ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 4 (1998) с. 476–482

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No. 4 (1998) p. 476–482

ФОТОПРОЦЕСИ В ПЛІВКАХ ЛЕНҐМЮРА–БЛОДЖЕТ НА ОСНОВІ ВАНАДІЛФТАЛОЦІЯНІНУ

П. О. Кондратенко, К. В. Стороженко
Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46, Київ, 252650, Україна

(Отримано 2 квітня 1998 р.; в остаточному вигляді — 30 липня 1998 р.)

Досліджено фізичні та фотохемічні процеси в плівках Ленґмюра–Блоджет (ЛБ–плівках) та розчинах ванаділфталоціяніну (VOPc). Виявлено вплив розчинника на спектральні характеристики й ефективність асоціяції молекул VOPc: з підвищенням полярности розчинника ширина смуг поглинання та ступінь асоціяції зменшувалися. Знайдено, що в спектрах поглинання відбувається розщеплення смуг, яке є наслідком прояву слабкої взаємодії між π–молекулярними орбіталями (МО) та замісниками. Показано, що збудження молекули VOPc (як у розчинах, так і в ЛБ–плівках) у високоенерґетичні стани приводить до її фотодисоціяції переважно за механізмом предисоціяції, причому предисоціяція відбувається за рахунок релаксації збудження з $S_n(\pi\pi^*)$ в $\pi\sigma^*$–стан, а σ^*–МО локалізована на містковому C–N–зв'язку. Показано, що асоціяція молекул VOPc між собою або VOPc з молекулами води чи продукту її фотодисоціяції приводить до зменшення квантового виходу фотодисоціяції.

Ключові слова: фталоціянін, плівки Ленґмюра–Блоджет, фотодисоціяція, предисоціяція, асоціяція.

PACS number(s): 33.80.Gj, 68.18.+p, 78.40.Me, 82.30.Lp, 82.30.Nr

Останнім часом багато уваги приділяють створенню елементної бази електронних пристроїв, перспективних для застосування в молекулярній електроніці. У зв'язку з цим ведуть інтенсивний пошук відповідних матеріялів, середовищ. Одним із класів речовин, які вивчають з цією метою, є фталоціяніни — органічні сполуки з властивостями напівпровідників [1, 2]. Сучасний інтерес до них пов'язаний з їхньою плоскою структурою і здатністю за особливих умов формувати реґулярні моношари й утворювати з них плівки Ленґмюра–Блоджет (ЛБ–плівки).

Метою цієї роботи є дослідження фотофізичних і фотохемічних процесів у ЛБ–плівках тетраоктадецилсульфомаїлванаділфталоціяніну (VOPc–4R, де R=$SO_2NHC_{18}H_{37}$) (рис. 1). Вплив світла на фізичні та хемічні процеси в VOPc раніше в літературі не розглядали. Не подано 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 фотохемічних процесів у розчинах порфіринів (ПФ), проте механізми фотопроцесів як у ПФ, так і у фталоціянінах (Pc) встановлені неоднозначно [4–7]. Тому у своїх дослідженнях автори використовували не лише ЛБ–плівки, а й розчини VOPc, щоб із комплексу досліджень встановити процеси, що протікають в ЛБ–плівках.

Усі ПФ і Pc, як свідчить література [2], мають подібні електронні спектри, яким властива наявність двох смуг (Q_1, Q_2) у видимій частині спектра і смуги на межі між видимою і УФ частинами (т.з. смуга Соре). Заміна розчинника приводить до зміщення та перерозподілу інтенсивностей довгохвильових смуг в електронному спектрі і дещо менше впливає на положення смуги Соре. Такий же вплив чинить і заміна замісника.

Спектри поглинання Pc можна інтерпретувати за аналогією зі спектрами ПФ. Тоді найбільш довгохвильова смуга відповідає чисто електронному переходові з вищої заповненої на нижчу вільну (вироджену) π–орбіталь [1, 2, 4]. Смузі Соре відповідає також чисто електронний перехід, але з наступної заповненої орбіталі на нижчу вільну π–орбіталь.

