

УДК 539.19: 535.338.43: 537.312.54+535.21

**РОЛЬ ВИСОКОЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ У ФОТОФІЗИЧНИХ
ПРОЦЕСАХ У МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМАХ
(ОГЛЯД)**

Ю.М. Лопаткін

*Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007,
e-mail: yu.lopatkin@meta.ua*

В огляді наведені результати експериментального та теоретичного дослідження фізичних, у тому числі радіаційних процесів, які проходять під дією високоенергетичного випромінювання (УФ- і рентгенівського випромінювання) в різноманітних молекулярних системах.

Обґрунтовується висновок про те, що у фотопроцесах активну участь беруть високозбуджені молекулярні стани (ВЗМС), незважаючи на те, що процеси релаксації збудження є переважно нерівноважними. Релаксація молекул може відбуватися не тільки через переходи в S_1 - і T_1 - стани, але і такими каналами, як фотогенерація нерівноважних носіїв заряду (перенесення електрона між молекулою і матрицею) і дисоціація з ВЗМС. При цьому ВЗМС досягається не тільки шляхом прямого збудження, але і в результаті двоквантових і радіаційних процесів.

ВСТУП

Поведінка молекул у високозбуджених станах є актуальною проблемою сучасної фізики. Це викликано, з одного боку, тим, що широкого вжитку набули джерела високоенергетичного (ультрафіолетового та рентгенівського) випромінювання, в тому числі набула поширення техніка пікосекундних та фемтосекундних лазерних імпульсів. З іншого боку, процесам релаксації збудження молекул приділялося недостатньо уваги. Вважалося, що неухильно працюють закони фотохімії:

1 Фотохімічні зміни відбуваються лише завдяки дії світла, поглинутого системою.

2 Кожен поглинутий квант світла в первинному фотофізичному процесі здатний активувати лише одну молекулу.

3 При поглинанні кванта світла збуджена молекула може з певною ймовірністю виявитися в нижньому збудженому синглетному (S_1) чи триплетному (T_1) станах.

4 У переважній більшості фотохімічних процесів, які проходять у розчинах органічних молекул, беруть участь лише збуджені в S_1 - чи T_1 - стан молекули [1].

Щодо виконання першого закону фотохімії сумнівів не виникає. Проте другий закон порушується вже тим, що існують багатофотонні процеси поглинання лазерного випромінювання. Стосовно третього і четвертого законів довгий час вважалося, що так і повинно бути, оскільки

релаксаційні процеси здебільшого є швидкими і нерівноважними, а всілякі рівноважні процеси можуть відбуватися лише за участю S_1 - чи T_1 -станів молекули [1].

Аналіз результатів експериментальних досліджень безсрібних реєструючих матеріалів, до складу яких входили монокристали і полікристалічні шари поліаценів, деяких барвників і так далі, показали, що не всі вони досить добре пояснюються на підставі основних положень фотохімії. Наприклад, в роботах Курика із співробітниками з дослідження фотопровідності кристалів пентацену [2] поглинання синглетного екситону приводило до появи двох триплетних екситонів з подальшою фотогенерацією носіїв струму (рис. 1). Аналогічні результати були отримані в роботах Сілінша на полікристалах пентацену [3] (рис. 2), на барвниках, наприклад, в роботах Смирнова [4] показано, що квантовий вихід дисоціації при опромінюванні в область поглинання був достатньо малим, проте різко зростає, починаючи з певної критичної довжини хвилі, причому ефект не залежав від температури. І ряд інших робіт наводив до думки, що у фотохімічних процесах значну роль, окрім основних нижніх триплетних і синглетних станів, відіграють високозбуджені молекулярні стани. Про користь цього свідчить відкриття фотохімічних процесів, швидкість проходження яких перевищує швидкість релаксації збудження.

Проте з'явилися експериментальні дані, які показують, що процеси релаксації збудження не заважають перебігу важливих для науки і практики процесів у високозбуджених станах. Наприклад, серед відомих процесів, які супроводжують релаксацію молекул з високозбудженого стану, є флуоресценція типу $S_2 \rightarrow S_0$ в розчинах молекул азуюлену та поліметинових барвників, описана в роботах Турро Н. [5] та Тихонова Є.О. зі співавторами [6], відповідно. Специфіка енергетичної структури цих молекул полягає в тому, що для них характерна велика енергетична відстань між станами S_2 та S_1 , що робить неконкурентним канал безвипромінювальної релаксації між ними. Відома й інша група процесів, яка виявилася під час дослідження спектральної чутливості процесів фотодисоціації азидів барвників Смирновим В.А., Бричкіним С.Б., Алфімовим М.В. та ін. [4]. У цьому випадку виявилось, що при опромінюванні розчину зазначених азидів монохроматичним світлом з області довгохвильової смуги поглинання квантовий вихід фотодисоціації не перевищував 0,01, в той час як при опромінюванні світлом з $\lambda < \lambda_{кр}$ ($\lambda_{кр}$ – критична величина довжини хвилі опромінювання) квантовий вихід значно зростає (майже до одиниці) і залишався постійним при зменшенні довжини хвилі (рис. 3).

Таким чином, ці експерименти, взаємодоповнюючи один одного, показують, що серед нерівноважних процесів релаксації високозбуджених станів можуть з'являтися процеси, які включають перебування молекули у високоенергетичному чисто електронному стані впродовж часу, який перевищує тривалість одного коливання. Зокрема, коли відстань від цього стану до нижчого сусіднього збудженого стану досить суттєва, тоді час життя збільшується на кілька порядків, і можна спостерігати флуоресценцію молекули з S_2 -стану. Це зумовлено тим, що зі збільшенням енергетичної відстані суттєво зменшується константа швидкості внутрішньої конверсії, як показано в монографії В.Л.Єрмолаєва зі співавторами [7].

Зрозуміло, що зі зменшенням енергетичної відстані константа швидкості внутрішньої конверсії буде зростати, а час життя зменшуватися. Звідси можна зробити висновок, що при реальній енергетичній структурі можливі випадки як досить великого часу життя у високозбудженому стані (рівноважний процес), так і дуже малого (нерівноважний процес релаксації).

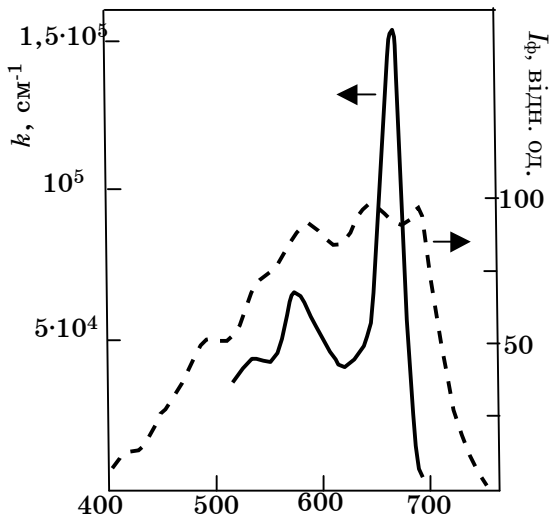


Рисунок 1 – Спектральна залежність фотоструму і коефіцієнта поглинання кристалів пентацену

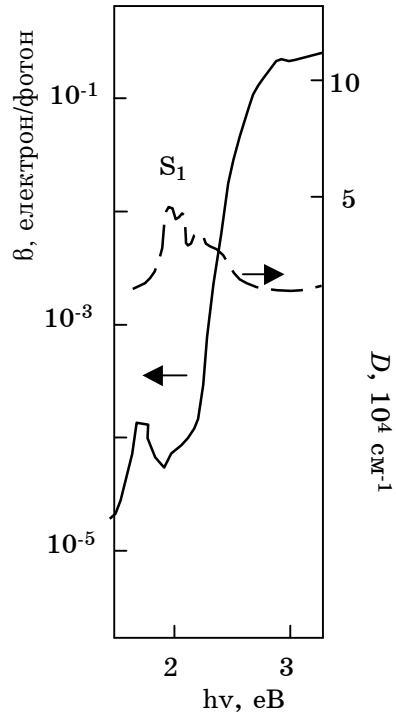


Рисунок 2 – Спектральні залежності квантової ефективності фотопровідності $\beta(h\nu)$ і оптичного поглинання плівок пентацену

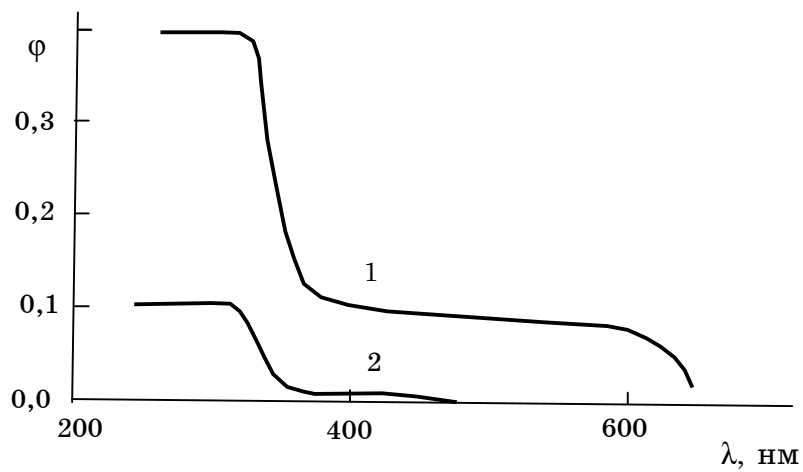


Рисунок 3 – Залежність квантового виходу фотодисоціації паразидомалахітового зеленого від довжини хвилі збуджувального світла при 77 К (1) і 300 К (2)

Підтвердженням можливості існування рівноважних процесів релаксації є експериментальне спостереження фотохімічної активності азидів барвників [4]. Це змушує прискіпливіше подивитися на закони фотохімії та означити проблему високозбуджених станів молекул і молекулярних систем.

Для висвітлення цієї проблеми розглядаються молекулярні сполуки різних класів при їх збудженні випромінюванням, яке включало видиму область, УФ діапазон, а також рентгенівське випромінювання. Вибір випромінювання залежав від природи молекули і її характеристик: поглинання, флуоресценції, фотохімічної активності, фотопровідності.

Виходячи з вищесказаного, особливого значення набуває дослідження фізики процесів виникнення та релаксації (в тому числі й з утворенням нових продуктів) високоенергетичних електронних збуджень, теоретичний аналіз та узагальнення результатів експериментальних досліджень молекулярних систем.

Проблема теоретичних основ фізичних і радіаційно-хімічних процесів у молекулярних середовищах за участю високозбуджених молекулярних станів є актуальною у сучасній фізиці молекул.

Огляд присвячений розгляду участі високозбуджених молекулярних станів у фізичних і радіаційно-хімічних процесах у молекулярних середовищах різноманітного типу, особливостей релаксаційних процесів і механізмів сенсибілізації фотоперетворення молекул.

Кількість робіт, що розглядають участь високозбуджених молекулярних станів у внутрішньо- і міжмолекулярних процесах, досить обмежена. Процесам з їх участю приділено незаслужено мало уваги.

Тому особливого значення набуває дослідження фізики процесів виникнення і релаксації (у тому числі і з утворенням нових продуктів) високоенергетичних електронних збуджень.

1 РОЛЬ НИЖЧИХ ЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ У ПРОХОДЖЕННІ ФОТОПРОЦЕСІВ

Збудження атомів і молекул речовини є одним із головних процесів, супроводжуваних взаємодією випромінювання з речовиною. У збуджених частинках електрон знаходиться на одному з електронних рівнів, що лежать вище за основний стан, залишаючись пов'язаним з основною частиною молекули, атома або іона. Очевидно, що при збудженні частинка зберігається як така. Надзбуджені стани це стани частинок, енергія збудження яких перевищує перший потенціал іонізації. Вони можуть утворюватися головним чином шляхом одночасного збудження двох електронів (при цьому сумарна енергія збудження перевищує перший потенціал іонізації) або при збудженні внутрішнього електрона на одну з верхніх молекулярних орбіт [8].

Переважає число робіт про участь молекулярних станів у фотофізичних і фотохімічних процесах присвячене фотохімічним процесам за участю перших збуджених S і T станів.

У розчинах тетрацену S_1 -збудження розмінюється на два T_1 , а в кристалах енергетичний рівень S_1 -стану опускається, тому цей процес здійснюється активаційним чином: $E(2T_1) - E(S_1) = 100 \text{ см}^{-1}$ [9].

Ніде явно не говориться, що процеси дисоціації проходять з високозбуджених молекулярних станів (ВЗМС). Так, наприклад, в [116] говориться, що, взагалі кажучи, повний опис утворення і розпаду збуджених станів складної молекули включає процеси, в яких відбувається перетворення первинної молекули (дисоціація, ізомеризація тощо), а також процеси, що ініціюються її взаємодією з навколишньою речовиною (широка різноманітність бі- і тримолекулярних елементарних реакцій). Наводяться схеми електронних переходів між енергетичними рівнями молекули при поглинанні і випусканні світла, подібні до

наведеної на рис. 1.1 [10] (S_0 - основний енергетичний рівень; S_1^* і S_2^* - перший і другий синглетні рівні; T - триплетний рівень).

