

## ФОТОПРОЦЕСИ В ПЛІВКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТ НА ОСНОВІ ВАНАДІЛФТАЛОЦІАНІНУ.

П.О.Кондратенко, К.В.Стороженко

Досліджено фізичні та фотохімічні процеси в плівках Ленгмюра-Блоджет (ЛБ-плівках) та розчинах ванаділфталокіаніну (VOPc). Виявлено вплив розчинника на спектральні характеристики і ефективність асоціації молекул VOPc: з підвищенням полярності розчинника ширина смуг поглинання та ступінь асоціації зменшувалися. Знайдено, що в спектрах поглинання спостерігається розщеплення смуг, яке є наслідком прояву слабкої взаємодії між  $\pi$ -МО та замісниками. Показано, що збудження молекули VOPc (як в розчинах так і в ЛБ-плівках) у високоенергетичні стани призводить до її фотодисоціації переважно за механізмом предисоціації, причому предисоціація відбувається за рахунок релаксації збудження з  $S_n(\pi\pi^*)$  в  $\pi\sigma^*$ -стан, причому  $\sigma^*$ -МО локалізована на містковому C-N- зв'язку. Показано, що асоціація молекул VOPc між собою або VOPc з молекулами води чи продукту її фотодисоціації приводить до зменшення квантового виходу фотодисоціації.

Останнім часом багато уваги приділяється створенню елементної бази електронних пристроїв, перспективних для застосування в молекулярній електроніці. У зв'язку з цим ведеться інтенсивний пошук відповідних матеріалів, середовищ. Одним з класів речовин, які вивчають з цією метою, є фталокіаніни - органічні сполуки з властивостями напівпровідників [1,2]. Сучасний інтерес до них пов'язаний з їх плоскою структурою і здатністю за особливих умов формувати регулярні моношари і утворювати з них плівки Ленгмюра-Блоджет (ЛБ-плівки).

Метою цієї роботи є дослідження фотофізичних і фотохімічних процесів у - ЛБ-плівках тетраоктадецилсульфомаїлванаділфталокіаніну (VOPc-4R, де  $R=SO_2NHC_{18}H_{37}$ ) (рис.1). Вплив світла на фізичні та хімічні процеси в VOPc раніше в літературі не розглядався. В літературі не приведено результатів систематичних досліджень впливу розчинника на спектр поглинання VOPc. Тому при розгляді VOPc-4R автори звертали увагу на відомі результати досліджень впливу розчинника та дії світла на електронні спектри споріднених сполук -  $H_2Pc$ ,  $MgPc$ ,  $FePc$ ,  $CuPc$  тощо [1-3]. Деякі роботи присвячені вивченню фотофізичних і фотохімічних процесів у розчинах порфіринів (ПФ), проте механізми фотопроектів як у ПФ так і у Pс встановлені не однозначно [4-7]. Тому у своїх дослідженнях автори використовували не лише ЛБ-плівки, а і розчини VOPc, щоб із комплексу досліджень встановити процеси, що протікають в ЛБ-плівках.

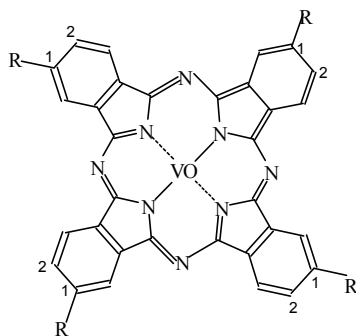


Рис.1. Молекула VOPc-4R

Всі ПФ і Pс, як свідчить література [2], мають подібні електронні спектри, яким властива наявність двох смуг ( $Q_1$ ,  $Q_2$ ) у видимій частині спектру і смуги на границі між видимою і УФ частинами (т.з. смуга Core). Заміна розчинника призводить до зміщення і перерозподілу інтенсивностей довгохвильових смуг в електронному спектрі і дещо менше впливає на положення смуги Core. Такий же вплив чинить і заміна замісника.

Спектри поглинання Pс можна інтерпретувати за аналогією зі спектрами ПФ. Тоді найбільш довгохвильова смуга відповідає чисто електронному переходу з вищої заповненої на нижчу вільну (вироджену)  $\pi$ -орбіталь [1,2,4]. Смузі Core відповідає також чисто електронний перехід, але з наступної заповненої орбіталі на нижчу

вільну  $\pi$ -орбіталь.