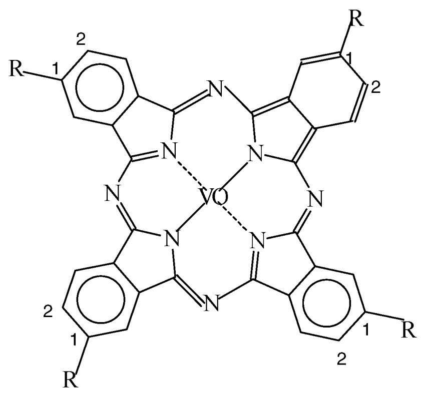

Рис. 1. Молекула VOPc–4R.

Вибір VOPc–4R у 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 енерґетичну структуру та фотопроцеси в молекулі VOPc. Тому, розглядаючи π–електронну систему молекули, яка відповідальна за наявний спектр поглинання, можна вважати, що замісники R у першому наближенні не впливають на симетрію π–молекулярних орбіталей (МО). З рис. 1 видно, що молекула VOPc плоска. Йон ванаділу (VO^{2+}) 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_{4v}. Між атомами V і O існує сильний донор–акцепторний зв'язок за рахунок взаємодії між заповненою $2p_z$–атомною орбіталлю (АО) кисню та пустою $3d_{z^2}$–АО ванадію. Крім того, вони утворюють π–МО (p_x– і p_y–АО кисню взаємодіють з d_{xz}– і d_{yz}–АО ванадію). Зв'язок між центральним атомом ванадію та діаніоном Pc (молекула VOPc електронейтральна) здійснюється, в основному, внаслідок взаємодії між незаповненими $3d_{x^2-y^2}$–, $4s$– і $4p_{x,y}$–АО ванадію та заповненими n–МО Pc, локалізованими на атомах азоту з утворенням чотирьох заповнених σ–МО. Крім того, АО ванадію $3d_{xz}$ і $3d_{yz}$ беруть участь в утворенні π–МО VOPc. Таким чином, при взаємодії Pc з VO^{2+} утворяться 4 заповнені електронами σ–МО і з'явиться додаткова глибока π–МО за рахунок взаємодії між π–системами VO^{2+} і Pc. Оскільки на VO^{2+} знаходиться непарна кількість електронів, у молекулі VOPc неспарений електрон локалізується на $3d_{xy}$–незв'язуючій орбіталі, якщо його енерґетичний рівень виявиться вищим за рівень верхньої заповненої π–МО. Цей електрон спричинить парамагнетизм VOPc. Якби неспарений електрон був локалізованим на π–МО, то в спектрах ЕПР спостерігалася б надтонка структура, викликана вкладом атомів азоту, чого насправді немає [2].

Ми дослідили спектри поглинання ЛБ–плівок VOPc і його розчинів у розчинниках різної полярности: циклогексані, толуолі, хлороформі і диметилформаміді. ЛБ–плівки VOPc, виготовлені за стандартною методикою, формували на поверхні води; вони були перенесені на кварцеві підкладки і сягали товщини 30 моношарів [8]. Розчинники добирали за принципом розчинности в них VOPc. Дослідження кінетики знебарвлювання зразків і спектральної чутливости фотохемічних процесів проводили за допомогою спектрофотометра Specord M–40 і ртутної лампи ДРШ–1000 з використанням набору світлофільтрів. Вплив атмосфери на фотохемічні процеси в плівках ПЛБ досліджували на спектральній установці, створеній на базі монохроматора SPM–2, при опроміненні зразка ртутною лампою ДРШ–250. При цьому використовували герметичну комірку, яка дозволяє утворювати навколо зразка вакуум, атмосферу кисню чи азоту, видалити пари води з атмосфери (для цього в комірку вносили прогрітий порошок силікаґелю, який витримували в ній від однієї до трьох діб). В усіх випадках контролювали зміну оптичної густини в максимумі смуг Q_1, Q_2 і Cope з часом під дією світла. Статистично достовірні дані результатів досліджень наведені в таблицях 1 і 2.

