

## Процеси релаксації з високозбуджених станів в молекулярних системах на основі метиленового голубого

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

<sup>1</sup> Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058 Київ, Україна

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

(Одержано 06.09.2012 опублікована online 29.11.2012)

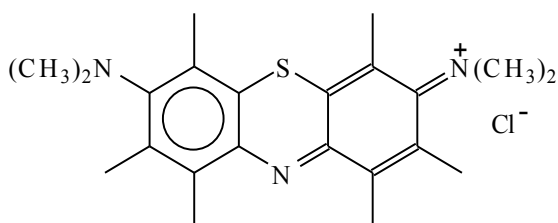
Проведені теоретичні і експериментальні дослідження релаксації молекул метиленового голубого (МГ) з високозбудженого стану дозволили показати, що існують незв'язуючі потенціальні поверхні, які відповідають збудженим станам  $\sigma\sigma_s^*$  та  $\sigma\sigma_N^*$ , що приводить до дисоціації зв'язків S-C і N-C, локалізованих в околі осі симетрії молекули МГ; перенесення електрона з високозбудженого  $\sigma\sigma_s^*$  – стану МГ на матрицю спричинює появу дикатіона  $MG_NH^{2+}$ , характерного для підкислених (рН < 1) водних розчинів МГ; двоквантове збудження МГ світлом з  $h\nu < E(\sigma\sigma_s^*)$  приводить до фотопереносу електрона і атома водню з матриці на МГ з утворенням лейко-форми барвника  $MG_NH$ .

**Ключові слова:** Барвник метиленовий голубий, Високозбуджений стан, Релаксація збудження, Фотодисоціація, Фотоперенос електрона, Лейко-форма барвника.

PACS numbers: 34.70.+e, 32.80.Rm

### 1. ВСТУП

Органічні барвники мають широкий спектр застосування, в тому числі в процесах запису інформації [1, 2], для фарбування тканин [3], а також як робоча речовина в лазерах на барвниках [4, 5]. Крім того, барвники, зокрема метиленовий голубий, використовуються як сенсори фотохімічних реакцій за механізмами триплет-триплетного переносу енергії [6-10] та переносу електрона [11, 12]. Створення новітніх технологій та нових високоєфективних матеріалів різного призначення на основі барвників вимагає детального вивчення фізики процесів в високозбуджених станах цих барвників. Тому в даній роботі розглянуті деякі аспекти проблеми фізики високозбуджених станів на прикладі барвника метиленового голубого:



Раніше [1, 2, 13, 14] було показано, що в твердих та рідких розчинах метиленового голубого ( $MG^+$ ) при одно- чи двоквантовому збудженні у високозбуджений стан протікають фотохімічні та фотоелектричні процеси. Проте, механізми цих процесів не були виявлені до кінця. У зв'язку з цим ми провели додаткові дослідження, які дозволили повністю узгодити теоретичні і експериментальні результати, що сприяло встановленню механізмів фотоелектричних процесів та фотохімічних перетворень в рідких та твердих розчинах  $MG^+$ .

### 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження проведені як в експериментальному (спектри поглинання, флуоресценція, фотохімічні перетворення, фотоелектричні вимірювання), так і в теоретичному (кінетика релаксаційних процесів, квантовохімічні дослідження) плані. Як розчинники використовувались вода та полівінілпіролідон (ПВП).