Вибір VOPc-4R в наших дослідженнях зумовлений його розчинністю в органічних розчинниках, що забезпечує можливість вивчати як розчини, так і ЛБ-плівки. З іншого боку, замісники R не впливають на енергетичну структуру і фотопроекти в молекулі VOPc. Тому, розглядаючи  $\pi$ -електронну систему молекули, яка відповідальна за наявний спектр поглинання,

можна вважати, що замісники R в першому наближенні не впливають на симетрію  $\pi$ -молекулярних орбіталей (МО). З рис.1 видно, що молекула VO<sub>2</sub> плоска. Іон ванадію (VO<sup>2+</sup>) розміщений так, що атом V знаходиться в центрі молекули, а зв'язок V-O перпендикулярний до площини молекули (атом кисню виходить за межі площини). Таким чином, молекула має симетрію C<sub>4v</sub>. Між атомами V і O існує сильний донорно-акцепторний зв'язок за рахунок взаємодії між заповненою 2p<sub>z</sub>-АО кисню та пустою 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-АО ванадію. Крім того, вони утворюють  $\pi$ -МО (p<sub>x</sub> і p<sub>y</sub>- АО кисню взаємодіють з d<sub>xz</sub> і d<sub>yz</sub>-АО ванадію). Зв'язок між центральним атомом ванадію та діаніоном Рс (молекула VO<sub>2</sub> електронейтральна) здійснюється в основному внаслідок взаємодії між незаповненими 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, 4s і 4p<sub>x,y</sub>-АО ванадію та заповненими n-МО Рс, локалізованими на атомах азоту з утворенням чотирьох заповнених  $\sigma$ -МО. Крім того АО ванадію 3d<sub>xz</sub> і 3d<sub>yz</sub> беруть участь в утворенні  $\pi$ -МО VO<sub>2</sub>. Таким чином, при взаємодії Рс з VO<sup>2+</sup> утворюються 4 заповнені електронами  $\sigma$ -МО і з'явиться додаткова глибока  $\pi$ -МО за рахунок взаємодії між  $\pi$ -системами VO<sup>2+</sup> і Рс. Оскільки на VO<sup>2+</sup> знаходиться непарна кількість електронів, в молекулі VO<sub>2</sub> неспарений електрон локалізується на 3d<sub>xy</sub>-незв'язуючій орбіталі, якщо його енергетичний рівень виявиться вищим за рівень верхньої заповненої  $\pi$ -МО. Цей електрон спричинить парамагнетизм VO<sub>2</sub>. Якби неспарений електрон був локалізованим на  $\pi$ -МО, то в спектрах ЕПР спостерігалася б надтонка структура, викликана вкладом атомів азоту, чого насправді немає [2].

Нами були досліджені спектри поглинання ЛБ-плівок VO<sub>2</sub> і його розчинів в розчинниках різної полярності: циклогексані, толуолі, хлороформі і диметилформаміді. ЛБ-плівки VO<sub>2</sub>, виготовлені за стандартною методикою, формувалися на поверхні води, були перенесені на кварцеві підкладки і сягали товщини 30 моношарів [8]. Розчинники добирались за принципом розчинності в них VO<sub>2</sub>. Дослідження кінетики знебарвлювання зразків і спектральної чутливості фотохімічних процесів проводились за допомогою спектрофотометра Specord M-40 і ртутної лампи ДРШ-1000 з використанням набору світлофільтрів. Вплив атмосфери на фотохімічні процеси в плівках ПЛБ досліджувались на спектральній установці, створеній на базі монохроматора SPM-2, при опроміненні зразка ртутною лампою ДРШ-250. При цьому використовувалась герметична комірка, яка дозволяє утворювати навколо зразка вакуум, атмосферу кисню чи азоту, видалити пари води з атмосфери (для цього в комірку вносили прогрітий порошок силікагелю, який витримували в ній від однієї до трьох діб). В усіх випадках контролювали зміну оптичної густини в максимумі смуг Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> і Core з часом під дією світла. Статистично достовірні дані результатів досліджень наведені в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1. Спектроскопічні та кінетичні характеристики VO<sub>2</sub>-4R в розчинах та ЛБ-шарах.