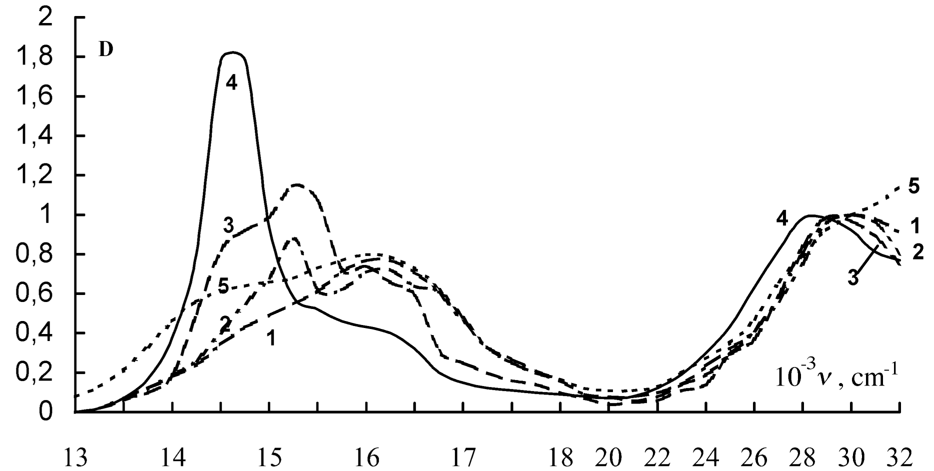

Рис. 2. Спектри поглинання розчинів (1 — в циклогексані, 2 — в толуолі, 3 — в хлороформі, 4 — в диметилформаміді) та плівок ЛБ VOPc–4R (5). В інтервалі 13000–18000 см$^{-1}$ шкала частот розтягнута в 4 рази.

На рис. 2 показані спектри поглинання розчинів і ЛБ–плівки VOPc. Згідно з цими даними та даними таблиці 1, зі збільшенням полярности розчинника спектр поглинання VOPc зсувається в бік низьких енерґій (найчіткіше це видно на смузі Cope). Структура спектра поглинання ПЛБ VOPc найближче відповідає лише структурі спектра поглинання розчину в циклогексані. У полярніших розчинниках, крім низькоенерґетичного зсуву смуг, спостерігаємо розщеплення в кожній зі смуг Q_1 і Q_2 (15000 і 16100 см$^{-1}$) на дві, причому зі збільшенням полярности розчинника відбувається перерозподіл інтенсивностей цих смуг і інтенсивність смуги Q_1 стає більшою за інтенсивність смуги Q_2.

Оскільки спектри поглинання ПЛБ і розчину VOPc в циклогексані аналогічні, тобто не мають структури, властивої розчинам VOPc у полярніших розчинниках, а спектр поглинання VOPc в диметилформаміді відповідає спектрові 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 спектра, причому впорядкованість асоціяту подібна до впорядкованости молекул у плівках ЛБ. Крім того, оскільки з літератури відомо [5], що молекули Pc в розчині асоціюють в димери, можна допустити, що можлива аналогічна асоціяція молекул VOPc і в циклогексані. Як правило, молекули Pc асоціюють таким чином, щоб їхні площини накладалися одна на одну. Для VOPc це означає, що при асоціяції в димери утворюється ланцюг атомів V–O–V–O, а при утворенні ЛБ–плівки цей ланцюг може бути довгим, що забезпечить значне перекривання між π–МО компланарно розміщених молекул Pc. Останнє викличе додаткове розширення смуг поглинання.

З роботи [4] відомо, ванаділпорфірини не дають флюоресценції, 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 у розчинах не широкі. Отже, вклад d–АО в процеси, які приводять до розширення смуг поглинання, несуттєвий.

Як відомо з літератури, спектри поглинання H_2ПФ у видимій частині характеризуються чотирма смугами, дві з них відповідають чисто електронним переходам, дипольні моменти яких лежать у площині молекули і взаємно перпендикулярні, а дві інші належать до відповідних електронно–коливних переходів. При переході до MПФ (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 переходові, а друга — коливальному повторенню [1–4, 10].