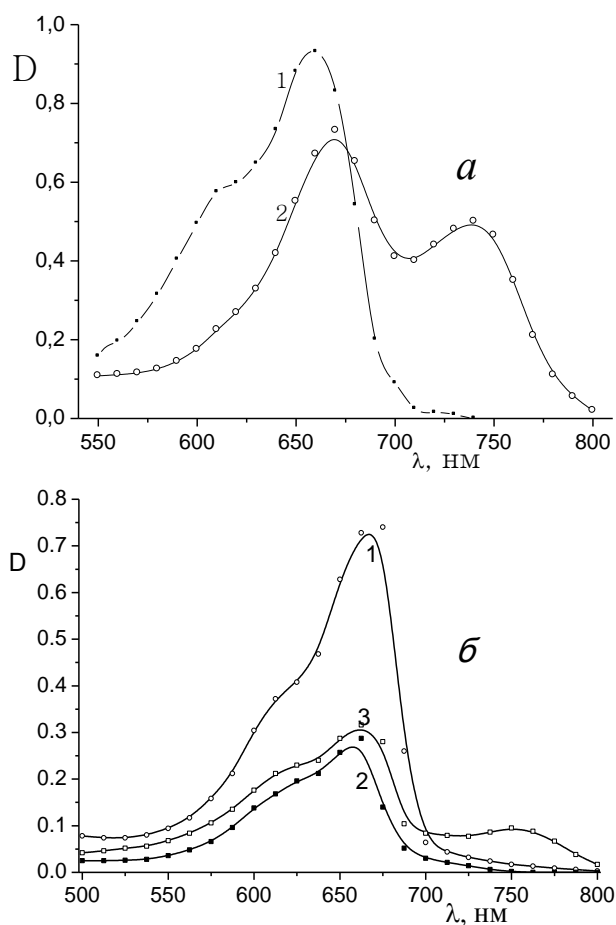
Квантовохімічні дослідження проведені за допомогою програм MNDO/d і AM1 [15, 16]. Ці дослідження дозволяють врахувати 51 зайняту молекулярну орбіталь (МО) і 47 незайнятих МО. Для розрахунку квантових переходів враховувалась конфігураційна взаємодія між 12 зайнятими і 12 незайнятими МО.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Відзначимо, що в темнових умовах і при денному світлі матеріал, що представляє собою твердий розчин  $MG^+$  у полівініловому спирті, стабільний. У той же час при лазерному опроміненні ( $\lambda = 441,6$  нм) інтенсивністю  $I > 0,5$  Вт/см<sup>2</sup> чи при опромінюванні сфокусованим світлом ртутної лампи відповідної інтенсивності протікають двоквантові процеси, що приводять до незворотного знебарвлення барвника. Продукти реакції знебарвлення  $MG^+$  не мають помітного поглинання у видимій області спектра, де поглинає  $MG^+$ . При УФ-опроміненні ( $\lambda \leq 330$  нм) відбувається одноквантове перетворення  $MG^+$ .

У нейтральних водних розчинах (рН = 2 ÷ 10)  $MG^+$  має катіонну форму. Підкислення розчину до рН ≤ 1 спричинює появу дикатіонної форми барвника внаслідок зворотного перетворення звичайної молекули в протоновану згідно з реакцією  $MG^+ + H^+ \leftrightarrow MG_NH^{2+}$ . Квантовохімічні розрахунки показують, що протонування  $MG^+$  відбувається по центральному атому азоту. Спектри поглинання початкової і протонованої форми  $MG^+$  наводяться на рис. 1а.

Квантовохімічні дослідження показують, що в лужному водному розчині можуть утворюватись молекули МГОН, причому приєднання групи ОН відбувається до атома сірки. Утворений зв'язок S-O виявляється слабким, так що при кімнатній температурі рівноважна концентрація МГОН буде невеликою, так що зміни в спектрі поглинання помітити важко. Створення нової молекули приводить до перегібридизації атомних орбіталей атома сірки від  $sp^2$  до  $sp^3$ , що спричинить збільшення позитивного заряду на атомі сірки і можливості приєднання другої групи ОН при  $pH > 11$ . Така молекула виявляється нестабільною. Тому в лужних розчинах барвник виявляється нестабільним.



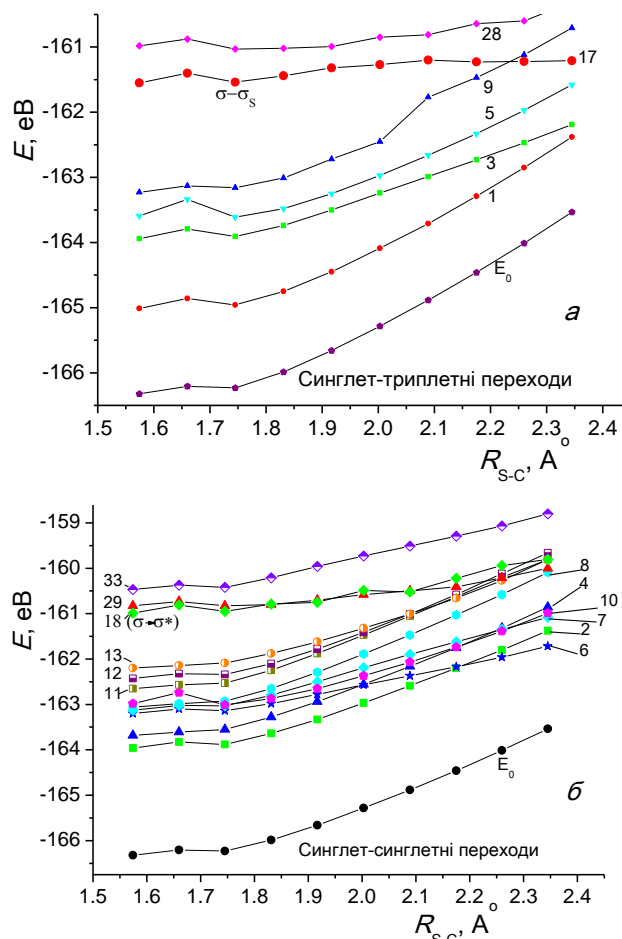
**Рис. 1** – а) Спектри поглинання водного розчину метиленового голубого при різних кислотностях розчину: 1 –  $pH = 2 \pm 10$ , 2 –  $pH = 0,6$ ; б) спектри поглинання метиленового голубого в полімерній матриці (ПВП): 1 – початковий спектр, 2 – при опромінуванні зразка у видимій області спектру, 3 – при опромінуванні в УФ області спектру