МАТРИЦІ	ПЛБ	цикло-гексан	толуол	хлороформ	диметил-формамід
Параметри					
$\chi$		0.006	0.099	0.259	0.404
$\mu$		0	0.36	1.87	3.86
n <sub>D</sub>		1.4266	1.4961	1.4459	1.4303
$\epsilon$		2.02	2.38	4.7	36.7
Core	29000	30000	29500	29000	28000
v, cm <sup>-1</sup>	Q <sub>2</sub>	16100	16700	16600	16100
			16100	16100	16100
			15200	15200	15500
Q <sub>1</sub>	14500	14800	14700	14600	14600
$\tau^{-1}, c^{-1}$	5.4·10 <sup>-4</sup>	2.3·10 <sup>-3</sup>	2.1·10 <sup>-3</sup>	4.0·10 <sup>-2</sup>	8.0·10 <sup>-3</sup>
	1.7·10 <sup>-4</sup>			2.0·10 <sup>-3</sup>	

$\Phi_I/\Phi_{\text{тол}}$	I	II	0.82	1	I	II	1.92
	0.45	0.15			2.67	1.34	

*Примітки:* а) спектр поглинання VOPc-4R в диметилформаміді знято в кюветі  $d=2$  мм, в інших випадках використовується кювета  $d=500$ мкм;

б) введені позначення:  $\mu$  - дипольний момент молекули розчинника,  $\epsilon$  - діелектрична проникливість розчинника,  $n_D$  - показник заломлення розчинника,  $\chi$  - полярність розчинника [9],  $\nu$  - частота ( $\text{см}^{-1}$ ) в максимумі смуги поглинання VOPc,  $\tau$  [ $\tau^{-1}=(dD/dt)/D_0$ ]- характеристичний час фотознебарвлення зразків при опроміненні УФ-світлом лампи ДРШ-1000.

На рис.2 наведені спектри поглинання розчинів і ЛБ-плівки VOPc. Згідно з цими даними та даними табл.1 зі збільшенням полярності розчинника спектр поглинання VOPc зсувається в бік низьких енергій (найбільш чітко це видно на смузі Core). Структура спектру поглинання ПЛБ VOPc найближче відповідає лише структурі спектру поглинання розчину в циклогексані. В більш полярних розчинниках крім низькоенергетичного зсуву смуг спостерігається розщеплення в кожній зі смуг  $Q_1$  і  $Q_2$  ( $15000$  і  $16100$   $\text{см}^{-1}$ ) на дві, причому зі збільшенням полярності розчинника відбувається перерозподіл інтенсивностей цих смуг і інтенсивність смуги  $Q_1$  стає більшою за інтенсивність смуги  $Q_2$ .

Таблиця 2. Константа швидкості фотодисоціації ( $k=\tau^{-1}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) ЛБ-плівок при опроміненні УФ-світлом лампи ДРШ-250.

N п/п	$k_1$	$k_2$	умови
1.	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	на повітрі
2.	$1.90 \cdot 10^{-2}$	$3.30 \cdot 10^{-3}$	в атмосфері $N_2$
3.	$1.06 \cdot 10^{-2}$	-	"- + відпал
4.	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$3.60 \cdot 10^{-3}$	після висушування (1 доба)
5.	$3.00 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$	"- (3 доби)
6.	$2.80 \cdot 10^{-2}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	у вакуумі
7.	$3.78 \cdot 10^{-2}$	-	в атмосфері $O_2$

Оскільки спектри поглинання ПЛБ і розчину VOPc в циклогексані аналогічні, тобто не мають структури, властивої розчинам VOPc в більш полярних розчинниках, а спектр поглинання VOPc в диметилформаміді відповідає спектру поглинання парів VOPc, які були досліджені в [10], то можна припустити, що в циклогексані молекули VOPc існують в агрегованому стані, що веде до розмивання структури та розширення спектру, причому впорядкованість асоціату подібна до впорядкованості молекул в плівках ЛБ. Крім того, оскільки з літератури відомо [5], що молекули Pc в розчині асоціюють в димери, можна допустити, що можлива аналогічна асоціація молекул VOPc і в циклогексані. Як правило, молекули Pc асоціюють таким чином, щоб їхні площини накладалися одна на іншу. Для VOPc це означає, що при асоціації в димери утворюється ланцюг атомів V-O-V-O, а при утворенні ЛБ-плівки цей ланцюг може бути довгим, що забезпечить значне перекривання між  $\pi$ -МО компланарно розміщених молекул Pc. Останнє приведе до додаткового розширення смуг поглинання.

З роботи [4] відомо, ванаділпорфірини не дають флуоресценції, але дають фосфоресценцію, що зумовлено участю d-орбіталей в інтерконверсії (рівень d-АО лежить між рівнями  $S_1$  та  $T_1$ -станів). Така взаємодія повинна привести до суттєвого зменшення часу життя молекули в  $S_1$ -стані і, як наслідок, до розширення смуг  $S_0 \rightarrow S_1$ -поглинання. Проте, як видно з рис.2, смуги поглинання VOPc в розчинах не широкі. Отже, вклад d-АО в процеси, які приводять до розширення смуг поглинання, несуттєвий.