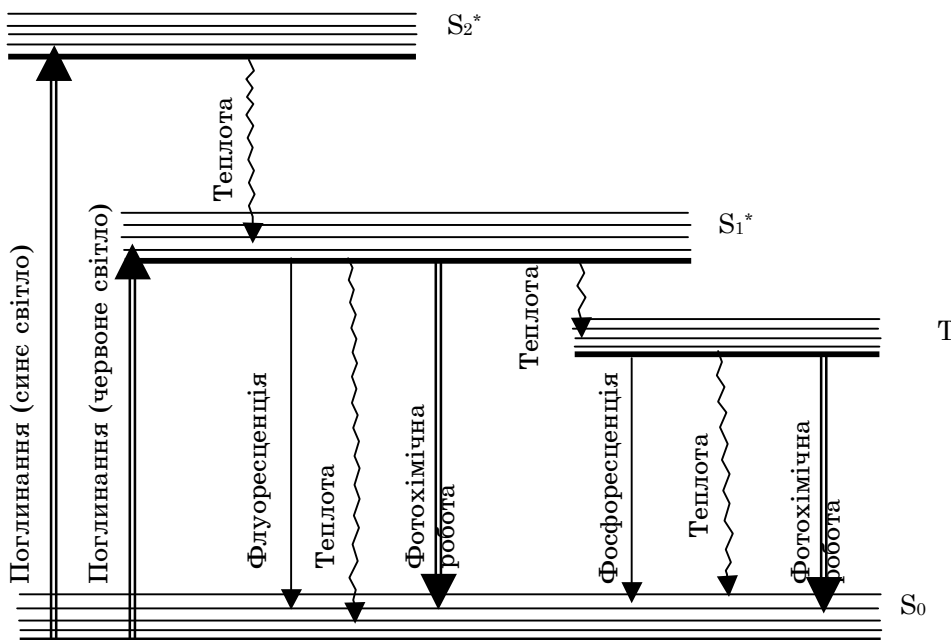


Рисунок 1.1 – Схема електронних переходів між енергетичними рівнями молекули при поглинанні та випромінюванні світла

Проведені дослідження [11] показали, що фотоліз ацетону в циклогексані проходить переважно з триплетного електронного стану. Що стосується ролі триплетних станів при фотоізомеризації стильбену, то загальноприйнята точка зору полягає в тому, що при прямій (несенсибілізованій) фотоізомеризації вони не відіграють ролі. Річ у тому, що квантовий вихід триплетних станів становить величину порядку $10^2 - 10^{-3}$, тому можна вважати, що при прямому збудженні триплетні стани не заселяються. У разі сенсибілізованої ізомеризації, коли за рахунок триплет-триплетного перенесення енергії заселяється нижній триплетний стан стильбену, фотоізомеризація йде з достатньо великим квантовим виходом [12]. Це може бути пояснено ефектом важкого атома, підсилюючого інтерконверсію в триплетний стан. Таке пояснення підтверджується тим, що за наявності молекулярного кисню спостерігається посилення інтеркомбінаційної конверсії в триплетний стан, через який і відбувається подальша транс-цис-ізомеризація. Такий механізм дії кисню відомий також для антрацену і ряду його похідних.

Для переважної більшості барвників спектр флуоресценції визначається переходами S_1-S_0 з довгоіснуючого першого збудженого синглетного стану S_1 . Вихід флуоресценції багатьох барвників не залежить від кінцевого стану, утвореного при поглинанні квантів збудження з різними довжинами хвиль.

Це свідчить про швидку безвипромінювальну внутрішню конверсію енергії високих збуджених станів у флуоресціюючий стан S_1 .

Квантовий вихід флуоресценції ϕ в цьому випадку залежить від співвідношень радіаційного часу життя S_1 (τ_{rad}), часу внутрішньої конверсії в S_0 (τ_{ic}) та інтеркомбінаційної конверсії в нижній триплетний стан T_1 (τ_{isc}), а також від часу фотохімічної реакції (τ_{ph}), що проходить у

стані S_1 , і від процесу гасіння S_1 домішками.

Крім того, триплетний стан може розпадатися в результаті хімічних реакцій, що ефективно відбуваються з нього.

Деструкція молекул барвників і утворення продукту деструкції відбувається як в основному, так і в збуджених станах. Необоротні фотохімічні реакції, що значною мірою визначають термін служби активного середовища, залежать від будови збудженої молекули і її взаємодії з іншими молекулами барвника, домішками і молекулами розчинника. Необхідно розрізняти процеси, викликані передачею енергії від збудженого барвника на активацію реагенту, і процеси розпаду, що відбуваються безпосередньо в збудженій молекулі. Процеси першого типу можуть залежати від концентрації молекул та реагентів і від швидкості дифузії в розчині. Для цих процесів, пов'язаних з передачею енергії збудження і дифузією, велику роль відіграє час життя збудженого стану, тому такі фотореакції відбуваються переважно після переходу молекул в довгоіснуючі збуджені стани.

Процеси другого типу (процеси в «одній клітці») не залежать від концентрації барвника. Вихід фоторозпаду цього типу, як правило, зростає у міру підвищення енергії збудженого стану. При збільшенні ролі ступінчастих переходів з поглинанням і заселення високозбуджених станів відбувається різке збільшення виходів фоторозпаду такого типу [13].

В [14] відмічено, що вихід фотохімічної реакції визначається міжмолекулярними процесами, що проходять у стані T_1 при коливальній рівновазі, для якої характерні високі значення $T_{\text{кол}}$.

Основним механізмом розпаду киснево-дефіцитних центрів (КДЦ) в наявності молекул водню є фотохімічна реакція взаємодії КДЦ в збудженому триплетному стані T_1 з молекулою водню [15]. Опроміювання діазидостильбену УФ світлом (200-400 нм) супроводжується виділенням молекули азоту й утворенням нітрена. Будучи високореакційною частинкою, нітрен у триплетному стані взаємодіє з азидною групою або нітреном сусідньої молекули діазидостильбену, що приводить до утворення азополімеру [16].

Важливою особливістю складних молекул є існування швидких безвипромінювальних переходів між збудженими станами однакової мультиплетності – внутрішньої конверсії. При цьому молекули, що в результаті поглинання фотона опинилися у вищих збуджених станах, дуже швидко (10^{-12} – 10^{-10} с) переходять у нижній збуджений стан. Внутрішня конверсія з нижнього збудженого стану в основний відбувається істотно повільніше. Це приводить до того, що значна частина більш повільних процесів проходить з нижнього збудженого стану (правило Каші) незалежно від того, який збуджений стан виходить спочатку в результаті поглинання фотона. Стани з іншою мультиплетністю, ніж початкове, заселяються, як правило, в результаті безвипромінювальних переходів, що супроводжуються зміною спіну, - інтеркомбінаційної конверсії (перехід $S_1 \rightarrow T_1$). Такі переходи пов'язані з порушенням спінового правила відбору внаслідок спин-орбітальної взаємодії, що посилюється із зростанням атомного номера. Тому їх ймовірність сильно залежить від особливостей будови молекул (симетрії і типів збуджених станів, наявності важких атомів тощо) [17].

При поглинанні речовиною кванта світла один з електронів, що знаходяться на нижньому енергетичному рівні, переходить на верхній енергетичний рівень і переводить атом або молекулу в збуджений (синглетний або триплетний) стан. У багатьох фотохімічних процесах реалізується висока реакційна здатність триплетного стану, що обумовлено його відносно великим часом життя, а також бірадикальними властивостями. Окрім зовнішнього і внутрішнього фотоелектричного, лазерного

випромінювання порушує слабкі взаємодії атомів і молекул опроміненої речовини, зокрема біотканин (іонні, іон-дипольні, водневі і гідрофобні зв'язки, а також ван-дер-ваальсові взаємодії), при цьому з'являються вільні іони, тобто відбувається електрохімічна дисоціація [18]. Подальша міграція і трансформація енергії електронного збудження тканин біоб'єкта при лазерній дії запускає ряд фізико-хімічних процесів в організмі.

Шляхи релаксації збудження атома або молекули із синглетного стану такі: перетворення на тепло, випускання кванта флюоресценції, фотохімічна реакція, передача енергії іншій молекулі, зміна напрямку спіну електрона і перехід атома або молекули в триплетний стан. Шляхи дисипації енергії з триплетного стану: безвипромінювальний перехід в основний стан із зміною напрямку спіну електрона, випускання кванта фосфоресценції, фотохімічна реакція, передача енергії збудження іншій молекулі. При всьому тому передбачається участь нижніх збуджених станів.

Молекула метиленового блакитного, що поглинає квант світла при експонуванні, має велику ймовірність внутрішньомолекулярної конверсії із збудженого синглетного (S^*) на триплетний (T^*) рівень, що є метастабільним і має більш високий окислювальний потенціал в порівнянні з основним станом. В результаті має місце окислювально-відновлювальна реакція між збудженою молекулою барвника (у T^* -стані) і молекулою р-толуолсульфітової кислоти, що приводить до утворення вільного радикала, який ініціює полімеризацію акрилатів металів у поліакрилати, а метиленбіоакриламідів у поліаміди [121].

У процесі початкового експонування плівки випромінюванням, яке несе інформацію про об'єкт, при поглинанні короткохвильового кванта світла комплексом з перенесенням заряду відбувається його збудження до синглетного стану. Потім у результаті безвипромінювальної конверсії енергії КПЗ переходить у метастабільний довгоіснуючий триплетний стан, звідки і йде фотохімічна реакція дисоціації КПЗ з утворенням врешті-решт молекули барвника [19].

Електронно-збуджені молекули, маючи надлишок енергії, охоче вступають у хімічну взаємодію з іншими молекулами (фотохімічні реакції), при цьому ймовірність вступити в реакцію з синглетного і триплетного рівнів різна з двох причин. З одного боку, енергія молекули в синглетному стані вища. Але, з іншого боку, в синглетному стані молекула, що не містить гетероатомів, які зумовлюють появу незв'язуючих орбіталей, живе 10^{-8} – 10^{-9} с, а в триплетному – 10^{-5} – 10^{-4} с (при кімнатній температурі), тобто в тисячі разів довше. Таким чином, у триплетному стані енергії менше, але більша ймовірність зіткнутися з відповідною молекулою і вступити з нею в реакцію. У результаті в різних ситуаціях переважають реакції з участю або синглетного, або триплетного збудженого стану збуджених молекул [20]. Основні фотопроекти відбуватимуться за участю триплетного стану фотосенсибілізаторів [21].

Кількість робіт, що розглядають участь високозбуджених молекулярних станів у внутрішньо- і міжмолекулярних процесах, значно менша.

Так, у роботі [22] розглянуті фотохімічні реакції, які мали місце після переведення молекул у збуджений стан, двоступінчасті процеси і предисоціація. Хімічне зв'язування електронно-збуджених молекул часто виявляється дуже утрудненим через велику швидкість радіаційного розпаду електронних термів. Для проведення селективних фотохімічних процесів у цьому випадку можна використовувати, окрім двоступінчастих схем збудження, процес фотопродисоціації [23, 24].

Існування довготривалої фосфоресценції означає великий час життя

триплетного стану, що дозволяє досліджувати при кімнатній температурі фотохімічні перетворення молекул, що відбуваються через триплетний стан (у тому числі і через високозбуджений при опромінюванні в $T-T$ -смузі поглинання) [25].

Теренін О.М. зі співробітниками провели спектральні дослідження електронної структури і процесів дисипації енергії природних (хлорофіл, каротин, флавіни) і синтетичних (фталоціаніни) пігментів у розчинах і адсорбованому стані [26]. Для вивчення фотофізичних процесів у тетрапірольних пігментах ними вперше було використано лазерне випромінювання, що дозволило на прикладі молекули хлорофілу вперше спостерігати випромінювальні переходи з високозбуджених станів люмінесціюючих молекул. Заселення цих станів відбувалося за рахунок триплет-триплетної анігіляції.

Триплетний стан у молекулах виявляється настільки тривалим, що з'являється можливість поглинання молекулою, збудженою в триплетний стан, нового фотона (триплет-триплетні спектри електронного поглинання). Раніше вважали, що дезактивація вищих триплетних станів T_i здійснюється за час 10^{-12} с безвипромінювальним внутрішньомолекулярним шляхом. У 1963–1965 рр. В.Є. Холмогоровим було експериментально показано і теоретично обґрунтовано явище двофотонних фотохімічних реакцій, в яких фотоактивними були збуджені в T_n -стан триплетні молекули органічних сполук. У результаті послідовного поглинання двох фотонів такі молекули набували енергію збудження, еквівалентну сумі двох фотонів $2h\nu_2(T_0 \rightarrow T_i)$ або навіть $h\nu_1(S_0 \rightarrow S_1) + h\nu_2$. Енергії суми фотонів було достатньо або для фотоіонізації молекули, або для безвипромінювального перенесення цієї енергії на сусідню молекулу іншої природи, що викликало фотохімічні перетворення останньої. Ці двоступінчасті фотохімічні реакції супроводжуються появою хімічно активних іон-радикалів і вільних радикалів. Як правило, такі фотопроекти спостерігаються в адсорбатах барвників, ароматичних сполук і в біологічно важливих молекулах [27]. Поява різних методів лазерної спектроскопії [28] сприяла відкриттю надшвидких фотохімічних реакцій, швидкість яких в деяких випадках перевищує швидкість коливальної релаксації [29, 30, 31, 32, 33].