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

При синтезі заміщеного фталоціяніну до незаміщеного VOPc чи до фталіміду, з якого синтезований VOPc, приєднували замісник R. Найстабільшими формами заміщених таким чином VOPc є випадки, коли замісник приєднується до кожного з чотирьох пірольних фраґментів 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

МАТРИЦІ Параметри	ПЛБ	цикло- гексан	толуол	хлороформ	диметил- формамід
χ		0.006	0.009	0.259	0.404
μ		0	0.36	1.87	3.86
n_D		1.4266	1.4961	1.4459	1.4303
ε		2.02	2.38	4.7	36.7
Соре	29000	30000	29500	29000	28000
			16700	16600	
ν, см$^{-1}$ Q_2	16100	16100	16100	16100	16100
			15200	15200	15500
Q_2	14500	14800	14800	14600	14600
τ^{-1}, см$^{-1}$	$5.4{\cdot}10^{-4}$ $1.7{\cdot}10^{-4}$	$2.3{\cdot}10^{-3}$	$2.1{\cdot}10^{-3}$	$4.0{\cdot}10^{-2}$ $2.0{\cdot}10^{-3}$	$8.0{\cdot}10^{-3}$
$\phi_i/\phi_{тол}$	I II 0.45 0.15	0.82	1	I II 2.67 1.34	1.92

Таблиця 1. Спектроскопічні та кінетичні характеристики VOPc–4R у розчинах та ЛБ–шарах.

Примітки: а) спектр поглинання VOPc–4R у диметилформаміді знято в кюветі $d = 2$ мм, в інших випадках використана кювета $d = 500$ мкм; б) уведені позначення: μ — дипольний момент молекули розчинника, ε — діелектрична проникливість розчинника, n_D — показник заломлення розчинника, χ — полярність розчинника [9], ν — частота (см$^{-1}$) у максимумі смуги поглинання VOPc, $\tau[\tau^{-1} = (dD/dt)/D_o]$ — характеристичний час фотознебарвлювання зразків при опроміненні УФ–світлом лампи ДРШ–1000.

N п/п	k_1	k_2	умови
1.	$1.07\cdot10^{-2}$	$3.00\cdot10^{-3}$	на повітрі
2.	$1.90\cdot10^{-2}$	$3.30\cdot10^{-3}$	в атмосфері N_2
3.	$1.06\cdot10^{-2}$	—	в атмосфері N_2+відпал
4.	$1.60\cdot10^{-2}$	$3.60\cdot10^{-3}$	після висушування (1 доба)
5.	$3.00\cdot10^{-2}$	$3.00\cdot10^{-3}$	після висушування (3 доби)
6.	$2.80\cdot10^{-2}$	$4.00\cdot10^{-3}$	у вакуумі
7.	$3.78\cdot10^{-2}$	—	в атмосфері O_2

Таблиця 2. Константа швидкости фотодисоціяції ($k = \tau^{-1}$, c^{-1}) ЛБ–плівок при опроміненні УФ–світлом лампи ДРШ–250.

розташовані не строго симетрично в положеннях 1111 (рис. 1), а, наприклад, у 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 π–МО, відповідальних за смуги поглинання у видимій області спектра, можна вважати, що симетрія системи π–електронів є D_{4h}. У такому випадку низькоенерґетичні квантові переходи здійснюються з основного A_{1g} на збуджений E_u–стан. Якщо ми тепер врахуємо слабку взаємодію між π–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. У такому випадку на одну молекулу із замісниками в положеннях (1111) буде припадати 4 молекули (1211), дві молекули (1122) та одна молекула (1212). Другому типові молекул відповідає симетрія C_{1h}, третьому — C_{2v} і четвертому V_h. Усі ці випадки вимагають зняття виродження. Оскільки взаємодія між π–МО і замісниками R слабка, то розщеплення буде невеликим. Отже, найпоширенішому випадку (1211) відповідає найбільше пониження симетрії, яке може забезпечити помітне розщеплення смуг поглинання. Якщо такий факт присутній для VOPc, тоді супутники смуг Q_1 та Q_2 відповідають розщепленню, викликаному пониженням симетрії за рахунок замісників R.