Як відомо з літератури, спектри поглинання  $H_2$ ПФ в видимій частині характеризуються чотирма смугами, 2 з яких відповідають чисто електронним переходам, дипольні моменти яких лежать в площині молекули і взаємно перпендикулярні, а дві інші відносяться до відповідних електронно-коливних переходів. При переході до МПФ (M - атом металу) симетрія молекули

підвищується з  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$ , а спектр перетворюється на двосмуговий ( $Q_1$  і  $Q_2$ ), перша з яких відповідає чисто електронному переходу, а друга - коливальному повторенню [1-4,10]

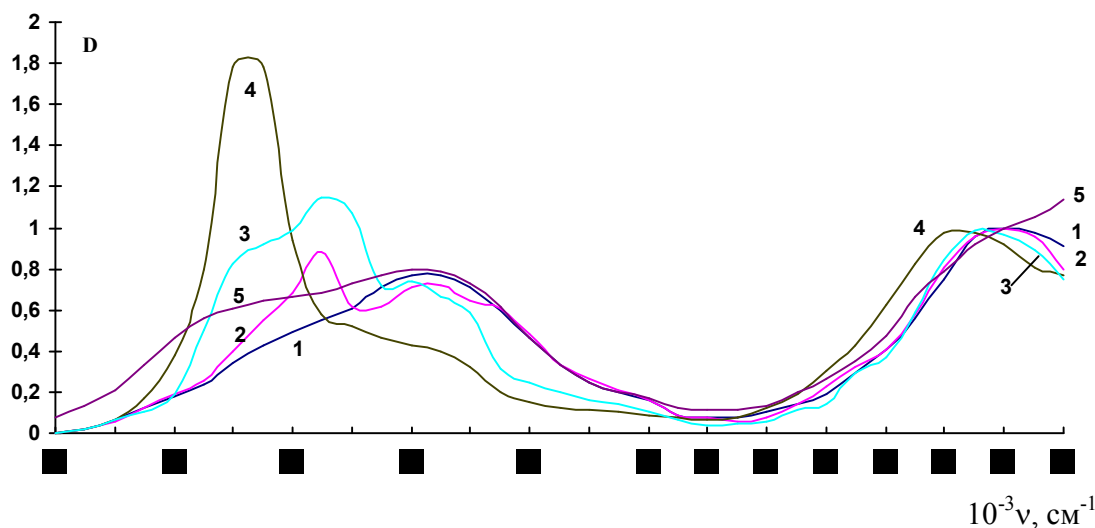


Рис.2.Спектри поглинання розчинів (1- в циклогексані, 2- в толуолі, 3- в хлороформі, 4- в диметилформаміді) та плівок ЛБ VOPc-4R (5). В інтервалі  $13000-18000 \text{ cm}^{-1}$  шкала частот розтягнута в 4 рази.

Спектр поглинання досліджуваного нами VOPc в полярних розчинниках можна інтерпретувати як набір чотирьох смуг (табл.1), хоч молекула і має вісь симетрії 4-го порядку. Величина розщеплення смуг  $Q_1$  та  $Q_2$  досягає  $500-600 \text{ cm}^{-1}$ . Зі спектрів поглинання розчинів VOPc в різних розчинниках випливає, що полярність розчинника суттєво впливає на співвідношення асоційованих і окремих молекул VOPc. Так в розчині циклогексану переважають асоційовані молекули, а в розчині диметилформаміду - окремі молекули VOPc. Із збільшенням полярності розчинника вклад асоційованих молекул до спектру поглинання зменшується, що свідчить про низьку ймовірність утворення асоціатів. Така залежність від полярності розчинника свідчить, що асоціація VOPc забезпечується електростатичною взаємодією (на атомі V локалізований позитивний заряд, тоді як на O - негативний).

При синтезі заміщеного фталоціаніну до незаміщеного VOPc чи до фталіміду, з якого синтезований VOPc, приєднували замісник R. Найбільш стабільними формами заміщених таким чином VOPc є випадки, коли замісник приєднується до кожного з чотирьох пірольних фрагментів з утворенням відповідно 1- або 2- заміщених VOPc. З методики синтезу заміщених VOPc випливає що можливе утворення обох сполук.