Зміна спектра поглинання  $MG^+$  у полімерній матриці ПВП при опромінуванні УФ світлом приведена на рис. 1б (крива 3). 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), і з'являється нова смуга поглинання з  $\lambda_m = 740$  нм. Опромінування видимим ( $\lambda > 330$  нм) світлом великої інтенсивності ( $I_m > 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>) приводить тільки до зміни оптичної густини вихідної смуги (крива 2).

Порівняння даних рис. 1а та рис. 1б показує, що

смуга з  $\lambda_m = 740$  нм, яка виникає внаслідок протікання одноквантового фотохімічного процесу, відповідає протонаній формі  $MGH^{2+}$ . Однак, якби протонування було єдиною реакцією фотоперетворення 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 приводить до знебарвлення молекул, а другий – до протонування. Співвідношення виходів знебарвлених і протонуваних молекул барвника слабо залежить від інтенсивності опромінування. 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.

Квантово-хімічні розрахунки показують, що при збудженні молекули в  $T(\sigma\sigma_s^*)$  чи  $S(\sigma\sigma_s^*)$ -стан (табл. 1) в  $MG^+$  може розриватись зв'язок S-C (рис. 2)

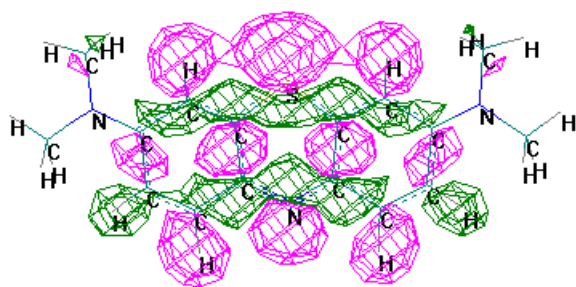
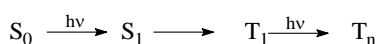


**Рис. 2** – Енергетична діаграма МГ при дисоціації S-C зв'язку для плоскої молекули: а) синглет-триплетні переходи; б) синглет-синглетні переходи

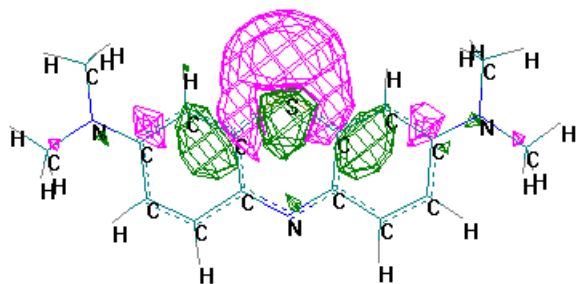
Збудженню молекули в  $\sigma\sigma_s^*$ -стан відповідає перехід електрона між молекулярними орбіталями № 47 і № 54.

Розглядаючи двоквантове збудження, ми звернули увагу, що енергія збудження в  $S_1(\pi\pi^*)$ -стан в 2

рази менша енергії збудження в  $S(\sigma\sigma_s^*)$ -стан. Тому напрошується думка, що саме додаткове збудження  $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S(\sigma\sigma_s^*)$  при двоквантовому процесі і викличе фотоліз МГ. Паралельно можуть протікати зворотні процеси фотопереносу електрона. Але такий механізм фотолізу МГ виявляється неприйнятним, оскільки інтенсивності опромінювання для двоквантового процесу суттєво менші тих, які необхідні для подвійного синглетного збудження молекули. Цих інтенсивностей вистачає лише для збудження за схемою:



MO № 47



MO № 54

Проте, як впливає з розрахунків (табл. 1), для досягнення триплетного  $T(\sigma\sigma_s^*)$ -стану при  $T$ - $T$ -збудженні потрібна енергія кванта світла понад  $25000 \text{ см}^{-1}$ . Пряме збудження зі стану  $T_1(\sigma^2\pi\pi^*)$  в стан  $T_n(\sigma\pi^2\sigma^*)$  дозволене за симетрією (дипольний момент квантового переходу направлений перпендикулярно осі симетрії молекули і лежить в її площині), проте сила осцилятора буде малою внаслідок просторової заборони.