Принципово можна говорити про селективне фотозбудження якого-небудь одного молекулярного зв'язку. Якщо забезпечити хімічну реакцію з такою молекулою до релаксації збудження з багатьох молекулярних зв'язків, то можна сподіватися керувати фотохімічною реакцією в селективному напрямі. Таку селективність можна умовно назвати «внутрішньомолекулярною». Вона може бути реалізована тільки в хімічній реакції з акцептором, чутливим не тільки до енергії, але і до типу молекулярного збудження. Ця можливість селективної лазерної фотохімії експериментально ще маловивчена [34]. В основі селективної дії лазерним випромінюванням на речовину лежить відмінність спектрів поглинання атомів або молекул, що дозволяє селективно збуджувати атоми, молекули або молекулярні зв'язки вибраного сорту. Відмінність у спектрі поглинання обумовлена відмінністю яких-небудь з таких характеристик атомів або молекул: хімічний склад; просторова будова; ізотопний склад.

При збудженні атомів і молекул можуть змінюватися такі їх характеристики (рис. 1.2): збудження атома або молекули зменшує висоту енергетичного бар'єра (енергію активації) хімічних реакцій з їх участю і, отже, збільшує їх реакційну здатність (рис. 1.2, 1); збуджений атом або молекула мають меншу енергію іонізації, ніж незбуджені (рис. 1.2, 2); збуджена молекула має меншу енергію дисоціації, ніж незбуджені молекули (рис. 1.2, 3); збуджена в стійкий стан молекула може перейти в нестійкий щодо дисоціації стан, – такий процес

називають предисоціацією (рис. 1.2, 4); збудження молекули може викликати її просторову перебудову, названу ізомеризацією, в результаті якої утворюється молекула з іншими хімічними властивостями (рис. 1.2, 5).

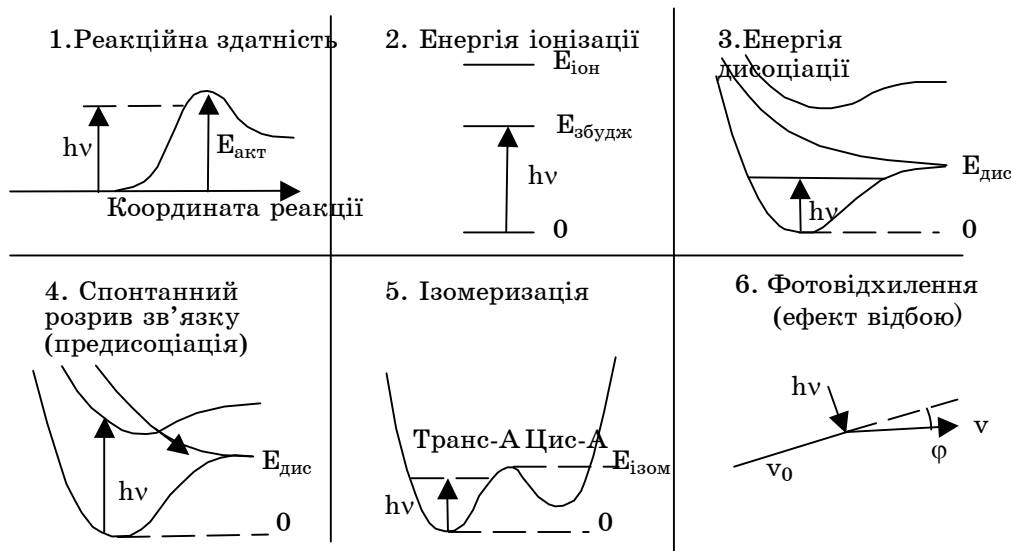


Рисунок 1.2 – Властивості атомів і молекул, що змінюються при збудженні лазерним випромінюванням: збільшення реакційної здатності (1); зменшення енергії іонізації (2); зменшення енергії дисоціації (3); предисоціація (4); ізомеризація (5); зміна траєкторії руху (6)

Великий інтерес до рідбергівських станів атомів останніми роками пов'язаний з розвитком нових методів отримання високозбуджених атомів, що використовують збудження атомів перебудовуючим лазером. Ці методи дозволили селективно створювати високозбуджені атоми в заданих станах і досліджувати процеси, що проходять з високозбудженим атомом у виділеному стані. Такі дослідження дозволили отримати якісно нову інформацію про процеси, що проходять за участю високозбуджених атомів [35].

Далі проведено аналітичний огляд і аналіз літературних даних з фізичних процесів за участю високозбуджених молекулярних станів у різноманітних молекулярних системах, таких як поліацети, барвники, діазосоли та солі важких металів.

2 ФОТОПРОЦЕСИ ЗА УЧАСТЮ ВЗМС У ПОЛІАЦЕНАХ

Розглянемо фізичні та фотохімічні процеси у полікристалічних і твердих полімерних шарах поліацетиленів.

Відомо, що опромінювання полікристалічних плівок антрацену або іншої органічної сполуки приводить до перебігу реакції фотоокиснення, у результаті чого відбувається зменшення квантового виходу люмінесценції досліджуваних плівок. Ефективність гасіння виявляється настільки високою, що цей ефект раніше запропоновано з метою запису інформації на люмінесцентних матеріалах, а також матеріалах з фотоелектричним відгуком.

Дисперсність полікристалічної плівки залежить не тільки від температури підкладки під час наплення шару, але і від товщини шару.

Як показано в [36], поблизу підкладки формується високодисперсний шар із зміненою орієнтацією молекул антрацену, що обумовлене орієнтуючим впливом підкладки. Із збільшенням товщини шару орієнтуюча дія підкладки нівелюється і структура мікрокристалів наближається до структури макрокристалу. Подальше збільшення товщини приводить до того, що напilenня антрацену на розпушену структуру приводить до прояву можливості перебігу процесів переорієнтації і рекристалізації молекул антрацену, внаслідок чого з віддаленням від підкладки величина мікрокристалів починає збільшуватися [37].

Полікристалічні шари антрацену мають пухку структуру з великою концентрацією дефектів, що сприяють зняттю стеричних перешкод для реакції фотоокиснення. Збільшення дисперсності шарів призводить до істотного прискорення фотохімічних процесів, які реєструються шляхом гасіння екситонної флуоресценції шару антрацену. Концентрація дефектів або дисперсність полікристалічних шарів істотно залежить від температури підкладки під час напилювання шару. Зі збільшенням товщини плівки підвищується температура поверхні шару, на якій здійснюються конденсація пари і процес утворення мікрокристалів. Зі збільшенням температури збільшується розмір мікрокристалів у зв'язку зі збільшенням швидкості рекристалізації. Залежність швидкості збільшення температури поверхневого шару T_n від товщини має вигляд

$$T_n = \frac{\frac{3R\rho v^2 t T_{sun.} + K T_0}{\mu}}{\frac{3R\rho v^2 t}{\mu} + K},$$

де T_n – температура поверхні плівки; R – газова стала; ρ – густина; v – швидкість конденсації (росту плівки); t – час; μ – молекулярна маса; K – коефіцієнт теплопровідності плівки; $T_{sun.}$ – температура випаровування; T_0 – температура підкладки; причому зі збільшенням швидкості конденсації температура шару збільшується швидше. Описані процеси приводять до збільшення розміру мікрокристалів і, як наслідок, до залежності швидкості фотоокиснення від товщини шару.

Існує оптимальна дисперсність полікристалічної плівки, що забезпечує максимальну швидкість гасіння флуоресценції. Зниження швидкості фотохімічного гасіння інтенсивності флуоресценції плівок зі зменшенням товщини нижче 2–3 мкм обумовлене надмірним збільшенням дефектності шару, що зменшує довжину дифузійного зміщення екситонів [38].

У роботі [39] було висловлене припущення, що оскільки зі всіх продуктів фотоокиснення антрацену тільки антрахінон має спектр поглинання, який перекривається із спектром люмінесценції антрацену (але при малих часах опромінювання він не утворюється [40, 41]), ефективне гасіння збудження екситону здійснюють комплекси з перенесенням заряду [42] між молекулою антрацену і антрахінону. Експериментально в розчині антрацену і антрахінону було виявлено появу додаткової смуги на краю довгохвильової смуги антрацену, що свідчить про утворення комплексу з перенесенням заряду, тобто такий механізм дійсно можливий. Але те, що в утворенні комплексу з перенесенням заряду, який гасить люмінесценцію екситону, з антраценом бере участь саме антрахінон, з вищезгаданої причини викликає сумнів.

У продовження роботи [39] проведені квантово-хімічні розрахунки з метою перевірки можливості комплексоутворення антрацену з основним продуктом його фотоокиснення на початковому етапі – пероксидом [43].

Відомо, що з усіх продуктів фотоокиснення антрацену тільки

антрахінон має спектр поглинання, який перекривається зі спектром люмінесценції антрацену. Через малі кількості антрахінону на початковому етапі опромінення антрацену резонансний механізм перенесення енергії на антрахінон у розглянутих процесах неефективний. Раніше було висловлене припущення, що ефективно гасіння екситонного збудження в антрацені здійснюють комплекси з перенесенням заряду. У зв'язку з цим були проведені квантово-хімічні розрахунки з метою перевірки можливості комплексоутворення антрацену з основним продуктом його фотоокиснення на початковому етапі – пероксидом. У результаті показано [43], що пероксид антрацену здатний утворювати з антраценом комплекс із перенесенням заряду (таблиця 2.1), який буде здатний перехоплювати синглетні екситони, що і використовується в люмінесцентній фотографії, а також для реєстрації фазових голограм.

Таблиця 2.1 – Положення довгохвильових смуг в оптичних спектрах поглинання антрацену, його оксиду та комплексу (АМ1, КВ 6х6)

Речовина	Довжина хвилі, нм	Сила осцилятора
Пероксид	259	0,050
Антрацен	388	0,117
Комплекс антрацену з його пероксидом	420	0,038

Проведені дослідження показали, що пероксид, який утворився, у твердій полімерній матриці нестабільний при кімнатній температурі і протягом декількох годин (або доби) дисоціює на вихідні складові. У той самий час у полікристалічному антрацені здійснюється перетворення пероксиду в антрахінон, який активно гасить екситонну люмінесценцію [44].

Енергія зв'язування атомів у молекулу пероксиду істотно менша, ніж сума енергій зв'язування атомів у молекулах антрацену і кисню, що обумовлює нестабільність молекули пероксиду і низький квантовий вихід утворення пероксиду.

Показано, що мають місце канали термічної дисоціації пероксиду на вихідні продукти і фотохімічної – за участю верхнього Т-стану, локалізованого на зв'язку О–О – з утворенням антрахінону.

Кінетика термічної дисоціації пероксиду описується за формулою

$$[AO_2] = [AO_2]_{T_0} \cdot \exp \left[-\frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dT \right] = [AO_2]_{T_0} \cdot f(T),$$

причому $k' = k_0 e^{-\varepsilon/kT}$ – константа швидкості термічної дисоціації, β – швидкість нагрівання зразка.

Вводячи напівширину функції термічної дисоціації

$$\delta = -f(T_k) / \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{T_k},$$

легко знайти енергію активації процесу дисоціації пероксиду $\varepsilon = \frac{kT_k^2}{\delta}$

і константу k_0 з виразу $k_0 = \beta \delta^{-1} e^{\varepsilon/kT_k}$.

Дослідження спектральної чутливості реакції фотоперетворення Ац в

поліетилені [45] показало, що залежність швидкості пониження інтенсивності флуоресценції Ац від довжини хвилі опромінювання корелює із спектром поглинання Ац, тобто сенсibilізатором реакції фотоокиснення Ац є сам Ац [46].

Сенсibilізація пероксиду антраценом (перенесення енергії в триплетний стан пероксиду) в полікристалічних шарах антрацену сприяє розриву О–О-зв'язку й утворенню молекули антрахінону за наявності молекули кисню (рис. 1.3).

При видовженні О–О-зв'язку до 0,4 нм молекула виявляється нестійкою щодо локалізації атомів водню, яким вигідніше переміститися на сусідні атоми вуглецю в молекулі [44].

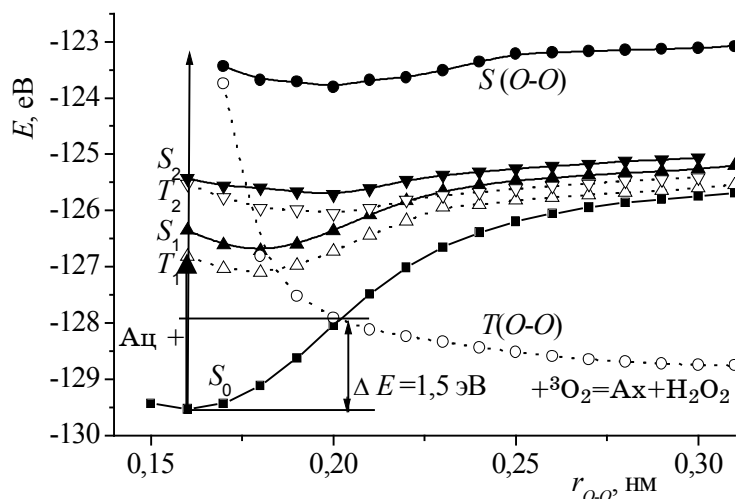


Рисунок 1.3 – Діаграма енергетичних станів пероксиду залежно від довжини О–О-зв'язку

Показана можливість для одночасного відриву обох атомів водню – за допомогою вільної молекули кисню. Виявилось, що перенесення атомів водню на молекулу кисню є енергетично вигідним. При цьому утворюються молекула антрахінону і молекула перекису водню. Для обох молекул синглетний стан є основним.