З іншого боку, можливо, що замісники в VOPc-4R розташовані не строго симетрично в положеннях 1111 (рис.1), а, наприклад в положеннях 1221 і т.п., що приводить до пониження симетрії молекул і як наслідок цього - знімається виродження  $Q_1$  і  $Q_2$  смуг.

Оскільки центральний атом V практично не впливає на формування  $\pi$ -МО, відповідальних за смуги поглинання у видимій області спектру, можна вважати, що симетрія системи  $\pi$ -електронів є  $D_{4h}$ . В такому випадку низькоенергетичні квантові переходи здійснюються з основного  $A_{1g}$  на збуджений  $E_u$ -стан. Якщо ми тепер врахуємо слабку взаємодію між  $\pi$ -МО і замісниками R, тоді симетрія молекули понизиться до  $C_{4h}$ , коли всі замісники займуть однакове положення (1111 чи 2222). При цьому виродження збудженого стану не знімається і розщеплення довгохвильової смуги поглинання не відбувається.

Припустимо, що замісники R можуть займати місця 1 та 2 в довільному порядку. В такому випадку на одну молекулу із замісниками в положеннях (1111) буде припадати 4 молекули (1211), дві молекули (1122) та одна молекула (1212). Другому типу молекул відповідає симетрія  $C_{1h}$ , третьому -  $C_{2v}$  і четвертому  $V_h$ . Всі ці випадки вимагають зняття виродження. Оскільки взаємодія між  $\pi$ -МО і замісниками R слаба, то розщеплення буде невеликим. Отже, найбільш поширеному випадку (1211) відповідає найбільше пониження симетрії, яке може забезпечити

помітне розщеплення смуг поглинання. Якщо такий факт має місце для VOPc, тоді супутники смуг  $Q_1$  та  $Q_2$  відповідають розщепленню, викликаному пониженням симетрії за рахунок замісників R.

При дослідженні спектральної чутливості VOPc в розчинах було виявлено, що опромінення розчинів світлом 405 і 365 нм не приводить до зміни спектра, тоді як опромінення світлом 313 нм приводить до незворотного зникнення спектра поглинання VOPc. Спектр поглинання VOPc у видимій області спектра зникає як єдине ціле без зміни форми і структури смуг поглинання, а час  $\tau$  однаковий для кожної зі смуг в спектрі поглинання. Таким чином, фотохімічні процеси можливі лише у високоенергетичних збуджених станах молекули.

Ми звернули увагу на те, що збудження всіх відомих нам сполук у високоенергетичні стани приводить до їх незворотного зникнення. Продукти фотоперетворень поглинають світло лише в УФ області спектра. Така зміна спектрів поглинання молекулярних сполук при дії світла свідчить про розрив зв'язків у молекулі і зменшення геометричних розмірів  $\pi$ -МО продуктів фотодисоціації. Отже, зміни в спектрах поглинання VOPc свідчать про дисоціацію молекули з високозбудженого стану. При цьому можливе утворення фталімідів, з яких синтезовано VOPc, або розкриття фталоціанінового кільця. Остання реакція характерна до споріднених сполук - порфіринів, при фотодисоціації яких можливе утворення білірубінів. Розкриття фталоціанінового кільця зруйнує одночасно і цілісну систему  $\pi$ -МО, оскільки існують стеричні перепони для утворення плоскої структури. Фрагменти молекули вимушені утворювати об'ємні структури, так що кожен фрагмент буде мати свої локалізовані  $\pi$ -МО, які можуть спричинити лише поглинання в УФ області спектра.

Експериментальний факт руйнування молекул при їх збудженні УФ світлом можна пояснити схемою фотопроеців, показаних на рис.3. Поглинання світла молекулою приводить до її збудження в  $\pi\pi^*$ -стан, з якого можлива лише релаксація збудження без розриву зв'язків. Крім системи делокалізованих  $\pi$ -МО існують і локалізовані  $\sigma$ -МО. Для таких МО характерна наявність двох енергетичних станів, яким відповідають  $\sigma_0$  та  $\sigma^*$ -МО. Якщо шляхом збудження перевести електрон на  $\sigma^*$ -МО, то молекула дисоціює. При цьому розривається зв'язок, на якому локалізована ця МО. Збудження локалізованих електронів ( $\sigma_0 \rightarrow \sigma^*$ ) вимагає великої енергії ( $\sim 50000 \text{ см}^{-1}$ ), тому воно не може реалізуватися при опроміненні зразків світлом з ближньої УФ області спектра. Отже, залишається лише можливість переносу електрона зі збудженої  $\pi^*$ -МО на  $\sigma^*$ -МО (рис.3).