Експеримент показав, що двоквантове збудження МГ світлом з видимої області спектру не може перевести молекулу в  $T(\sigma\sigma_s^*)$ -стан, а тому не може спричинити дисоціацію S-C-зв'язку МГ<sup>+</sup>. Підтвердженням цьому є результати квантово-хімічних розрахунків триплет-триплетного поглинання МГ<sup>+</sup>. Такі розрахунки були потрібні, оскільки при переході молекули в нижній триплетний стан її структура змінюється, внаслідок чого розраховані величини енергій квантових переходів, які формують спектр  $T$ - $T$ -поглинання, помітно змінюються порівняно з отриманими з використанням структури молекули в  $S_0$ -стані. Ці розрахунки показали, що в спектрі  $T$ - $T$ -поглинання існують широкі смуги з максимумами в області 777 нм, 521 нм і 338 нм. Виявилось, що ці

смуги поглинання лежать з довгохвильового боку відносно квантового переходу в  $T(\sigma\sigma_s^*)$ -стан.

Оскільки при  $T$ - $T$ -збудженні молекули залишається можливість перенесення електрона від матриці на МГ<sup>+</sup> і навпаки, потрібно розглянути інші варіанти реакцій з окисленим чи відновленим МГ<sup>+</sup>.

Дослідження молекули МГ-Cl і катіона МГ<sup>+</sup> з використанням програм MNDO/d показало, що сумарна енергія системи барвник-полімер (без врахування кулонівської взаємодії між зарядами) при переносі електрона від матриці до молекули барвника перевищує енергію основного стану на 7,557 eV, а при переносі від барвника до матриці – 7,738 eV [2]. Отже, здається більш ймовірним перенос електрона від матриці на молекулу барвника. Такий перенос спостерігається як при двоквантовому збудженні МГ<sup>+</sup> світлом з видимої області спектру, так і при одноквантовому з енергією квантів  $h\nu \geq E(\sigma\sigma_s^*)$ . Розрахунок показує, що перенос електрона в протилежному напрямку можливий тільки з високозбудженого синглетного  $\sigma\sigma_s^*$ -стану. Це викликано тим, що енергія молекули у відповідному триплетному стані нижча на 0,3 eV, ніж у синглетному, що приводить до появи бар'єра для фотопереносу електрона з  $T(\sigma\sigma_s^*)$ -стану.

Після переносу електрона з'являється кулонівська взаємодія між утвореними катіоном і аніоном. Якщо вважати, що відстань між центрами розділених зарядів дорівнює  $0,3 \div 0,5 \text{ нм}$ , то енергія взаємодії складе  $2,94 \div 4,9 \text{ eV}$  (без врахування впливу діелектричного середовища, що на маленьких відстанях несуттєво [17]). Отже, дефіцит енергії для переносу електрона від матриці на МГ-Cl складе  $4,62 \div 2,66 \text{ eV}$ . Цей дефіцит можна подолати шляхом збудження молекули МГ-Cl світлом з енергією, що перевищує знайдену величину. Реально генерація фотоструму та фотонестабільність МГ-Cl проявляється при збудженні світлом з  $\lambda < 330 \text{ нм}$  ( $> 3,76 \text{ eV}$ , тобто, у межах знайденого інтервалу).

Для інтерпретації отриманих експериментальних результатів ми провели розрахунок енергетичної структури МГ<sup>+</sup> і квантових переходів, які формують спектр оптичного поглинання.

Розрахунки для синглет-триплетних переходів показують, що збудженню молекули до  $T_1$ -стану відповідає  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід (між МО №№ 51  $\rightarrow$  52), до  $T_3$ -стану –  $\pi \rightarrow \sigma_s^*$ -перехід (50  $\rightarrow$  54), до  $T_9$ -стану –  $\pi \rightarrow \sigma_s^*$ -перехід (51  $\rightarrow$  54).

Отже, при двоквантовому збудженні спочатку заселяється  $T_1$ -стан, до якого потім додається квант світла з енергією  $\geq 15000 \text{ см}^{-1}$ , тобто, молекула переходить в триплетний  $\pi\sigma_s^*$ -стан, який може виступати акцептором електрона, оскільки  $\pi$ -МО делокалізована (отже, перекривається з МО полімерної матриці) а  $\sigma_s^*$ -МО локалізована (не взаємодіє з полімерною матрицею). Таким чином, в  $T(\pi\sigma_s^*)$ -стані МГ<sup>+</sup> може виступати лише акцептором електрона. Після захоплення електрона МГ<sup>+</sup> перетворюється в радикал, який відразу ж може захопити атом водню з матриці.