Процеси утворення пероксиду і антрахінону в полікристалічних шарах антрацену відбуваються паралельно. Ефективність утворення антрахінону підвищується внаслідок захоплення екситонного збудження з досить великого об'єму антрацену, обумовленого довжиною дифузійного зміщення синглетних екситонів. За відсутності збудження пероксиду при кімнатній температурі він повільно дисоціює на вихідні продукти (антрацен і молекулу кисню). Можливе також проходження дисоціації пероксиду з нерівноважного збудженого стану. В цьому випадку процес дисоціації на вихідні продукти буде конкурувати із процесом утворення антрахінону.

У продовження роботи [47] проведені квантово-хімічні розрахунки енергії зв'язку в молекулах тетрацену і тетраоксотетрацену.

Раніше було відмічено, що в області $h\nu > 3,0$ eV із зростанням $h\nu$ одночасно мають місце внесок автоіонізаційний механізм фотогенерації носіїв струму [48, 49] і додаткове поглинання продуктів фотоокиснення. Детальне дослідження зміни спектрів поглинання і люмінесценції при фотоопромінюванні таких плівок тетрацену [50] показало, що додаткове поглинання обумовлене молекулами тетраоксотетрацену.

Розрахунки енергії зв'язку в молекулах тетрацену і

тетраоксотетрацену (продукту, утвореного при опромінюванні тетрацену) [43] показують, що вони обидві мають позитивну енергію спорідненості до електрона: 1,19 eV і 2,58 eV відповідно. Показано, що при передачі електрона від збудженої молекули тетрацену на молекулу тетраоксотетрацену буде виграш енергії.

Аналіз квантово-хімічних розрахунків показує, що процес перенесення електрона може проходити в обидва боки, але ймовірність його більша з утворенням дірки в тетрацені.

Електрони, що виникають у матриці (тетрацен), внаслідок розділення зарядів під дією кванта світла $h\nu > 3,5$ eV, захопляться тетраоксотетраценом з утворенням аніон-радикала.

При релаксації збудження молекули тетраоксотетрацену з високозбудженого молекулярного стану ($h\nu > 7$ eV) можливий перебіг конкуруючих процесів – це, крім релаксації в S_1 -стан, перенос електрона на матрицю з утворенням катіон-радикала і захоплення електрона від матриці з утворенням аніон-радикала тетраоксотетрацену.

Екситони, що утворюються при освітленні плівок тетрацену, взаємодіючи зі структурними дефектами і продуктами фотоокиснення, генерують основні носії струму – дірки.

Отже, стабільні продукти фотоокиснення (тетраоксотетрацен) є центрами захоплення (розсіювання) носіїв струму.

Таким чином, при теоретичній обробці експериментальних результатів при дослідженні шарів поліаценів виявилася участь у фізичних процесах високозбуджених молекулярних станів. Цей факт був врахований при теоретичній перевірці раніше висловленого припущення про механізм знебарвлення барвника метиленового блакитного (МБ) [51].

З ВИСОКОЗБУДЖЕНІ МОЛЕКУЛЯРНІ СТАНИ В БАРВНИКАХ

Органічні барвники мають широкий спектр застосування. У даній роботі нас цікавитиме проблема фізики високозбуджених станів молекул барвників (механізми релаксації збудження в S_1 або T_1 - стани, можливість фотоперенесення електрона і перебіг фотохімічних процесів у високозбуджених станах), використовуваних, з одного боку, як робоча речовина в лазерах на барвниках [52], а з іншого, – як світлочутлива сполука в процесах запису інформації [53].

У літературі є інформація, яка свідчить, що у високозбудженому стані молекул можливе проходження фотохімічних процесів [53, 4, 54, 55, 56, 57]. Зокрема, в [54] описані радіаційно-хімічні перетворення молекул, а в [55] викладена загальна проблема знебарвлення забарвлених матеріалів під дією сонячного УФ випромінювання.

У роботі [56] проведений аналіз процесів релаксації молекули резазурину з високозбудженого стану і показано, що ці процеси представлені суперпозицією нерівноважних (за коливальними станами) і квазірівноважних (у чисто електронних станах) процесів.

Теоретичні дослідження стосувалися кінетики фотохімічних і фотоелектричних процесів, а також квантово-хімічних розрахунків, проведених за допомогою програм MNDO/d і AM1 [58, 59].

Паралельно з фотохімічними перетвореннями барвників (метиленовий блакитний, резазурин) здійснювалося фотоперенесення електрона між високозбудженою молекулою барвника і матрицею [60]. Дослідження показали, що величина фотоструму лінійно залежала від інтенсивності світла при опромінюванні світлом з довжиною хвилі $\lambda < 330$ нм і квадратично при $\lambda > 330$ нм. Тому схема реакцій з високозбуджених станів резазурину буде складнішою. Проте таке врахування вплине лише на величину квантового виходу, а не на вигляд кінетики фотохімічних процесів.

Залежно від того, буде досягнутий високозбуджений стан МБ при поглинанні одного кванта або послідовному поглинанні двох квантів, спостерігається різний характер зміни спектра поглинання барвника і продуктів його фотоперетворення в полімерній матриці [53].

Розрахунки показують, що реакція $B^{+\bullet} + M \xrightarrow{k_8} (BH)^+$ (перенесення атома водню від матриці на катіон-радикал барвника) є єдиною можливою реакцією перенесення водню (протона) від матриці на MB^+ . На користь такого твердження свідчить той факт, що енергія зв'язку між атомом азоту в $MB \cdot Cl^+$ і атомом водню (5,25 eV) на 1,65 eV більше енергії аналогічного зв'язку між $MB \cdot Cl$ і H (3,6 eV) і перевищує енергію C–H зв'язку в полімерній матриці, яка у разі sp^3 -гібридизації атомних орбіталей становить 4,2 eV [61].

У ряді робіт подані результати систематичних досліджень фізичних і фотохімічних процесів у барвниках. У цих процесах особливо яскраво проявляється роль ВЗМС.

У роботі [53] показано, що механізм знебарвлення молекули барвника при його опроміненні високоенергетичними квантами світла істотно залежить від природи і розміщення її збуджених станів.

Для з'ясування механізму фотохімічних реакцій, які проходять у молекулах МБ при низьких і високих інтенсивностях збуджуючого світла, нами проведені квантово-хімічні розрахунки [53]. Фотохімічні процеси під високою інтенсивністю випромінювання також розглядаються в [62].

Відомі двоступінчасті фотореакції, які йдуть через проміжний коливальний стан [63] або через триплетний збуджений стан [64]. У таких процесах перша стадія - збудження молекули в триплетний стан - є оборотною. На другій стадії поглинання кванта світла приводить до фотоіонізації або дисоціації (рис. 3.1). В результаті в об'ємі матеріалу утворюється забарвлений центр.

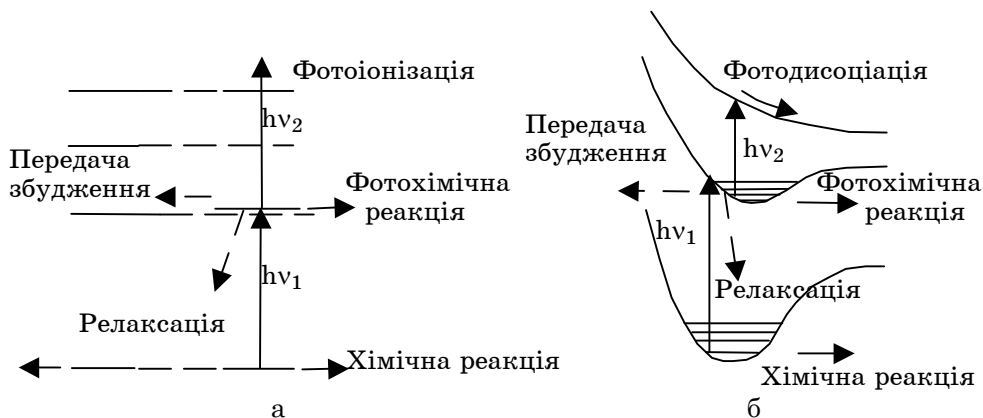


Рисунок 3.1 – Універсальні процеси двоступінчастої селективної дії лазерного випромінювання на речовину [34]: селективна двоступінчаста фотоіонізація атомів (а); селективна двоступінчаста фотодисоціація молекул і порівняння її з фотохімічними процесами (б)

Оптична пам'ять, основана на двоступінчастому збудженні в органічних молекулах, дуже очікувалася як нова високорезультативна пам'ять, і деякі органічні молекули з π -спряженими карбонільними групами були номіновані для молекулярних пристроїв. Були вивчені енергії електронних переходів при двоступінчастому збудженні та

реактивність у збуджених станах для молекули діацетилю і його замінників за посередництвом квантово-хімічних розрахунків ab initio та був обговорений потенціал цих молекул для пристроїв пам'яті [65].

Аналогічна картина спостерігається і у випадку з метиленовим блакитним.

Для МБ фотодисоціація залежно від спектрального складу та інтенсивності опромінювання детально вивчалася в [51, 66]. У цих роботах були отримані такі результати.

При опромінюванні полімерного шару на повітрі видимим світлом малої інтенсивності спектр поглинання шару у видимій області, обумовлений поглинанням барвника, не змінюється. При інтенсивностях опромінювання $I = 10^4$ Вт/м² стає помітним процес фотознебарвлення барвника [67].

Для з'ясування особливостей перебігу фотохімічної реакції МБ в полімерному шарі були проведені дослідження кінетики фотоперетворення барвника для різних інтенсивностей видимого і УФ світла [51].

На підставі наведених у [51] даних була висунута гіпотеза про механізми фотохімічних перетворень у високозбудженому стані молекули метиленового голубого. Вважалося, що здійснюється її іонізація з перенесенням електрона на матрицю. Утворюється іон-радикал, здатний перехопити атом водню від макромолекули з утворенням МГН⁺. Конкуруючим процесом може бути дисоціація певного зв'язку високозбудженої молекули барвника.

Проведені теоретичні дослідження процесів у твердих полімерних розчинах барвників, опромінювання яких високоенергетичними квантами світла викликає знебарвлення (нестабільність молекул) [53]. Механізм знебарвлення молекули барвника суттєво залежить від природи і розміщення її збуджених станів. Наприклад, у молекулі метиленового голубого безпосереднім (одно- або двоквантовим) збудженням можна досягнути рівня за^{*}-дисоціативним станом, де σ^* -МО локалізована на S-C-зв'язку. Крім того, виявлені два інші механізми, які включають перенесення електрона від збудженої в синглетний стан молекули на матрицю або від матриці на збуджену молекулу МГ. При цьому концентрації МГ⁺ та МГ⁻ можна знайти за формулами [51]:

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

$$[\text{MГ}^+] = \left\{ \frac{k_7 \varepsilon_2 I_0'}{k_8 (k_i + k_6 + k_7)} \right\} [\text{MГ}],$$

де враховані обидва варіанти опромінення зразків видимим (I_0) і УФ (I_0') світлом; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_t$ – коефіцієнти екстинкції для квантових переходів $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_n$, $T_1 \rightarrow T_n$; τ і τ_t – час життя молекули в S_1 - і T_1 -станах, $k_i, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9, k_{isc}$ – константи швидкостей процесів $S_n \rightarrow S_1$, $T_n \rightarrow S_1$, $T_n \rightarrow T_1$, $T_n + e^-$, $S_n + e^-$, $S_n - e^-$, $\text{MГ}^+ + \text{M} \rightarrow (\text{MГН})^+$, $\text{MГ}^- \rightarrow$ продукт відповідно [53].

Квантово-хімічні розрахунки (методи MNDO/d і AM1) енергії спорідненості та іонізації системи полімерна матриця-барвник з урахуванням кулонівської енергії, яка виникає після перенесення електрона, показують, що дефіцит енергії для перенесення електрона від матриці на

МГ становить 4,62–2,66 еВ ($\lambda=268\text{--}466$ нм). Цей дефіцит можна подолати шляхом збудження молекули МГ світлом з енергією, що перевищує знайдену величину. Реально фотонестабільність МГ виявляється при збудженні світлом з довжиною хвилі $\lambda < 330$ нм, тобто у межах знайденого інтервалу. У той самий час утворення МГН⁺ відбувається при перенесенні атома водню від макромолекули на центральний атом азоту катіон-радикала МГ з фотоперенесенням електрона на матрицю. Конкуруючим процесом може бути дисоціація визначеного зв'язку високозбудженої молекули барвника.

Наведений механізм фотодисоціації МГ описує експериментальні результати його знебарвлення як у випадку одноквантового процесу, так і двоквантового.

Той факт, що реакція утворення МГН⁺ проходить лише з високозбудженого синглетного стану, можна пояснити відсутністю фотоперенесення електрона від молекули барвника на матрицю з триплетного стану, оскільки енергетичний рівень синглетного збудженого стану (4,9 еВ) знаходиться вище триплетного (4,6 еВ), а отже, енергія активації для перенесення електрона із синглетного стану на 0,3 еВ менша, ніж із триплетного стану.