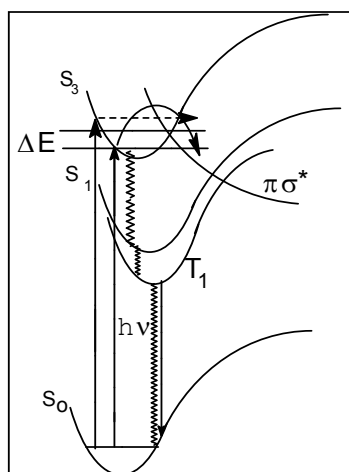


Рис.3. Схема предисоціації VOPc-4R.

Такий перенос здійснюється через потенці-альний бар'єр висотою  $\Delta E$  і зветься предисо-ціацією. Оскільки фотоперенос електрона здійснюється з  $\pi$ -системи на  $\sigma^*$ -МО, то утворений стан називається  $\pi\sigma^*$ -станом, який мусить бути дисоціативним. Оскільки такий механізм може реалізуватися в будь-якій молекулі, то всі молекули повинні дисоціювати при збудженні у вищі синглетні стани.

При опроміненні повним спектром ртутної лампи, фотодисоціація VOPc прискорюється. Характеристичний час фотодисоціації  $\tau$  при опроміненні світлом 313 нм приблизно в 60 разів менший, ніж при опроміненні повним спектром, що відповідає коефіцієнту ослаблення світлофільтра, використаного для виділення лінії 313 нм в спектрі випромінювання ртутної лампи.

Кінетика фотохімічних процесів має перший порядок, тобто оптична густина розчину чи ЛБ-плівки VOPc зменшується з часом експоненціально.

Кінетику фотодисоціації можна описати за формулою:

$$\frac{dn}{dt} = -\varphi \varepsilon_{313} n I_o e^{-\varepsilon_{313} n x} \quad (1)$$

де  $n$  - концентрація молекул в розчині,  $\varepsilon_{\lambda}$ - коефіцієнт екстинкції на певній довжині хвилі  $\lambda$ ,  $I_o$  - інтенсивність падаючого світла (квант/см<sup>2</sup>с),  $\varphi$ - квантовий вихід фотодисоціації,  $x$ - відстань від поверхні зразка.

Зважаючи на те, що  $D_{\lambda} = n \varepsilon_{\lambda} d$  на довільній довжині хвилі, і інтегруючи (1) по товщині зразка, отримаємо:

$$\frac{dD_{\lambda}}{dt} = -\varphi \varepsilon_{\lambda} I_o (1 - e^{-D_{313}}) \quad (2)$$

З кінетики зміни оптичної густини ( $D_{\lambda}$ ) від часу опромінення VOPc в різних розчинниках видно, що дисоціація VOPc відбувається за одним механізмом практично в усіх досліджених випадках.

Виявилось, проте, що в напівлогарифмічному масштабі кінетика виглядає у формі зламаної лінії, тобто, є два фотохімічні процеси першого порядку (табл.1), перший з яких відповідає за зменшення оптичної густини на 90-100% в розчинах і 60-90% в ЛБ-плівках в залежності від умов експерименту (табл.2).

З таблиці 1 видно, що надійно зафіксовані дві ділянки кінетики лише в хлороформі, причому константа швидкості другого процесу в 20 разів менша, ніж першого, та в ЛБ-плівках, де константи відрізняються лише в 3 рази.

Величини квантових виходів фотодисоціації в різних розчинниках можна порівняти, трохи переробивши формулу (2), для чого в неї введемо  $\tau$ , яку знаходимо для певної (довгохвильової) смуги поглинання. Тоді формула (2) набуде вигляду:

$$\varphi_i = \frac{D_{\lambda}^i}{\tau_i \varepsilon_{\lambda}^i I_o (1 - e^{-D_{313}^i})}, \quad (3)$$

де введений індекс  $i$  для різних розчинів чи ЛБ-плівки.