Для того, щоб в'яснити місце приєднання атома водню, ми провели розрахунки енергій різних форм МГ (рис. 3).

Дещо детальніша інформація міститься в табл. 2. Внаслідок перенесення електрона з високозбуджено-

го ( $h\nu \geq E(\sigma\sigma^*)$ ) стану МГ на матрицю утвориться дикатіон-радикал  $\text{MГ}^{2+}$ . Будучи іон-радикалом, дикатіон переходить атом водню з матриці до центрального атома азоту (як впливає з рис. 3, приєднан-

ня атома водню до атома сірки і в цьому випадку енергетично невигідне). Дикатіон  $\text{MГ}_\text{N}\text{H}^{2+}$  в полімерній матриці виявляється достатньо стабільним, щоб рееструвати його за допомогою спектрів поглинання.

Таблиця 1 – Розраховані (AM1) положення та сили осцилятора смуг поглинання  $\text{MГ}^+$

№	Перехід	Тип	$\lambda$ , нм	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$f$
1	51 → 52 ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$ )	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	1535	6514	0
2	51 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	667	14992	0.8276
3	50 → 54 ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_3$ )	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	661	15136	0
4	50 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	579	17279	0.0051
5	50 → 57 ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_9$ )	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	479	20857	0
6	50 → 54	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	473	21161	0.0057
7	51 → 54	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	461	21709	0.0000
8	50 → 53	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	449	22296	0.3826
9	47 → 52	$(\sigma \rightarrow \pi^*)$	437	22904	0.0053
10	51 → 53, 50 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	392	25528	0.1199
11	51 → 55	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	365	27361	0.0393
12	50 → 57	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	342	29228	0.0000
13	51 → 56, 50 → 53, 48 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	331	30199	0.7204
14	51 → 59, 50 → 60	$(\pi \rightarrow \sigma\text{R}^*)$	328	30508	0.0063
15	51 → 60, 50 → 59	$(\pi \rightarrow \sigma\text{R}^*)$	327	30601	0.0000
16	47 → 54 ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_i$ )	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	372	26889	0
17	47 → 54	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	318	31447	0.0057
18	51 → 57	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	318	31455	0.0000
19	49 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	311	32137	0.3524
20	50 → 55, 48 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	311	32151	0.0516
21	51 → 56	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	298	33564	0.3472
22	47 → 53	$(\sigma \rightarrow \pi^*)$	278	35923	0.0000
23	50 → 56	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	271	36964	0.0917
24	49 → 53, 46 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	257	38975	0.0773
25	42 → 52	$(\sigma \rightarrow \pi^*)$	253	39593	0.0009
26	46 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	251	39788	0.0056
27	48 → 54 ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_i$ )	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	256	39055	0
28	48 → 54	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	248	40250	0.0000
29	45 → 52	$(\sigma \rightarrow \pi^*)$	241	41500	0.0000
30	51 → 58	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	239	41923	0.1533
31	51 → 61, 48 → 53	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	232	43021	0.0007
32	49 → 54, 41 → 54	$(\pi \rightarrow \sigma\text{S}^*)$	232	43157	0.0001
33	44 → 52, 41 → 52	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	227	44129	0.0599
34	51 → 62	$(\pi \rightarrow \pi^*)$	225	44535	0.0830
35	51 → 63	$(\pi \rightarrow \sigma\text{N}^*)$	224	44716	0.0000
36	47 → 63( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_i$ )	$(\sigma \rightarrow \sigma\text{N}^*)$	204	48964	0
37	47 → 63	$(\sigma \rightarrow \sigma\text{N}^*)$	196	51147	0.0795

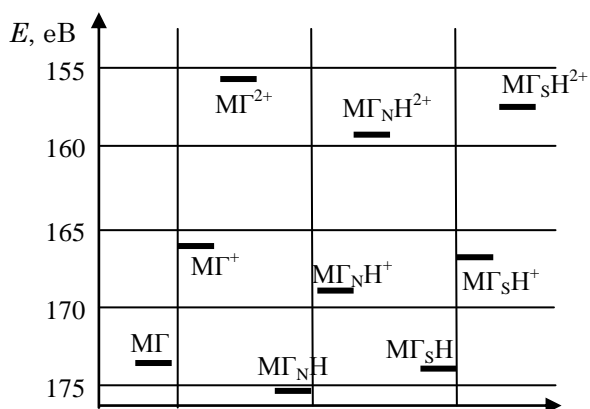


Рис. 3 – Енергетичне положення основного стану МГ в залежності від його форми

В табл. 2 позначкою „опт” ми відмітили випадки, коли перед знаходженням енергії молекули проводилась оптимізація її геометричної структури. Оскільки оптичні квантові переходи дуже швидкі, іонізація молекули відбувається в неоптимізований стан. Тому після оптимізації геометрії першої структури дві інші спочатку розраховувались без оптимізації, а потім з оптимізацією.