При дослідженні спектральної чутливости VOPc у розчинах було виявлено, що опромінення розчинів світлом 405 і 365 нм не змінить спектра, тоді як опромінення світлом 313 нм викликає незворотне зникнення спектра поглинання VOPc. Спектр поглинання VOPc у видимій області спектра зникає як єдине ціле без зміни форми і структури смуг поглинання, а час τ однаковий для кожної зі смуг у спектрі поглинання. Таким чином, фотохемічні процеси можливі лише у високоенерґетичних збуджених станах молекули.

Ми звернули увагу на те, що збудження всіх відомих нам сполук у високоенерґетичні 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 π–МО продуктів фотодисоціяції. Отже, зміни в спектрах поглинання VOPc свідчать про дисоціяцію молекули з високозбудженого стану. При цьому можливе утворення фталімідів, з яких синтезовано VOPc, або розкриття фталоціянінового кільця. Остання реакція характерна для споріднених сполук — порфіринів, при фотодисоціяції яких можливе утворення білірубінів. Розкриття фталоціянінового кільця зруйнує одночасно і цілісну систему π–МО, оскільки існують стеричні перепони для утворення плоскої структури. Фраґменти молекули вимушені утворювати об'ємні структури, так що кожен фраґмент буде мати свої локалізовані π–МО, які можуть викликати лише поглинання в УФ області спектра.

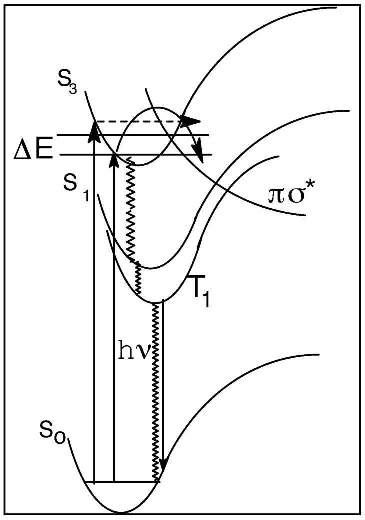

Рис. 3. Схема передисоціяції VOPc–4R

Експериментальний факт руйнування молекул при їх збудженні УФ світлом можна пояснити схемою фотопроцесів, 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 π–МО, існують і локалізовані σ–МО. Для таких МО характерна наявність двох енерґетичних станів, яким відповідають σ_0– та σ^*–МО. Якщо шляхом збудження перевести електрон на σ^*–МО, то молекула дисоціює. При цьому розривається зв'язок, на якому локалізована ця МО. Збудження локалізованих електронів ($\sigma_0 \to \sigma^*$) вимагає великої енергії (50000 см$^{-1}$), тому воно не може реалізуватися при опроміненні зразків світлом з ближньої УФ области спектра. Отже, залишається лише можливість переносу електрона зі збудженої π^*–МО на σ^*–МО (рис. 3).

Такий перенос здійснюється через потенціяльний бар'єр висотою ΔE і зветься предисоціяцією. Оскільки фотоперенос електрона здійснюється з π–системи на σ^*–МО, то утворений стан називається $\pi\sigma^*$–станом, який мусить бути дисоціятивним. Оскільки такий механізм може реалізуватися в будь–якій молекулі, то всі молекули повинні дисоціювати при збудженні у вищі синґлетні стани.

При опроміненні повним спектром ртутної лампи, фотодисоціяція VOPc прискорюється. Характеристичний час фотодисоціяції τ при опроміненні світлом довжиною хвилі 313 нм приблизно в 60 разів менший, ніж при опроміненні повним спектром, що відповідає коефіцієнтові ослаблення світлофільтра, використаного для виділення лінії 313 нм у спектрі випромінювання ртутної лампи.