Використовуючи (3), отримуємо співвідношення квантових виходів фотодисоціації VOPc в різних розчинниках ( $\varphi_i/\varphi_{\text{тол}}$ ). Ці величини наведені в табл.1. Порівняння проводиться з розчином в толуолі ( $\varphi_{\text{тол}}$ ). Величина  $\varphi_i/\varphi_{\text{тол}}$  максимальна для розчину в диметилформаміді і мінімальна для розчину в циклогексані, тобто зменшується зі зменшення полярності розчинника. А це свідчить про те, що асоціація молекул знижує квантовий вихід фотодисоціації. Найменша величина квантового виходу для ЛБ-плівки, в якій ступінь асоціації найвищий. Відомо, що асоціати характеризуються низьким квантовим виходом флуоресценції чи фосфоресценції внаслідок значного прискорення процесів внутрішньої конверсії [5,7]. Внутрішня конверсія може спричинити і суттєве зменшення квантового виходу процесу фотодисоціації.

Хлороформ в ряді використаних розчинників характеризується тим, що в ньому співіснують мономери і асоціати в співмірних концентраціях. Тому можна припустити, що мономери можуть утворювати асоціати з продуктами фотодисоціації. Такі асоціати будуть характеризуватися малими величинами квантових виходів фотохімічного перетворення, що й спричинить появу другої компоненти кінетики фотохімічних процесів. З іншого боку, в ЛБ-плівках продукти фотодисоціації завжди залишаються в структурі плівки, утворюючи змішані асоціати, що може спричинити зміну квантового виходу фотодисоціації VOPc. В інших випадках утворення змішаних асоціатів має меншу ймовірність, тому в експериментах їхня участь не зафіксована.

Нами був досліджений вплив зовнішніх факторів на процес фотодисоціації VOPc в ПЛБ. Для цього досліджували кінетику зміни оптичної густини в максимумі Q-смуг зразків,

поміщених в кювету, в якій а) знаходилося повітря, б) повітря було замінене на чистий кисень чи в) на чистий азот, г) повітря було висушене, д) повітря відкачане.

Величини константи швидкості фотодисоціації  $k=\tau^{-1}$  для досліджених випадків фотолізу ЛБ-плівок наведені в табл.2. Порівняння цих величин показує, що прискорення першої компоненти процесу фотодисоціації відбувається за таких умов: а) після висушування плівки (чим довше висушували, тим більшою була швидкість реакції), б) після вакуумування камери, в) після напуску в камеру кисню. Що стосується другої компоненти, то вона залишається майже незмінною, крім випадків, коли зразок відпалювали ( $100^{\circ}\text{C}$  в атмосфері азоту) перед проведенням експерименту, а також в атмосфері кисню. В цих випадках друга компонента практично зникала.

Вплив вологи на процес фотодисоціації VOPc можна уявити так: вода і VOPc утворюють координаційну сполуку за рахунок слабого водневого зв'язку між протоном води та n-МО, локалізованою на містковому атомі азоту. Це спричинює невелике зміщення потенціальної кривої дисоціативного стану, якому відповідає локалізована на містковому C-N- зв'язку  $\sigma^*$ -МО. В результаті збільшиться величина потенціального бар'єра предисоціації (рис.3). Отже, видаляючи вологу, ми зменшуємо потенціальний бар'єр між зв'язуючим  $\pi\pi^*$  і дисоціативним  $\pi\sigma^*$  станами.

Видалення вологи з плівки VOPc веде до прискорення фотохімічної дисоціації приблизно в 3 рази, тому зміну величини потенційного бар'єру  $\delta E$  можна оцінити таким чином:

$$e^{-\delta E/kT} \sim 0,3 \quad \Rightarrow \quad \delta E = 0,03 \text{ eV.}$$

Така оцінка була б справедливою в тому випадку, коли б реалізувалася термодинамічна рівновага. Коли предисоціація здійснюється з  $S_1$ -стану, тоді термодинамічна рівновага реалізується, оскільки час термалізації електрона з високозбуджених в  $S_1$ -стан триває  $\sim 10^{-12}$  с, а час життя в  $S_1$ -стані -  $10^{-9}$  с (про це свідчить ширина смуг  $S_0 \rightarrow S_1$ -поглинання VOPc в толуолі та хлороформі). Ми ж маємо предисоціацію з  $S_n$ -стану, де  $n \geq 2$ , в якому термодинамічна рівновага не встановлюється. Тому предисоціація, найбільш ймовірно, проходить в першому ж коливальному акті після поглинання кванта світла в електронно-коливальний  $S_n$ - стан. Квантовий вихід предисоціації буде залежати від ефективності внутрішньої конверсії  $\{\phi = k_{pr}/(k_{pr}+k_i)\}$ , де  $k_{pr}$ ,  $k_i$  - константи швидкості предисоціації та внутрішньої конверсії, відповідно}. Асоціація VOPc з молекулою води може привести до збільшення  $k_i$  чи зменшення  $k_{pr}$ , в результаті чого і зменшиться величина  $\phi$ . Аналогічно можна пояснити і вплив кисню.