З табл. 2 впливає, що при іонізації  $\text{MГ}^+$  (основна форма барвника), тобто з утворенням  $\text{MГ}^{2+}$  енергія спорідненості до електрона зростає до 10,573 eV, що робить цей дикатіон нестабільним в органічних розчинниках і стабільним лише у воді (вода має більший потенціал іонізації, а тому не зможе віддати свій електрон на  $\text{MГ}^{2+}$ ).

Приєднання до МГ (незалежно від величини заряду на ньому) атома водню дає вигреш енергії, якщо таке приєднання відбувається до атома азоту з утворенням  $MG_NH^{n+}$  ( $n = 0, 1, 2$ ). Приєднання протона виявляється неможливим (енергія спорідненості від'ємна). Стабілізація продукту  $MG_NH^{n+}$  можлива

лише завдяки взаємодії з водною сольватною оболонкою. Цікаво, що енергетично вигідним виявляється приєднання аніона водню. Оскільки у вільному вигляді аніон водню не зустрічається, таку реакцію можна мати на увазі лише при розгляді перенесення водню з молекули-донора водню на МГ.

**Таблиця 2** – Енергетичні характеристики різних форми МГ ( $E_0$  – повна енергія електронної системи,  $E_I$  – енергія іонізації,  $E_A(e)$  – енергія спорідненості до електрона,  $E_d(H)$  – енергія зв'язку атома водню,  $E_d(H^+)$  – енергія зв'язку протона,  $E_d(H^-)$  – енергія зв'язку аніона водню)

Форма МГ	$E_0$ , eV	$E_I$ , eV	$E_A(e)$ , eV	$E_d(H)$ , eV	$E_d(H^+)$ , eV	$E_d(H^-)$
МГ опт.	- 172,025	5,7				
МГ <sup>+</sup>	- 166,325	10,573	5,7			
МГ <sup>2+</sup>	- 155,752		10,573			
МГ <sub>N</sub> H опт.	- 175,128	5,819		3,103		8,803
МГ <sub>N</sub> H <sup>+</sup>	- 169,309	10,278	5,819	2,984	- 2,716	13,557
МГ <sub>N</sub> H <sup>2+</sup>	- 159,031		10,278	3,279	- 7,294	
МГ <sub>S</sub> H опт.	- 174,102	6,842		2,077		7,777
МГ <sub>S</sub> H <sup>+</sup>	- 167,260	9,857	6,842	0,935	- 4,765	11,508
МГ <sub>S</sub> H <sup>2+</sup>	- 157,403		9,857	1,651	- 8,922	
(МГCl) опт.	- 174,436	6,721	2,284			
(МГCl) <sup>-</sup>	- 176,720	2,284				
(МГCl) <sup>+</sup>	- 167,715		6,721			
(МГCl) <sup>-</sup> опт	- 176,886	2,45				
(МГCl) <sup>+</sup> опт	- 167,961		6,475			
(МГ <sub>N</sub> HCl) опт.	- 177,811	6,903	1,104	3,375	0,925	9,85
(МГ <sub>N</sub> HCl) <sup>-</sup>	- 178,915	1,104		2,195		4,479
(МГ <sub>N</sub> HCl) <sup>+</sup>	- 170,908		6,903	3,193	- 3,528	
(МГ <sub>N</sub> HCl) <sup>-</sup> опт.	- 179,712	1,901		2,826		5,276
(МГ <sub>N</sub> HCl) <sup>+</sup> опт.	- 171,111		6,7	3,15	- 3,325	
(МГ <sub>S</sub> HCl) опт.	- 176,462	6,847	2,435	2,026	- 0,424	8,501
(МГ <sub>S</sub> HCl) <sup>-</sup>	- 178,897	2,435		2,177		4,461
(МГ <sub>S</sub> HCl) <sup>+</sup>	- 169,615		6,847	1,9	- 4,821	
(МГ <sub>S</sub> HCl) <sup>-</sup> опт.	- 179,259	2,797		2,373		4,823
(МГ <sub>S</sub> HCl) <sup>+</sup> опт.	- 169,902		6,56	1,941	- 4,534	

У випадку, коли молекула МГ асоційована з іоном хлору, енергія іонізації різних форм молекул падає порівняно з неасоційованим МГ приблизно на 4 еВ. В асоційованій молекулі протонування енергетично вигідне до атома азоту, як і у випадку неасоційованої молекули МГ.