Таким чином, двоквантове збудження в триплетний стан викликає реакцію фотоперенесення електрона з матриці на МГ, що приведе до його дисоціації по S–C-зв'язку. Одноквантове збудження молекули УФ світлом з $\lambda < 330$ нм дозволяє перебіг двох рівнобіжних процесів: фотоперенесення електрона від матриці на МГ і від МГ на матрицю.

Проведені квантово-хімічні розрахунки (методи MNDO/d і AM1 [59, 58, 68]) показують, що атом водню переноситься від макромолекули на центральний атом азоту катіон-радикала МБ (лише на ньому є достатньої величини вільна валентність). Звичайно, можлива і реакція перехоплення протона на збуджену молекулу МБ без фотоперенесення електрона на матрицю, але в малополярних матрицях вільних протонів немає. Отже, описаний механізм протонування молекули МБ під дією УФ світла є єдиним для пояснення експериментальних результатів.

4 ФІЗИКА ВИСОКОЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ

Отримані результати показують, що факт нестабільності високозбуджених молекул є універсальним, і окрім нерівноважного процесу утворення S₁- або T₁-станів, який згідно з третім законом фотохімії залишається основним каналом релаксації збудження молекули, відбувається релаксація збудження молекул за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між S_n- і S₁ (T₁) – станами [56]. Наприклад, результати роботи [69] підтверджують, що фотохімічна реактивність Н₂СОО у тропосфері дуже зв'язана з властивостями другого синглетного збудженого стану a^1A' ($\pi \rightarrow \pi^*$), оскільки це енергетично доступно з основного стану і він має велику силу осцилятора.

На окремих ділянках релаксація збудження буде представлена рівноважним процесом, а на інших – нерівноважним [56]. Це пояснюється таким чином.

Якщо повний час релаксації збудження з S_n- в S₁-стан узяти таким, що дорівнює 5 пс (як правило, ця величина для різних молекул лежить у межах 10⁻¹¹–10⁻¹³с), а різниця енергій $E_n - E_1 = 25000$ см⁻¹, то при рівномірному заповненні проміжку коливальними станами з $\hbar\omega = 100$ см⁻¹ (період коливання T = 3·10⁻¹³ с) таких станів буде $m = 250$ і середній час перебування збудження поблизу коливального стану становитиме $\Delta t = 2 \cdot 10^{-14}$ с, тобто в 15 разів менше періоду коливання. Зі співвідношення невизначеностей знаходимо 270 см⁻¹, тобто миттєвий стан дуже розмитий у шкалі енергій. Зрозуміло, при таких співвідношеннях

ΔE і енергії одного коливання процес релаксації не може бути рівноважним. Збудження не відчуватиме дискретну енергетичну структуру і швидко релаксує в нижній збуджений стан. Залишається єдина вимога, щоб відразу молекула була збуджена в коливальний (l, m) -стан. Низькоенергетичні коливання, як правило, делокалізовані по всій молекулі. В цьому випадку хвильові функції одного і того самого коливального стану різних молекул істотно перекриваються. Тому між відповідними коливаннями сусідніх молекул спостерігатиметься сильний зв'язок, який і зумовить малий час релаксації.

Якщо ж проміжок $E_n - E_1$ заповнений коливальними станами з $\hbar\omega = 1000 \text{ см}^{-1}$ ($T = 3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$), тоді таких станів буде лише 25 з середнім часом перебування молекули в одному стані $\Delta t = 2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ і невизначеність енергії становитиме $\Delta E = 27 \text{ см}^{-1}$. Такий процес вже не буде нерівноважним, оскільки в кожному стані система здатна зробити близько 7 повних коливань, перш ніж передасть енергію при зіткненні з сусідньою молекулою. Відносний тривалий час перебування в коливальному стані обумовлено тим, що високочастотні коливання локалізовані на окремих зв'язках в молекулі, унаслідок чого хвильові функції коливального стану різних молекул дуже слабо перекриваються, і вірогідність перенесення енергії коливання буде зменшеною.

Факт, що з n -го збудженого стану молекула не може релаксувати безпосередньо в S_1 -стан, витікає з того, що при таких великих різницях енергії між S_1 - і S_2 -станами завжди спостерігається $S_2 \rightarrow S_0$ флуоресценція [74, 75].

Ймовірність внутрішньої конверсії визначається інтегралом перекривання коливальних станів. Оскільки хвильова функція m -го коливального стану в своїх межах $m-1$ раз змінює знак, то із збільшенням квантового числа m величина інтегралу перекриття, а отже і ймовірності квантового переходу швидко зменшуватиметься.

Приведені оцінки показують, що релаксація збудження молекул відбувається виключно за участю всіх електронних станів молекули, які лежать між S_n - і S_1 -станами. Звичайно, час життя молекули в тому або іншому проміжному стані залежатиме від відстані до найближчого нижнього стану, а також від ймовірності безвипромінювального квантового переходу між цими станами. Отже, слід чекати, що на окремих ділянках релаксація збудження буде представлена рівноважним процесом, а на інших - нерівноважним. Зокрема, процес буде нерівноважним у тому випадку, коли енергетична поверхня нижчого стану перетинатиметься з поверхнею вищого стану в околиці її мінімуму. Часто такими виявляються процеси переходу із зв'язуючого збудженого стану в дисоціативний стан.

Якщо виявиться, що між S_n - і S_1 -станами лежить стан, який відповідає перенесенню електрона між матрицею і молекулою барвника, і ймовірність безвипромінювального переходу в цей стан конкурує з ймовірністю внутрішньої конверсії, тоді спостерігатиметься фотопровідність або фотогальванічний ефект в досліджуваному кристалі або твердому розчині при збудженні молекули у вищі збуджені стани. За наявності відповідної енергетичної структури молекули з високозбудженого стану може спостерігатися розрив окремого зв'язку в молекулі або дисоціація молекули. І це притому, що збудження в S_1 -состояние не викликати фотоелектричні явища або фотодисоціацію зв'язку (молекули).

Між S_n - і S_1 (T_1)-станами барвника в твердому полімерному розчині лежать стани з перенесенням електрона між матрицею і молекулою барвника, а також дисоціативний стан, характерний для даної молекули. Зокрема, для резазуріна дисоціативний стан відповідальний за

дисоціацію N–O-зв'язку, а для метиленового блакитного – S–C -зв'язку. Перехоплення збудження на вказані стани перериває ланцюг нерівноважних процесів релаксації збудження молекули.

Схематично процес релаксації молекули з високозбудженого стану, що нагадує каскадний водоспад, представлений на рис. 4.1 [56].

Для перевірки цього припущення був проведений розрахунок енергетичної структури барвника резазурину з наступною його експериментальною перевіркою [70, 56]. Розрахунки з розширеним базисом при дослідженні процесів дисоціації проведені також у роботі [69]. З урахуванням конфігураційної взаємодії були виконані розрахунки потенціальних поверхонь катіона methyleneimmonium і визначена структура збуджених станів [71].

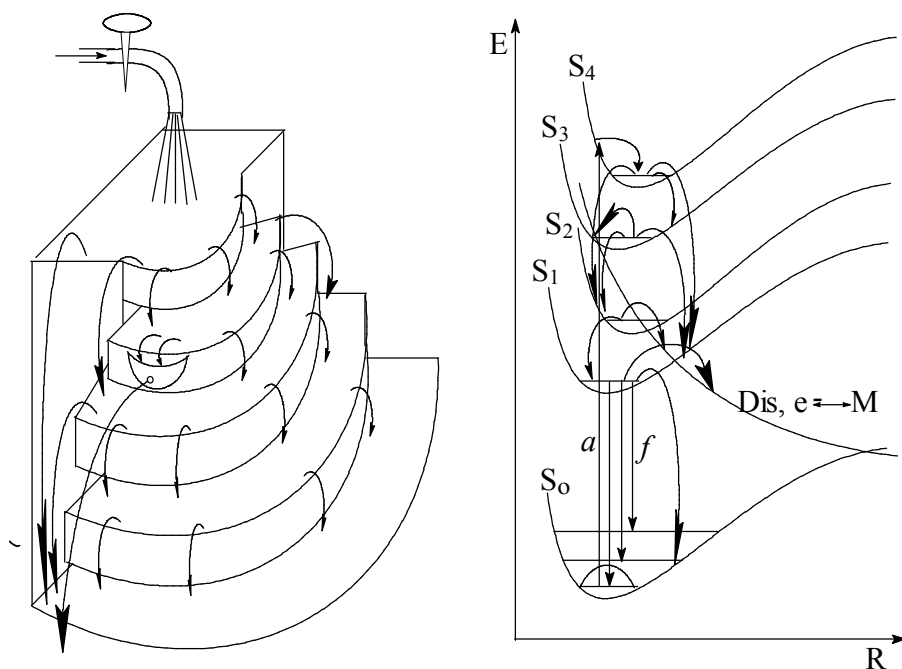


Рисунок 4.1 – Схема процесів релаксації молекули з високозбудженого стану

Дослідження фотонестабільності твердих розчинів резазурину показало, що його властивості нагадують описані вище для МБ, а саме опромінювання світлом з видимого діапазону (збудження молекули в першу смугу поглинання) викличе двоквантові фотохімічні процеси, тоді як УФ опромінювання служить причиною одноквантових процесів. Проте, на відміну від МБ, в резазурині реалізується лише реакція дисоціації N–O-зв'язку з утворенням нової сполуки (резорурфіну), спектр поглинання якої зміщений у короткохвильовий бік на 20 нм. Крім того, збільшується оптична густина твердого розчину у видимій області спектра, що обумовлює значну зміну кольору плівки (від синього до рожевого).

У роботі досліджувалися спектроскопічні властивості одного з представників класу оксазинових барвників, – похідного феноксазину – резазурину ($C_{12}O_4NH_7$), – залежно від умов середовища (різні типи рідких і твердих розчинників, зміна кислотності тощо) [70]. Резазурин є перспективною сполукою широкого призначення, зокрема як робоча речовина лазера на барвниках, сенсibilізатор світлочутливості

фотографічних матеріалів, матеріал для оптичного запису інформації [53, 72, 73]. Для резазурину характерна наявність сильного полярного N→O-зв'язку [72], здатного за певних умов дисоціювати. Тому цей барвник дуже чутливий до навколишнього середовища і випромінювання. При дисоціації N-O-зв'язку резазурин перетворюється на резорурфін, спектр поглинання якого зміщений в короткохвильовий бік на 20 нм. Крім того, при перетворенні резазурину в резорурфін збільшується оптична густина твердого розчину у видимій області спектра, що обумовлює значну зміну кольору плівки (від синього до рожевого).

Для дослідження енергетичної структури резазурину (рис.4.2) були враховані 42 повністю заповнені π - і σ -МО, а також усі незаповнені π^* - і σ^* -МО. Розрахунки показали, що квантові переходи з π -МО №35 на π^* -МО №43 і σ^* -МО №47 не можуть викликати дисоціацію N–O-зв'язку, оскільки відповідна потенціальна поверхня має великий потенціальний бар'єр [56].

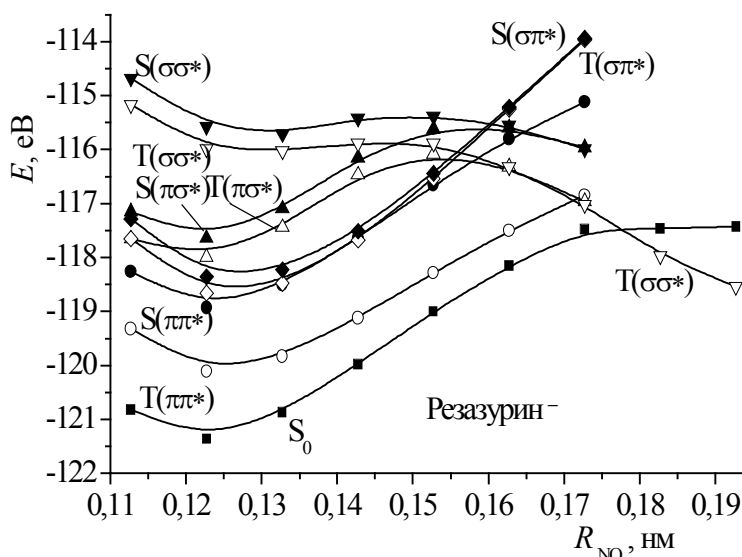


Рисунок 4.2 – Енергетична діаграма аніона резазурину (розрахунок за методом AM1)

Виявилось, що лише квантовий перехід у $T(\sigma\sigma^*)$ -стан приводить до дисоціації N–O-зв'язку з утворенням атома кисню в триплетному стані та молекули резорурфіну.

Квантовий перехід $S_0 \rightarrow S(\sigma\sigma^*)$ характеризується інтенсивною смугою поглинання ($f = 0,64$) на відміну від квантових переходів у $S(\pi\sigma^*)$ - або $S(\sigma\pi^*)$ -стани, яким відповідає дуже мала величина сили осцилятора (відповідно 0,018 і 0,003), що не дозволить збудити молекулу безпосередньо в ці стани.

Звісно, що з n -го високоезбудженого стану молекула не може релаксувати безпосередньо в S_1 -стан.

Між S_n - та S_1 (T_1)-станами барвника знаходяться стани з перенесенням електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан, характерний для даної молекули. Зокрема, для резазурину дисоціативний стан відповідальний за дисоціацію N–O-зв'язку, а для метиленового голубого – S–C-зв'язку. Перехоплення збудження на вказані стани перериває ланцюг нерівноважних процесів релаксації

збудження молекули. Тоді буде спостерігатися фотопровідність чи фотогальванічний ефект у досліджуваному кристалі чи твердому розчині при збудженні молекули у вищій збудженій стани.