Кінетика фотохемічних процесів має перший порядок, тобто оптична густина розчину чи ЛБ–плівки VOPc зменшується з часом експоненціяльно.

Кінетику фотодисоціяції можна описати формулою:

$$\frac{dn}{dt} = -\varphi\varepsilon_{313} n I_0 e^{-\varepsilon_{133} n x}, \tag{1}$$

де n — концентрація молекул у розчині, ε_λ — коефіцієнт екстинкції на певній довжині хвилі λ, I_0 — інтенсивність падаючого світла (квант/см^{2}с), φ — квантовий вихід фотодисоціяції, x — відстань від поверхні зразка.

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

$$\frac{dD_\lambda}{dt} = -\varphi\varepsilon_\lambda I_0 \left(1 - e^{-D_{313}}\right). \tag{2}$$

З кінетики зміни оптичної густини (D_λ) від часу опромінення VOPc у різних розчинниках видно, що дисоціяція VOPc відбувається за одним механізмом практично в усіх досліджених випадках.

Виявилось, проте, що в напівлогарифмічному масштабі кінетика має форму ламаної лінії, тобто, є два фотохемічні процеси першого порядку (таблиця 1), перший з яких відповідає за зменшення оптичної густини на 90–100% у розчинах і на 60–90% в ЛБ–плівках залежно від умов експерименту (таблиця 2).

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

Величини квантових виходів фотодисоціяції в різних розчинниках можна порівняти, трохи переробивши формулу (2), яку знаходимо для певної (довгохвильової) смуги поглинання. Для цього введемо в формулу (2) величину τ і отримаємо:

$$\varphi_i = \frac{D_\lambda^i}{\tau_i \varepsilon_\lambda^i I_0 \left(1 - e^{-D_{313}}\right)}, \tag{3}$$

де введений індекс i для різних розчинів чи ЛБ–плівки.

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

Хлороформ у ряді використаних розчинників характеризується тим, що в ньому співіснують мономери і асоціяти в сумірних концентраціях. Тому можна припустити, що мономери можуть утворювати асоціяти з продуктами фотодисоціяції. Такі асоціяти будуть характеризуватися малими величинами квантових виходів фотохемічного перетворення, що й викличе появу другої компоненти кінетики фотохемічних процесів. З іншого боку, в ЛБ–плівках продукти фотодисоціяції завжди залишаються в структурі плівки, утворюючи змішані асоціяти, що може привести до зміни квантового виходу фотодисоціяції VOPc. В інших випадках утворення змішаних асоціятів має меншу ймовірність, тому в експериментах їхня участь не зафіксована.

Ми дослідили вплив зовнішніх факторів на процес фотодисоціяції VOPc у ПЛБ. Для цього вивчали кінетику зміни оптичної густини в максимумі Q–смуг зразків, поміщених у кювету, де а) знаходилося повітря, б) повітря було замінене на чистий кисень чи в) на чистий азот, г) повітря було висушене, д) повітря відкачане.

Величини константи швидкости фотодисоціяції $k = \tau^{-1}$ для досліджених випадків фотолізу ЛБ–плівок наведені в таблиці 2. Порівняння цих величин показує, що прискорення першої компоненти процесу фотодисоціяції 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^o C в атмосфері азоту) перед проведенням експерименту, а також в атмосфері кисню. У цих випадках друга компонента практично зникала.

Вплив вологи на процес фотодисоціяції VOPc можна уявити так: вода і VOPc утворюють координаційну сполуку за рахунок слабкого водневого зв'язку між протоном води та n–МО, локалізованою на містковому атомі азоту. Це викликає невелике зміщення потенціяльної кривої дисоціятивного стану, якому відповідає локалізована на містковому C–N–зв'язку σ^*–МО. У результаті збільшиться величина потенціяльного бар'єра предисоціяції (рис. 3). Отже, видаляючи вологу, ми зменшуємо потенціяльний бар'єр між зв'язуючим $\pi\pi^*$ і дисоціятивним $\pi\sigma^*$–станами.