З іншого боку, в роботі [6] зроблено висновок, що асоціація води, аміаку, кисню та інших молекул з молекулою фталоціаніну можлива через взаємодію цієї молекули з центральним атомом. Можливо, що і така взаємодія спричинить зміну окремих швидкостей процесів релаксації енергії високозбуджених станів, достатніх для пояснення змін квантового виходу дисоціації молекули.

Вплив відпалу ЛБ-шарів скоріше за все еквівалентний видаленню вологи з шару.

Таким чином, в роботі показано, що:

1. Спектри поглинання VOPc суттєво залежать від полярності розчинника: зі збільшенням полярності зменшується ефективність асоціації, що свідчить про електростатичний характер міжмолекулярної взаємодії в асоціаті.
2. Незважаючи на високу симетрію  $\pi$ -МО VOPc, в спектрах поглинання спостерігається розщеплення смуг, що є наслідком прояву слабкої взаємодії між  $\pi$ -МО та замісниками.
3. При збудженні молекули у високозбуджені стани  $S_n$  ( $n \geq 3$ ) спостерігається її дисоціація. Основним механізмом дисоціації є предисоціація за рахунок релаксації збудження з  $S_n(\pi\pi^*)$  в  $\pi\sigma^*$ -стан, причому  $\sigma^*$ -МО локалізована на містковому C-N- зв'язку.

4. Показано, що асоціація молекул VOPc між собою або VOPc з молекулами води чи продукту її фотодисоціації приводить до зменшення квантового виходу фотодисоціації. Асоціація з молекулою кисню спричинює підвищення квантового виходу фотодисоціації.

### Література

- [1]. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука. 1988, 160 с.
- [2]. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 517 с.
- [3]. Евстигнеев В.Б., Красновский А.А. Спектры поглощения фталоцианинов./ ДАН СССР. 1947. Т.58, N7. С. 1399-1403.
- [4]. Дилунг И.И., Капинус Е.И. Фотоника порфириновых молекул. /Успехи химии. 1978. Т.47, N1. С.83-100.
- [5]. Теренин А.Н. Спектроскопическое проявление фотоассоциации фтало-цианина без метала. / Избранные труды. Л.:Наука. 1974. Т.2. С.462-465
- [6]. Теренин А.Н. Влияние паров и газов на внутренний фотоэффект фталоцианинов, содержащих различные металлы./ Избранные труды. Л.:Наука. 1974. Т.2. С.287-297.
- [7]. Теренин А.Н. Элементарные фотопроцессы в сложных органических молекулах. / Избранные труды. Л.:Наука. 1974. Т.2. С.222-225.
- [8]. Чечель О.В., Николаев Е.Н. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве регистрирующих слоев оптических носителей информации./ Успехи химии. 1990, т.59, в.11. С.1888-1908.
- [9]. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 763 с.
- [10]. L.Edwards, M.Gouterman. Porphyrins. XV. Vapor absorption spectra and stability Phthalocyanines./ J.Mol.Spectroscopy. 1970. V.33.P.292-310.

## PHOTOPROCESSES IN LANGMUIR-BLODGETT VANADYLPHTHALOCYANINE FILMS

P.O.Kondratenko, K.V.Storozhenko

Physical and photochemical processes in the Langmuir-Blodgett films (LBF) and solutions of vanadylphthalocyanine (VOPc) were investigated. There was observed the solvents influence on both the spectral characteristic and associations efficiency of VOPc molecules: solvents polarity increasing cause decreasing of both the absorption bands width and associations grade. It was observed spectral bands splitting due to weak interaction between  $\pi$ -MO and substituents. It was shown that the excitation of VOPc molecule (in solutions and LBF) to high energy states cause to its photodissociation by predissociation mechanism mainly. Predissociation is realized by excitations relaxation from  $S_n(\pi\pi^*)$  to  $\pi\sigma^*$ -state ( $\sigma^*$ -MO is localized on the bridge C-N-band). Association between VOPc molecules and ones or both water molecules and photodissociation product cause decreasing of photodissociation quantum yield.

П.О.Кондратенко, К.В.Стороженко. Фотопроцеси в плівках Ленгмюра-Блоджет на основі ванаділфталоціаніну // Журнал фізичних досліджень, 1998, т.2, №4, с.1-7.