому стані. Тоді в основному стані залишиться [Д'] = [Д] – [T_1]. В цьому випадку вираз (27) дещо зміниться:

-d[Д]/dt =

$$= \left\{ \frac{k_5 k_{isc} \varepsilon_1 \varepsilon_t I_0^2}{\left[\left(\tau_t^{-1} + \varepsilon_t I_0\right)\left(\tau^{-1} + k_{isc}\right) + k_{isc} \varepsilon_1 I_0\right]\left(k_3 + k_4 + k_5\right)} \right\} [Д]. \quad (28)$$

Навіть при $1/\tau_t >> \varepsilon_t I_0$ величина $k_{isc}\varepsilon_1 I_0$ може виявитись достатньо великою, щоб вплинути на величину показника n. Наприклад, при $k_{isc} >> \tau^{-1}$, тобто, при низькому квантовому виході флуоресценції барвника, що відповідає даним експерименту для МГ, величина $\varepsilon_1 I_0$ може бути близькою до $1/\tau_t$. Легко порахувати, що ефективну величину показника n = 1,85, яка відповідає даним експерименту, можна отримати при $\varepsilon_1 \tau_t I_0 = 0{,}075$.

Для того, щоб довести універсальність факту нестабільності збуджених молекул, наведемо дані і для молекул інших класів. Наприклад, молекула діамантового зеленого (відома в побуті зеленка) при опромінюванні у видимій області спектру виявляє повну стабільність (відсутні процеси двоквантового обезбарвлювання). В той же час УФ опромінювання викликає нестабільність молекули. Тобто, в даному випадку реалізується лише процес фотодисоціації молекули з дисоціативного πσ*-стану.

В той же час дослідження фотонестабільності твердих розчинів резазурину показало, що його властивості нагадують описані вище для МГ, а саме, опромінювання світлом з видимого діапазону (збудження молекули в першу смугу поглинання) викликає двоквантові фотохімічні процеси, в той час як УФ опромінювання спричинює одноквантові процеси. Проте, на відміну від МГ, в резазурині реалізується лише реакція дисоціації N-O-зв'язку з утворенням нової сполуки (резоруфину), спектр поглинання якої зміщений в короткохвильовий бік на 20 нм. Крім того, збільшується оптична густина твердого розчину у видимій області спектру, що зумовлює значну зміну кольору плівки (від синього до рожевого). Як і для випадку з МГ, критичною інтенсивністю для спостереження двоквантового процесу в резазурині є величина 1 Вт/см^2.

Таким чином, дослідження фотообезбарвлювання молекул барвників показало, що нестабільність збудженої молекули може визначатися як прямим збудженням в дисоціативний πσ*-стан, в якому σ*-МО локалізована на дисоціюючому зв'язку, так і шляхом фотопереносу електрона чи дірки з матриці на збуджену молекулу. В останньому випадку суттєву роль в напрямку протіканні реакції грає взаємне розміщення енергетичних рівнів синглетного та триплетного станів барвника, з одного боку, та енергетичного стану для приєднання електрона до матриці. В окремому випадку, характерного для дослідженої системи з метиленовим голубим, таке розміщення рівнів спричинило значну відмінність в характері перетворень барвника з високозбудженого стану. У випадку ж резазурину єдиною реакцією, яка спостерігається як при одноквантовому, так і при двоквантовому збудженні, є дисоціація N-O-зв'язку.

[1] П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра. О законе взаимозаместимости на фототермопластических носителях // *Тезисы Всес. конф. "Регистрирующие среды, методы и аппаратура голографии"* Кишинев, сс. 81-82 (1980).

[2] П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра. Кинетика сенсибилизированного окисления абиетиновой кислоты в термопластической полимерной матрице // *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **25**, вып. 1, сс. 26-31 (1980).

[3] И.П. Жарков, П.А. Кондратенко, М.М. Орешин, Т.А. Гордина, Р.А. Мхитаров. Исследование сенсибилизированного тиазиновыми красителями фотолиза солей диазония // *Фундам. основы оптической памяти и среды*, вып. 10, сс. 31-37 (1979).

[4] П.А. Кондратенко, В.А. Максимюк, Л.Я. Танцюра. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // *Хим. Физика*, (7), сс. 955-962 (1983).

[5] 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).

[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.,* **107(**13), pp. 3902-3909 (1985).

P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin

One- and Two-Quantum Processes in Solid Solutions of Dyes

National Aviation University, Ukraine
Sumy State University, Ukraine

In the paper the experimental and theoretical researches of processes in the solid polymeric solutions of dyes were carried out, as a result it was shown, that irradiation of dyes by the high-energy light quantum causes instability (discoloration) of molecules. At this mechanism the discoloration of the dye molecule essentially depends on nature and environment of its excited states. For example, in the methylene blue molecule (MB) it is possible to reach the level of the πσ*-dissociation state by the immediate (one- or two-quantum) excitation where πσ*-MO is located on the S-C-bond. Furthermore other two mechanisms including the transfer of an electron from the exited in singlet state molecule into the matrix or from the matrix into the exited MB molecule were detected. The similar results were obtained at researching of discoloration of resazurin. In this case the N-O-bond is broken off at dissociation of the molecule. In case of brilliant green two-quantum processes was not revealed, while one-quantum processes run with high efficiency.