За наявності відповідної енергетичної структури молекули з високозбудженого стану може спостерігатись розрив окремого зв'язку в молекулі чи дисоціація молекули. І це при тому, що збудження в S_1 -стан не буде спричинювати фотоелектричні явища чи фотодисоціацію зв'язку молекули.

Дисоціативний стан молекул барвників відповідає квантовому переходу електрона на σ^* -МО. Зокрема, для молекули резазурину дисоціативним є $T(\sigma\sigma^*)$ -стан. При цьому обидві σ -МО при рівноважній геометрії молекули делокалізовані з великим вмістом зв'язку N–O, а в процесі збільшення довжини N–O-зв'язку повністю локалізуються на цьому зв'язку. Для молекули метиленового голубого дисоціативним є $T(\pi\sigma^*)$ -стан.

Подальша експериментальна перевірка підтвердила результати теоретичних розрахунків.

Характеристична крива показує, що процес фотохімічного утворення зображення носить двоквантовий характер.

Заселення стану з перенесенням електрона між молекулою барвника і матрицею в процесі релаксації високозбудженого стану барвника спричиняє появу фотопровідності або фотогальванічного ефекту. Була досліджена фотопровідність органічних барвників у твердих полімерних матрицях при збудженні прямокутним імпульсом світла [60]. Залежно від довжини хвилі збудження фотопровідність буде з'являтися у двоквантовому чи одноквантовому процесі. Вивчення фотопровідності полімерного розчину барвника підтверджує висновок про двоквантовий процес, що проходить при опроміненні барвників у довгохвильову смугу поглинання.

Дослідження залежності величини фотоструму від інтенсивності світла показало, що $I_f \sim I_0^2$ (рис.4.3).

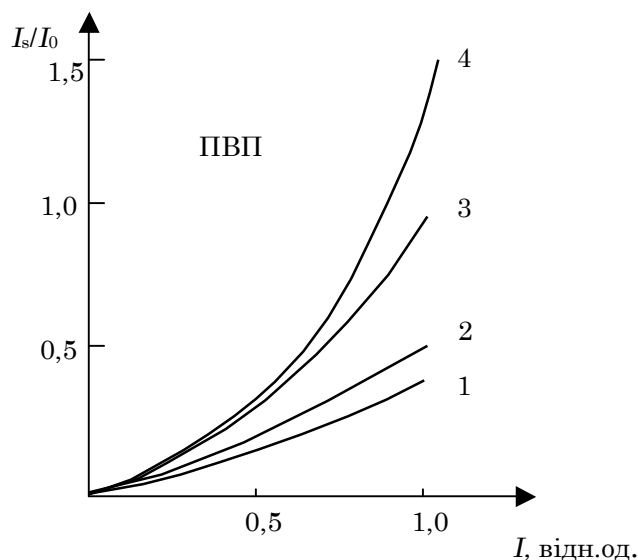


Рисунок 4.3 – Відносна зміна фотоструму в полімері ПВП з різною концентрацією резазурину (1: $C=0$, $n=2,4$; 2: $C=10^{-4}$, КОН, $n=2,5$; 3: $C=10^{-3}$, $n=3,1$; 4: $C=10^{-3}$, КОН, $n=4,2$) залежно від інтенсивності випромінювання ($n=I_{s(I=1)}/I_{s(I=0,5)}$)

Така залежність характерна для наявності двоквантових процесів збудження і підтверджує результати, отримані при дослідженні фотохімічних процесів [51, 53].

Збільшення концентрації барвника підсилює відносну зміну фото-струму стосовно до темного струму I_0 .

Результати досліджень барвників щодо участі ВЗМС в процесах релаксації збудження були нами апробовані на діазосолях.

5 ФОТОПРОЦЕСИ В ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ ІЗ СОЛЯМИ ДІАЗОНІЮ

Розділ присвячено дослідженню фотопроцесів у твердих розчинах солей діазонію.

Розглядаються експериментальні і теоретичні результати з фізики збуджених станів солі діазонію-диметиламінобензолдіазонію тетрафлуороборату (ДМАФД) [76].

При дослідженні спектрів поглинання ДМАФД виникають певні труднощі, пов'язані з великою шириною смуг поглинання (рис.5.1, крива 1).

У зв'язку з цим ми запропонували метод порівняння спектрів поглинання в різних розчинниках, що дозволяє розчленувати широкі смуги поглинання на елементарні смуги (наприклад, широка смуга поглинання з максимумом при 380 нм розділилася на дві смуги – при 393 нм і 368 нм) (рис.5.1, криві 2-6).

Ідея експерименту полягала в тому, що невеликий зсув смуг поглинання із зміною полярності розчинника [77, 78] забезпечить реєстрацію відмінності спектрів поглинання досліджуваного розчину і розчину порівняння, як похідної від екстинкції по довжині хвилі. Такий метод широко використовується у фізичних дослідженнях, наприклад, під час реєстрації спектрів електронного парамагнітного резонансу, який дозволяє надійно реєструвати і досліджувати слабкі смуги поглинання.

Метод виявився настільки чутливим, що дозволяє розчленувати широкі смуги поглинання на елементарні і досліджувати поведінку кожної смуги окремо залежно від полярності розчинника.

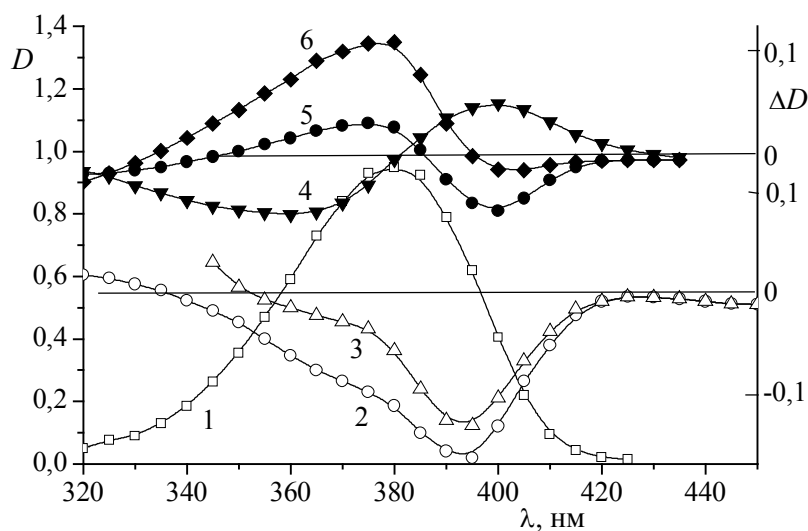


Рисунок 5.1 – Спектр поглинання ДМАФД у воді (1) та різниці спектрів поглинання ДМАФД у воді та в етанолі (2), ацетоні (3), формаміді (4), диметилформаміді (5), оцтовій кислоті (6)

Комп'ютерний аналіз смуги ($\lambda=380$ нм) з використанням програми [79, 80, 81, 82] підтвердив отримані вище результати, виявивши коливальну смугу з максимумом на довжині хвилі $\lambda=348$ нм при практично однаковій напівширині 17,25 нм проти 18,45 нм основної смуги і з інтенсивністю в 5,3 раза меншою.

Оскільки солі діазонію не флуоресціюють, енергетичну структуру ДМАФД можна досліджувати лише за допомогою спектрів поглинання і квантово-хімічних розрахунків.

Кращому розумінню фізики високоенергетичних станів, а також фотохімічних властивостей великого ряду сполук і розширенню можливостей їхнього використання як світлочутливих компонентів для фотографічних і фототехнологічних процесів може сприяти аналіз властивостей збуджених станів сполук зі зв'язком типу Хе–О між фрагментами молекули. Він являє собою зв'язок між молекулярними фрагментами, один з яких повинен мати повністю зайняту молекулярну орбіталь (МО) (включаючи n-МО), а другий – знаходитися в основному триплетному стані.

Були проаналізовані властивості збуджених станів сполук із зв'язком типу Хе–О між фрагментами молекули, що може сприяти кращому розумінню фотохімічних властивостей великого ряду сполук і розширенню можливостей їх використання як світлочутливих компонентів для фотографічних і фототехнологічних процесів [73, 83].

Необхідно зазначити, що $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -збудження будь-якої молекули призведе до її дисоціації з розривом зв'язку, на якому локалізовані σ - і σ^* -МО.

Існують цілі класи молекул (у тому числі діазокінони, солі діазонію, азида), здатних до фотодисоціації при збудженні в довгохвильову смугу поглинання за рахунок предисоціації в $\pi\sigma^*$ -стан (рис.5.2), причому σ^* -МО локалізована на дисоціативному зв'язку; ці молекули не дають флуоресценції або фосфоресценції внаслідок ефективної релаксації збудження через $\pi\sigma^*$ -стан [84]. Коефіцієнт екстинкції для $\pi \rightarrow \sigma^*$ -квантового переходу на кілька порядків менший, ніж для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Оскільки $\pi\sigma^*$ -стан дисоціативний, пряме збудження в слабку смугу викликає дисоціацію катіона діазонію з тим самим квантовим виходом, що і при збудженні в S($\pi\pi^*$)-стан. Отже, енергетична структура катіона діазонію забезпечує релаксацію збудження катіона через $\pi\sigma^*$ -стан.

В усіх випадках існує невеликий енергетичний бар'єр для дисоціації катіона з S($\pi\sigma^*$)-стану. У жорстких розчинниках, зокрема в заморожених, процес дисоціації може загальмуватися внаслідок стеричних перешкод. Це приведе до S($\pi\sigma^*$) \rightarrow T($\pi\sigma^*$)-конверсії і дисоціації катіонів з T($\pi\sigma^*$)-стану.

Експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки показують, що енергія збудження в S($\pi\pi^*$)-стан закономірно зростає із збільшенням електронно-акцепторних властивостей замітника (від NH_2 до NO_2) [85, 86]. Як $\pi \rightarrow \pi^*$ -, так і $\pi \rightarrow \sigma^*$ -квантові переходи можна спостерігати експериментально (рис.5.3), оскільки слабкі $\pi \rightarrow \sigma^*$ -квантові переходи (які виявляються лише у вигляді довгохвильового зламу на смузі $\pi \rightarrow \pi^*$ -поглинання при кімнатній температурі, і у вигляді слабкої смуги в заморожених розчинах [87, 88]) знаходяться в області менших енергій, ніж довгохвильовий $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовий перехід) знаходяться в області менших енергій, ніж довгохвильовий $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовий перехід.

Як видно з рис.5.3, коефіцієнт екстинкції для $\pi \rightarrow \sigma^*$ -квантового переходу на декілька порядків менший, ніж для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Оскільки $\pi\sigma^*$ -стан дисоціативний, пряме збудження в слабку смугу

викличе дисоціацію катіона діазонію з тим самим квантовим виходом, що і при збудженні в $S(\pi\pi^*)$ -стан [88]. Отже, енергетична структура катіона діазонію забезпечує релаксацію збудження катіона виключно через $\pi\sigma^*$ -стан.

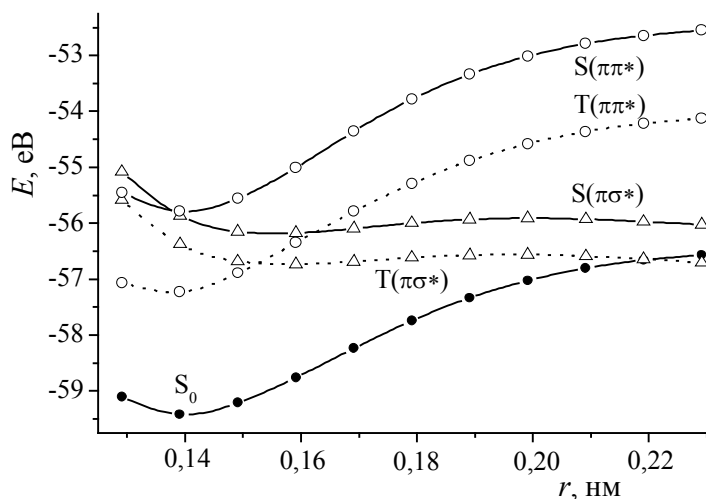


Рисунок 5.2 – Енергетична діаграма *p*-гідроксифенілдіазонію (катіона діазонію)

Незалежно від природи замітника в катіоні діазонію він має велику енергію спорідненості до електрона (від 4,5 eV для аміно- до 6,5 eV для нітро-заміщеного фенолдіазонію (PhD) [89] для випадку рівноважної геометрії). Захоплення ним електрона при кімнатній температурі призведе до дисоціації на молекулу азоту та арильний радикал. Отже, у всіх випадках з діазокатіонами можлива сенсibiliзація їхнього фотолізу барвниками.