Для доведення факту існування перенесення протона (безпосередньо чи постадійно, включаючи перенесення електрона на матрицю з подальшим перенесенням атома водню на іонізовану молекулу МГ) звернемо увагу лише на спектр поглинання.

Квантово-хімічні розрахунки дозволяють порівняти спектри поглинання різних форм МГ.

З даних розрахунків випливає, що лише  $MG_NH^{2+}$  може мати достатньо інтенсивну смугу поглинання в області 740 нм.

З рис. 3 видно, що вільний  $MG^+$  може приєднати атом водню до центрального атома азоту (з утворенням радикалу  $MG_NH^+$ ) чи аніон водню з утворенням лейко-форми МГ ( $MG_NH$ ). Вільний аніон водню в нашій системі не може існувати, тому другий варіант відпадає.

Звертаючи увагу на дані табл. 2 і рис. 3, ми помічаємо, що перенесення електрона на збуджений катіон  $MG^+$  приведе до утворення радикалу МГ, який

може відразу ж, в процесі релаксації збудження, перехопити атом водню з матриці на центральний атом азоту. Цей механізм утворення лейко-форми залишається єдиним. Як видно з рис. 3, перенесення атома водню від матриці до атома сірки енергетично невигідно (навіть вільний атом водню створив би лише слабкий зв'язок S-H, який був би нестійким при кімнатній температурі).

Лейко-форма барвника має дуже слабе поглинання у видимій області спектру (можливе слабе поглинання в синій області спектру), тому спостерігається обезбарвлення МГ.

Отже, ми знайшли механізм відомої окисно-відновної реакції метиленового голубого з утворенням його лейко-форми [18].

Таким чином, задачею двоквантового збудження  $MG^+$  є збудження молекули в  $T(\pi\sigma^*)$ -стан, з якого можливе двостадійне захоплення електрона і атома водню або одностадійне захоплення атома водню з утворенням  $MG_NH$  (основний продукт) чи  $MG_NH^+$ .

З квантово-хімічних розрахунків випливає, що є можливість фотодисоціації зв'язку C-N (центральный атом азоту) при квантовому переході електрона з МО № 47 на МО № 63. Такому переходу відповідає смуга поглинання в околі 200 нм.

#### 4. ВИСНОВКИ

На підставі експериментального та теоретичного дослідження процесу релаксації молекул барвника МГ з високозбудженого стану зроблені наступні висновки:

1. Між збудженими  $S_n$  і  $S_1$  ( $T_1$ ) – станами МГ у твердому полімерному розчині лежать стани з переносом електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан (або кілька таких станів). Зокрема, для метиленового голубого дисоціативні стани відповідають розриву S-C-зв'язку та центрального N-C-зв'язку. Перехоплення збудження на зазначені стани перериває ланцюг нерівноважних процесів релаксації збудження молекули. Оскільки потенціальна поверхня S-C-зв'язку має незв'язуючий характер, процес дисоціації з такого стану буде залежати від попередньої історії релаксації збудження молекули, а тому величина квантового виходу дисоціації не може досягати 100 %.

2. Дисоціативний стан молекул барвників відпо-

відає квантовому переходу електрона на  $T(\sigma\sigma_s^*)$ -стан. При цьому в молекулі метиленового голубого зайнята  $\sigma$ -МО делокалізована, а вільна локалізована в околі атома сірки.

3. Збудження молекули метиленового голубого в дисоціативний стан можливо лише в одноквантовому процесі ( $\lambda \leq 330$  нм), а в двоквантовому лише високо-енергетичними квантами, що відповідають  $T_1 \rightarrow T(\sigma\sigma_s^*)$ -поглинанню.

4. Заселення стану з переносом електрона між молекулою барвника і матрицею в процесі релаксації високозбудженого стану барвника служить причиною появи фотопровідності та фотогальванічного ефекту. Залежно від довжини хвилі збудження фотопровідність буде з'являтися у двоквантовому чи одноквантовому процесі. Наслідком фотопереносу електрона на молекулу барвника є утворення лейкоформи барвника  $MG_NH$ .