Видалення вологи з плівки VOPc веде до прискорення фотохемічної дисоціяції приблизно в 3 рази, тому зміну величини потенційного бар'єра δE можна оцінити таким чином:

$$e^{-\delta E/kT} \sim 0.3 \Rightarrow \delta E = 0.003\text{eB}.$$

Така оцінка була б справедливою в тому випадку, коли б реалізувалася термодинамічна рівновага. Коли предисоціяція 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 $S_0 \to S_1$ — поглинання VOPc у толуолі та хлороформі). Ми ж маємо предисоціяцію з S_n–стану, де $n \geq 2$, у якому термодинамічна рівновага не встановлюється. Тому предисоціяція, найімовірніше, проходить у першому ж коливальному акті після поглинання кванта світла в електронно–коливальний S_n–стан. Квантовий вихід предисоціяції буде залежати від ефективности внутрішньої конверсії $\varphi = k_{pr}/(k_{pr}+k_i)$, де k_{pr}, k_i — константи швидкости предисоціяції та внутрішньої конверсії відповідно. Асоціяція VOPc з молекулою води може привести до збільшення k_i чи зменшення k_{pr}, у результаті чого і зменшиться величина ϕ. Аналогічно можна пояснити і вплив кисню.

З іншого боку, у роботі [6] зроблено висновок, що асоціяція води, аміаку, кисню та інших молекул з молекулою фталоціяніну можлива через взаємодію цієї молекули з центральним атомом. Можливо, що й така взаємодія викличе зміну окремих швидкостей процесів релаксації енерґії високозбуджених станів, достатніх для пояснення змін квантового виходу дисоціяції молекули.

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

Таким чином, у роботі показано, що:

1. Спектри поглинання VOPc суттєво залежать від полярности розчинника: зі збільшенням полярности зменшується ефективність асоціяції, що свідчить про електростатичний характер міжмолекулярної взаємодії в асоціяті.
2. Незважаючи на високу симетрію π–МО VOPc, у спектрах поглинання спостерігаємо розщеплення смуг, що є наслідком прояву слабкої взаємодії між π–МО та замісниками.
3. При збудженні молекули у високозбуджені стани S_n ($n \geq 3$) спостерігаємо її дисоціяцію. Основним механізмом дисоціяції є предисоціяція за рахунок релаксації збудження з $S_n(\pi\pi^*)$– в $\pi\sigma^*$–стан, причому σ^*–МО локалізована на містковому C–N–зв'язку.
4. Показано, що асоціяція молекул VOPc між собою або VOPc з молекулами води чи продукту її фотодисоціяції приводить до зменшення квантового виходу фотодисоціяції. Асоціяція з молекулою кисню викликає підвищення квантового виходу фотодисоціяції.

---

[1] Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян, *Металлопорфирины* (Наука, Москва, 1988).

[2] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений* (Наука и техника, Минск, 1968).

[3] В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, Докл. Акад. наук СССР **58**, 1399 (1947).

[4] И. И. Дилунг, Е. И. Капинус, Усп. химии **47**, 83 (1978).

[5] А. Н. Теренин, в *Избранные труды, Т.2* (Наука, Ленинград, 1974), с. 462-465.

[6] А. Н. Теренин, в *Избранные труды, Т.2* (Наука, Ленинград, 1974), с. 287-297.

[7] А. Н. Теренин, в *Избранные труды, Т.2* (Наука, Ленинград, 1974), с. 222-225.

[8] О. В. Чечель, Е. Н. Николаев, Усп. химии **59**, 1888 (1990).

[9] К. Райхардт, *Растворители и эффекты среды в органической химии* (Мир, Москва, 1991).

[10] L. Edvards, M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. **33**, 292 (1970).

PHOTOPROCESSES IN LANGMUIR–BLODGETT VANADYLPHTHALOCYANINE FILMS

P. O. Kondratenko, K. V. Storozhenko
Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
46 Nauky Pr., Kyiv, UA–252650, Ukraine

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