Оскільки енергія спорідненості катіона діазонію (КД) до електрона залежить від природи замітника, то, як показали дослідження (таблиця 5.1), ефективність сенсibiliзації закономірно зростає зі збільшенням σ^+ -константи (константи Гаммета) замітника [90], яка характеризує його донорні або акцепторні властивості в катіоні, й основна маса барвників зможе бути сенсibiliзатором фотолізу лише КД із визначеним набором заміників, що забезпечать вигрaш енергії при перенесенні електрона зі збудженої молекули барвника на КД [91]. Перенесення електрона на молекулу фенолазиду приводить до збільшення енергії електронної системи при рівноважній геометрії молекули. Енергетична поверхня фенолазиду з надлишковим електроном відповідає дисоціативній поверхні. Отже, при реалізації перенесення електрона на фенолазид відбудеться його дисоціація. Однак сенсibiliзація цього процесу барвниками неможлива, що впливає як з даних розрахунку, так і з наших експериментів. Унаслідок малої енергії спорідненості азиду до електрона перенесення електрона можливе з матриці або барвника лише при високоенергетичному їх збудженні.

З метою пошуку підходу до управління фотохімічною реакційною здатністю азидів досліджено вплив стану спіну проміжних частинок на вихід продуктів фотоокиснення ТА методом фотосенсibiliзації [92].

Реакція фотоперенесення електрона від збудженої молекули барвника на катіон діазонію забезпечує перебіг сенсibiliзованого фотолізу діазосоли

в рідких розчинах і не забезпечує у твердих полімерних шарах. Пластифікація полімерного шару обумовлює виникнення реакції сенсibilізованого фотолізу діазосолей, причому швидкість реакції зростає при підвищенні вмісту пластифікатора в шарі [93]. Квантово-хімічні розрахунки відновленого катіона діазонію показали, що фотоперенесення електрона приводить до утворення ArN_2^{\cdot} у гарячому стані, з якого тільки і можлива дисоціація відновленого катіона діазонію; у твердих розчинах відбувається термалізування ArN_2^{\cdot} , що призводить до повної зупинки реакції його дисоціації.

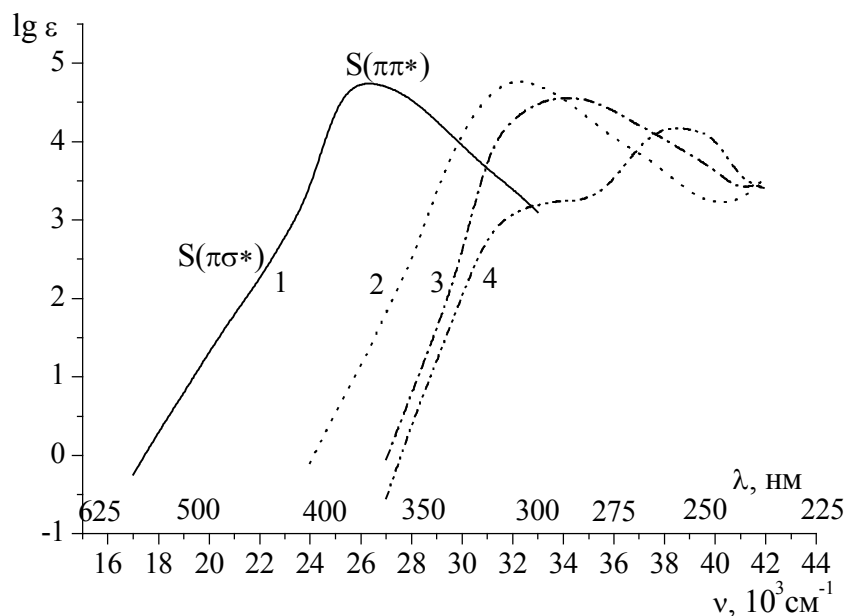


Рисунок 5.3 – Спектр поглинання водних розчинів пара-заміщених солей фенілдіазонію [87, 88]. Замінники: 1 – $N(C_2H_5)_2$, 2 – OCH_3 , 3 – Br , 4 – H

Таблиця 5.1 – Квантові виходи сенсibilізації фотодисоціації водних розчинів ($pH=6,0$) солей діазонію

Барвник \ ДС	p-(C_2H_5) ₂ N-PhD	p- CH_3O -PhD	p- Br -PhD
Флуоресцеїн	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,34
Еозин	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,18	1,37
Бенгальський рожевий	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,29	0,27

Крім розрахунків щодо механізму сенсibilізації фенілазиду, експериментальне підтвердження одержала передбачувана після осмислення результатів у дослідях з діазосолями чутливість діазошарів до рентгенівського випромінювання [94, 95].

Використані плівки, до складу яких входили хлорцинкат пара-діетиламінофенілдіазонію або пара-метоксибензолдіазонію, виявили чутливість до рентгенівського випромінювання ($\lambda = 4 \cdot 10^{-2}$ нм) порядку $S=1 \cdot 10^{-3}$ см²/P (1 P= $2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг) і контрастність близько двох

(рис.5.4). Під впливом рентгенівського випромінювання можна отримати позитивне зображення.

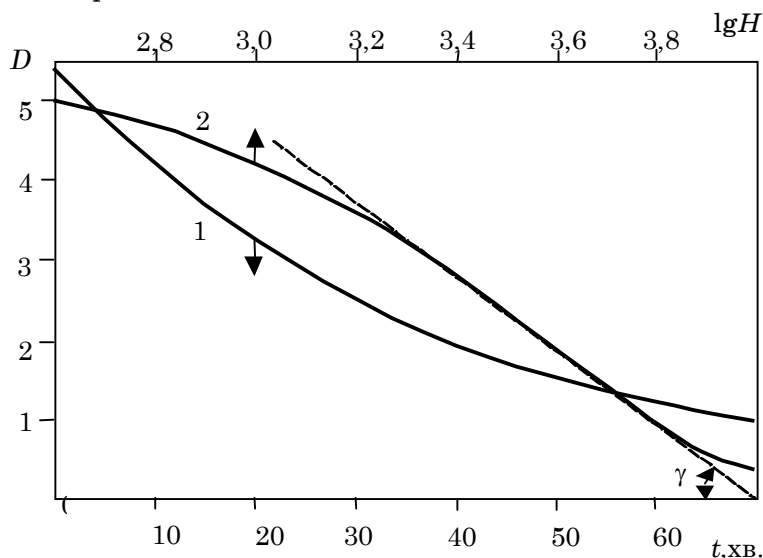


Рисунок 5.4 – Кінетика дисоціації ДЕАФД у реєструючому матеріалі під дією рентгенівського опромінення інтенсивністю $1,7 \text{ P}/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$ (1) і фотографічна характеристика реєструючого матеріалу (2)

Рентгеночутливість відомих діазоматеріалів обумовлена дією двох позитивних факторів – перенесенням електрона з аніона і з матриці на катіон діазонію з подальшим розпадом збудженого рентгенівським випромінюванням або відновленого діазокатіону й одним негативним фактором – неактивним поглинанням рентгенівського випромінювання (РВ) катіоном діазонію; рентгеночутливість виявилася нижчою, ніж світлочутливість, приблизно на два порядки.

Істотний внесок у рентгеночутливість шарів вносить полімерна матриця, що виявляється у зменшенні більш ніж удвічі пропускання полімеру під дією рентгенівського випромінювання. Характер зміни фізичних властивостей опромінених полімерів можна пояснити їх структурними змінами [96]. У матриці відбуваються радіаційно-хімічні процеси, внаслідок чого народжується багато радикалів, які приводять до виникнення нових сполук, сшивів макромолекул, деструкції полімеру [97], виникнення скупчень дефектів субмікронних розмірів [98, 99] тощо. Ефективність цих процесів може виявитися достатньо високою, внаслідок чого змінюються макроскопічні властивості полімерних шарів, такі як виникнення ділянок з підвищеним світлорозсіюванням (скупчення дефектів), ефекти кристалізації в квазіорієнтованих шарах тощо.

Використання кристалофосфорів і деяких інших солей важких металів як одного з інгредієнтів діазошару приводить до підвищення його чутливості до рентгенівського випромінювання, що дозволяє запропонувати для реєстрації іонізуючого випромінювання створення дрібнозернистої гетероструктури, яка являє собою електролюмінофор (катодоліумінофор) на основі, наприклад, ZnS , ZnO тощо, з розмірами зерен порядку 1 мкм , на який адсорбується діазосіль, що дає зображення.

При проведенні вищеописаних досліджень був виявлений ефект рентгеночутливості шару, який складається з ПВС і HgCl_2 , з утворенням негативного зображення.

6 РОЛЬ ВЗМС У ФОТОПРОЦЕСАХ У ПЛІВКАХ ІЗ СОЛЯМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

У розділі наводяться результати комплексного (експериментально-розрахункового) дослідження фотопроцесів у галогенідах металів групи ІІб і реєстрації рентгенівського випромінювання.

Виявлений ефект, що дозволяє спростити технологію виготовлення рентгеночутливих шарів і підвищити їх фотографічні характеристики. Мова йде про полімерні шари, що містять галогеніди важких металів. Експериментальні дані, отримані раніше [100, 101], свідчать, що опромінювання тонкоплівкових водорозчинних полімерних систем, що містять сулему (HgCl_2), високоенергетичними квантами випромінювання (~ 3 кеВ) з подальшою витримкою їх в парах аміаку (NH_3) приводить до появи продукту чорного кольору, що є передумовою для реєстрації інформації за допомогою випромінювання.

На основі відомих даних про енергії зв'язку і потенціали іонізації Hg , Cl , HgCl_2 [102, 103] проведений розрахунок енергетичної структури молекули HgCl_2 , побудована енергетична діаграма і вказані шляхи передачі енергії в молекулі; а також з метою виявлення невідомих даних досліджені спектр молекули HgCl_2 в УФ області.

Для визначення механізмів радіаційно-хімічних процесів у продовження роботи [104] проведені квантово-хімічні дослідження [105] з використанням сучасних методів, зокрема АМ1 і РМ3 (методи самоузгодженого поля з конфігураційною взаємодією) [59, 58, 106; 68, 107]. Враховуючи одержані вище результати при розрахунках енергетичної структури вже неорганічних молекулярних систем у розгляд були взяті d-орбіталі (метод MNDO/d).

Дослідження високозбуджених станів у молекулах галогенідів металів показало, що основним механізмом радіаційно-хімічних процесів є збудження молекули сулеми в дисоціативний стан з подальшою дисоціацією.

Спектри поглинання ZnCl_2 , CdCl_2 і HgCl_2 подібні, тому слід очікувати спостереження близьких їхніх радіаційно-хімічних властивостей.

Вивчення природи триплетного T_3 -стану показало, що він утворюється внаслідок квантового переходу між верхньою зайнятою σ -МО і розпушуючою σ^* -МО ($2\sigma_u \rightarrow 3\sigma_g^*$). Його потенціальна поверхня з видовженням одного Cl-Hg -зв'язку істотно знижується, перетинаючи потенціальні поверхні всіх інших збуджених станів. Отже, T_3 -стан є дисоціативним (рис.6.1). При безпосередньому такому збудженні молекули відбудеться дисоціація з високим квантовим виходом.

Таким чином, основним радіаційно-хімічним процесом у молекулі MeCl_2 ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) є її дисоціація з триплетного $T(\sigma\sigma^*)$ -стану, який можна одержати шляхом прямого електронного збудження або предисоціації з нижнього триплетного $T(\pi\sigma^*)$ - або $T(n\sigma^*)$ -стану [108, 109].

Якщо ж збудження локалізується на S_1 - або T_1 -станах, тоді дисоціація молекули можлива при перенесенні збудження з цих квазістаціонарних станів на дисоціативний T_3 -стан (предисоціація). Логічно припустити, що збудження молекули в усі ці стани можливе лише завдяки народженню в об'ємі зразка електронів первинної або вторинної іонізації з відповідною енергією. Тільки безпосереднє поглинання високоенергетичного кванта не зможе привести до збудження молекули в дисоціативний стан.

Оскільки в об'ємі зразка народжуються електрони, то можливе їх захоплення молекулою MeCl_2 з утворенням аніона MeCl_2^- . Розрахунки показують, що в термалізованому стані дисоціації аніона перешкоджає потенціальний бар'єр висотою порядку 1 еВ [108]. Цей бар'єр нижчий, ніж у молекули MeCl_2 , оскільки енергія спорідненості електрона до продукту дисоціації більша, ніж до молекули, але він досить високий для заморозування або істотного уповільнення процесу дисоціації. Внаслідок

цього варто очікувати радіаційно-хімічні процеси в основному з нетермалізованого стану. Дисоціація аніона MeCl_2^- приведе до утворення аніона хлору і хімічно активної частинки MeCl . Ця частинка характеризується високою реакційною здатністю і рухливістю, що забезпечує проходження реакцій рекомбінації з утворенням молекули Cl-Me-Me-Cl .

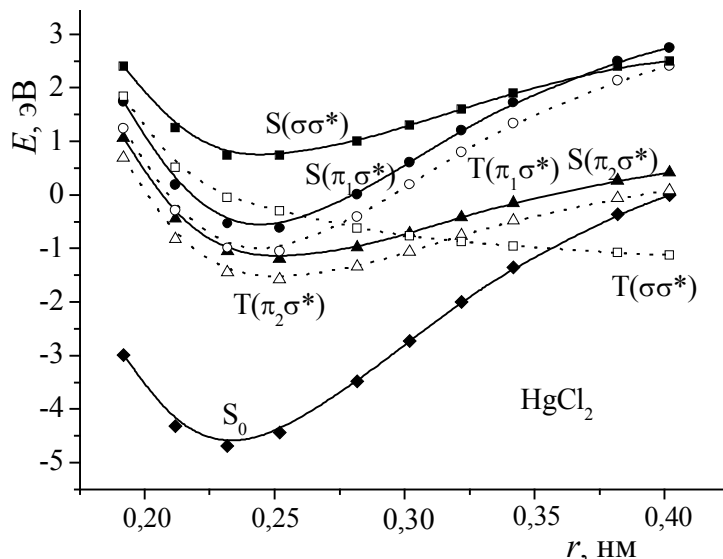


Рисунок 6.1 – Енергетична структура HgCl_2 залежно від довжини дисоціюючого зв'язку

У разі Cl-Cd-Cl відбувається гетеролітична дисоціація, що робить рекомбінацію продуктів дисоціації неможливою. У разі Cl-Zn-Cl реакція починається як гетеролітична дисоціація, а закінчується як гомолітична (таблиця 6.1).