### Процессы релаксации с высоковозбужденных состояний в молекулярных системах на основе метиленового голубого

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

<sup>1</sup> *Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058 Киев, Украина*

<sup>2</sup> *Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина*

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования релаксации молекул метиленового голубого (МГ) из высоковозбужденного состояния позволили показать, что: существуют несвязывающие потенциальные поверхности, которые соответствуют возбужденным состояниям  $\sigma\sigma_s^*$  и  $\sigma\sigma_n^*$ , что приводит к диссоциации связей S-C и N-C, локализованных в окрестности оси симметрии молекулы МГ; перенос електрона из высоковозбужденного  $\sigma\sigma_s^*$ -состояния МГ на матрицу обуславливает появления дикатиона  $MG_NH^{2+}$ , характерного для подкисленных (pH < 1) водных растворов МГ; двухквантовое возбуждение МГ светом с  $h\nu < E(\sigma\sigma_s^*)$  приводит к фотопереносу електрона и атома водорода из матрицы на МГ с образованием лейко-формы красителя  $MG_NH$ .

**Ключевые слова:** Краситель метиленовый голубой, Высоковозбужденное состояние, Релаксация возбуждения, Фотодиссоциация, Фотоперенос електрона, Лейко-форма красителя.

### Relaxation Processes from the Highly Excited States in the Molecular Systems Based on the Methylene Blue

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

<sup>1</sup> *National Aviation University, Cosm. Komarov Av 1, 03058 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup> *Sumy State University, Rimskiy-Korsakov, 2, 40007 Sumy, Ukraine*

The theoretical and experimental studies of relaxation of the methylene blue molecules (MB) out of the highly excited states have allowed to show the existence of nonbinding potential surfaces, which correspond to excited  $\sigma\sigma_s^*$  and  $\sigma\sigma_n^*$  states, which leads to bond dissociation S-C and N-C, localized in the vicinity of the symmetry axis of the MB molecule; the electron transfer from the highly excited  $\sigma\sigma_s^*$ -state of MB on the matrix causes the appearance of dication  $MB_NH^{2+}$  typical for acidified (pH < 1) aqueous solutions of MB; two-quantum excitation of MB by light with  $h\nu < E(\sigma\sigma_s^*)$  leads to phototransfer electron and hydrogen atom from matrix onto MB and the formation of the leuco form of dye  $MB_NH$ .

**Keywords:** Dye methylene blue, Highly excited state, The relaxation of excitation, Photodissociation, Electron phototransfer, Leuco form of dye.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. П.А. Кондратенко, В.А. Максимюк, Л.Я. Танцюра, *Хим. физика* №7, 955 (1983).
2. П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін, *ФХТТ* 5, 474 (2004).
3. Г.Е. Кричевский, *Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов* (Москва: Химия: 1986).
4. Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак, *Нелинейные оптические явления в органических соединениях* (Киев: Наукова думка: 1979).
5. М.В. Бондар, О.В. Пржонская, А.В. Резниченко, Е.А. Тихонов, *Оптика и спектроскопия* 12 №6, 1351 (1987).
6. П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра, *Ж. науч. прикл. фототгр. кинем.* 25, Вып.1, 26 (1980).
7. П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра. *Всес.конф. – Регистр. среды методы и аппарат гологр.*, 81 (Кипшинев: 1980).
8. П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра, *Ж. науч. прикл. фототгр. и кинемат.* 26, Вып.1, 36 (1981).
9. П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра, *Фундамент. основы оптич. памяти и среды* Вып.1, 106 (1982).
10. П.А. Кондратенко, Л.Я. Танцюра, *УФЖ* 24 № 3, 293 (1979).
11. И.П. Жарков, П.А. Кондратенко, М.М. Орешин, Т.А. Гордина, Р.А. Мхитаров, *Фундам. основы оптич. памяти и среды* Вып.10, 73 (1979).
12. И.П. Жарков, П.А. Кондратенко, *Теор. и эксп. химия* 15, 723 (1979).
13. П.А. Кондратенко, С.Ю. Лопаткин, Ю.М. Лопаткин, Т.Н. Сагун, *Вісник СумДУ: Сер. «Фіз., мат., мех.»* № 1, 145 (2007).
14. П.О. Кондратенко, *Фотохімічна дія світла* (Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”: 2005).
15. W. Theil, A. Voityuk, *Theor. Chim. Acta* 81, 391 (1992).
16. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
17. П.А. Кондратенко, *Теор. и эксп. химия* 22, 591 (1986).
18. В.А. Назаренко, *Журнал аналитической химии* 37, 252 (1982).