Таблиця 6.1 – Електричний заряд на атомі хлору при зміні довжини дисоціюючого зв'язку (метод РМЗ)

d, Е	2,2252	3,0	5,0	7,0	9,0
Cl-Cd-Cl	-0,679	-0,719	-0,850	0,729	-1,0

d, Е	2,0644	3,04	4,0	4,5	4,8	4,85	5,0
Cl-Zn-Cl	-0,125	-0,304	-0,229	-0,151	-0,097	0,0	0,0

Розрахунки показують, що в усіх зазначених випадках рекомбінація радикалів Cl-Me енергетично вигідна, але у випадку $\text{Me} = \text{Zn}$ рекомбінації радикалів перешкоджає енергетичний бар'єр висотою 0,24 еВ на потенціальній поверхні, що для випадку $\text{Me} = \text{Hg}$ не спостерігається. Передбачається, що бар'єр виникає внаслідок диполь-дипольного відштовхування, що виявляється на відстанях, більших ніж 0,3 нм. При зменшенні відстані переважає обмінна взаємодія, що забезпечує утворення сполук.

Оптичний спектр поглинання при збільшенні кількості атомів у молекулі зміщується в довгохвильову область, причому злам молекули різко збільшує це зміщення. В той же час при утворенні комплексу з аміаком більше впливає кількість молекул аміаку, ніж атомів металу.

Явної залежності виду і зміщення спектра поглинання від того, атоми

якого металу містить молекула, не спостерігається.

Зміщення спектрів у довгохвильову область при збільшенні числа атомів металу або при утворенні комплексу з молекулами аміаку можна використовувати для сенсibilізації матеріалу до видимої області.

Усі вищеописані результати теоретичних розрахунків одержали експериментальне підтвердження.

При дослідженні структури ртутьвмісних молекулярних ланцюгів, які вміщують також атоми сірки, виявлені $^3\pi\sigma^*$ -стани (де σ^* -молекулярна орбіталь локалізована на дисоціюючому зв'язку), які приводять до дисоціації молекул з розривом зв'язку. Наступна асоціація фрагментів часто вигідна енергетично, що сприяє утворенню молекулярних ланцюгів, у тому числі поглинаючих світло у видимій області спектра [110].

Здатність до утворення хімічних зв'язків і їхня вибірковість дозволяють контролювати утворення макромолекул і наночастинок. Створення відповідних умов дозволило проводити в потрібному напрямку процеси перенесення атомів, змінювати конфігурацію і розміри молекул, зокрема шляхом утворення атомних ланцюжків, і наночастинок аж до утворення наночастинок типу везикул. Вивченню цих умов ефективно сприяє комп'ютерне моделювання.

На прикладі сполук, що містять ртуть, показані процеси, що приводять до утворення макромолекул і наночастинок за участю високоенергетичних фотонів.

У роботах [111, 112] показано, що результати експериментальних і квантово-хімічних досліджень цілком збігаються лише у разі врахування конфігураційної взаємодії основного і збудженого станів молекули HgCl_2 із збудженими станами, які включають d-орбіталі атомів хлору. Розрахунки показали, що найбільш імовірним механізмом радіаційно-хімічних процесів є збудження молекули HgCl_2 вторинними електронами в дисоціативний стан.

Це зрештою приводить до утворення молекули з лінійною структурою $\text{Cl}-(\text{Hg})_n-\text{Cl}$ і, зокрема, $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$. Її комплекс із молекулою аміаку ($\text{Cl}-(\text{HgNH}_3)_4-\text{Cl}$) повинен поглинати світло у видимій області спектру. Дослідження показують, що при вигині молекули каломелі з'являється смуга у видимій області спектра поглинання.

Вигин молекули оборотно виникає і при взаємодії з молекулами аміаку, унаслідок чого оборотно з'являється і відповідна спектральна смуга. Поява ж комплексу-ланцюжка [105] само по собі є причиною потемніння шару навіть без аміаку.

Теоретичні дослідження шарів, опромінених протягом тривалого часу і витриманих у парах аміаку і води, включали квантово-хімічні розрахунки геометричної конфігурації та енергетичної структури молекул $\text{Cl}(\text{Hg})_n\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}\cdot\text{NH}_3$ і $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Зв'язування атома ртуті з трьома атомами в комплексі $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_n\text{Cl}$ призводить до зламу лінійної молекули $\text{Cl}(\text{Hg})_n\text{Cl}$ з утворенням транс-конфігурації так, що $\angle\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg} = 145^\circ$ для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ і 125° – для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$. В останньому випадку $\angle\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hg} = 97^\circ$, а відштовхування між аміногрупами приводить до закручування молекули (-28° для двох $\text{Hg}-\text{Hg}$ -зв'язків). Подовження комплексу-ланцюжка до $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_6\text{Cl}$ несуттєво змінило величини кутів між зв'язками, які уздовж ланцюжка $\text{Cl}(\text{Hg})_6\text{Cl}$ становлять 130° , 95° і 108° . Кут закручування молекули при цьому становив 33° .

Енергії зв'язків у транс- і цис-комплексах каломелю відрізняються несуттєво ($\Delta E = 0,1122$ еВ), що за відсутності полярного середовища приведе до співвідношення концентрацій цис- і трансформ комплексів, що дорівнює 0,011 при кімнатній температурі. Отже, комплекс в

основному поданий транс-формою в неполярному середовищі (наприклад, у полімерній матриці). Однак дипольний момент транс-форми близький до нуля, у той час як цис-форми досягає 12 D ($1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Взаємодія дипольного моменту комплексу з полярним розчинником може істотно понизити енергетичний стан цис-форми і, як наслідок, приведе до переваги цієї форми. У нашому випадку не використовувалися полярні розчинники, тому в досліджених шарах комплекс поданий трансформою.

Дипольний момент вихідного продукту близький до нуля, у той час як продуктів реакції – 8,4 D. У результаті перебігу зазначеної реакції утворюються молекули NH_2HgCl і NH_4Cl , а також виділяються три атоми ртуті. У продуктах реакції молекули аміаку слабо зв'язані з атомами ртуті (найбільша енергія зв'язку не перевищує 0,34 eV, частота активного N–Hg- коливання $\nu = 382 \text{ см}^{-1}$) і тому швидко ($\sim 10^{-5}$ с) віддаляються. Після цього група з трьох атомів ртуті може об'єднатися з іншими групами атомів ртуті, утворити досить великий кластер. Досягнення в плівці критичної концентрації атомів Hg приводить до утворення мікрокрапель ртуті, на яких відбувається розсіяння світла, що і викликає ефект зображення типу везикулярного [113, 114].

Перенесення атома водню між молекулами аміаку, розміщеними в цис-положенні, легко здійснити за участю лише однієї молекули води (перенесення протона від молекули аміаку до H_2O з подальшим його перенесенням на другу молекулу аміаку). Отже, найбільш імовірним механізмом перебігу реакції є каталізоване молекулою води перенесення протона в цис-комплексі каломелю з аміаком. У свою чергу, цис-комплекс утвориться тільки за наявності полярного розчинника (в умовах експерименту це був порошок каломелю в аміачній воді).

У комплексі $t\text{-Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$, у якому є дві поруч розміщені молекули аміаку, перенесення протона саме між ними і виявило енергетично вигідним у неполярному твердому розчиннику (полімерній матриці). Виявилось, однак, що для перенесення протона в такому комплексі існує великий потенціальний бар'єр (зближення молекул аміаку в коливальному процесі в розрахунках не враховувалися) (рис.6.2).

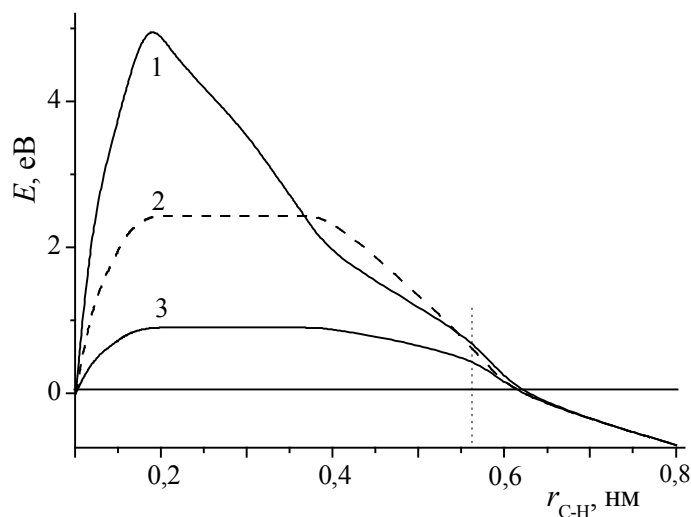


Рисунок 6.2 – Залежність енергії від координати реакції при перенесенні протона (ділянка $r < 0,57$ нм) і катіона NH_4^+ (ділянка $r > 0,57$ нм) з утворенням кінцевих продуктів реакції: за відсутності каталізатора (1), за участю молекули аміаку (2), за участю молекули води (3)

Зниження цього бар'єра можливе за наявності молекули каталізатора. Для перевірки моделі ми провели розрахунок тільки з однією молекулою аміаку або з однією молекулою води.

За відсутності каталізатора величина бар'єра перевищує 5 еВ, за наявності молекули аміаку бар'єр знижується до 2,4 еВ, а молекула води знижує бар'єр до рівня 0,9 еВ. Природно, врахування коливань складових комплексу може привести до деякого зменшення знайдених величин. Отже, реакція можлива тільки за наявності молекули води.

7 БУДОВА ТА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНИХ ЛАНЦЮГІВ, ЩО МІСТЯТЬ СІРКУ

Оскільки ртуть – дуже важливий в екологічному плані елемент, все, що стосується її поведінки в природних мінеральних асоціаціях, становить особливий інтерес, хоча ртутні мінерали менш досліджені в порівнянні, наприклад, із силікатними, і ще не сформульовані загальні кристалохімічні принципи їх будови.

Цей унікальний за своїми фізичними властивостями елемент має і досить незвичайну кристалохімію, що відрізняється в корені від кристалохімії його легших "сусідів-аналогів" по Періодичній системі – Zn і Cd. Тому структурна мінералогія ртутних сполук все більше привертає дослідників [117].

Дані структурного аналізу виявляють характерні особливості координації атомів ртуті в кристалічних структурах:

а) утворення коротких ковалентних зв'язків з одним-двома аніонами, причому часто виникають лінійні атомні фрагменти, усередині яких хімічні зв'язки, роблячи висновки з міжатомних відстаней, міцніші, ніж з навколишніми атомами;

б) прояв нижчих ступенів окиснення з утворенням ковалентних зв'язків із собі подібними у вигляді поліатомних угруповань кластерного типу пар-гантелей $[\text{Hg}_2]^{2+}$ з формальним станом окиснення + 1, трикутників $[\text{Hg}_3]^{4+}$, ланцюжків Hg_n ($n=3,4$) з дробовими станами окиснення;

в) тенденція до полімеризації цих основних будівельних елементів різними способами, внаслідок чого можуть утворюватися складні полііони або молекули, нескінченні ланцюги різного типу – зигзагоподібні або спіральні, різноманітні плоскі або гофровані сітки, шари і каркаси [117].

Сірчиста ртуть відома у двох формах. Перша має структуру типу ZnS, а кристали другої складаються з нескінченних ланцюгів типу $-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$ (з параметрами $d(\text{HgS})=2,36 \text{ \AA}$, $\angle\text{HgSHg}=105^\circ$, $\angle\text{SHgS}=172^\circ$). У природі переважно трапляється стійка нижче 386°C червона форма (мінерал кіновар), а при реакціях в розчинах, як правило, осідає менш стійка чорна форма HgS. Перехід її в червону слабко екзотермічний (1 ккал/моль), але сам по собі з помітною швидкістю проходить лише вище 200°C [118], що пов'язане з наявністю бар'єра великої висоти між зазначеними станами.

Відомо, що за відсутності аніонного дефіциту необхідність ковалентних зв'язків ртуть-ртуть відпадає, і в структурах природних сульфогалогенідів гіпергенного походження, що містять тільки двовалентну ртуть – кордероїту-а $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, гречищевіту $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Cl},\text{Br},\text{I})_2$ і кеншуаїту-г $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ маємо близькі до лінійних угруповання $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ ($\angle\text{SHgS} = 154,7^\circ-178,8^\circ$) [117].

У структурах кордероїту, гречищевіту і двох синтетичних сполук аналогічної стехіометрії, отриманих в результаті спроб синтезувати аналоги мінералів лаврентьєвіту і арзакиту, існують близькі до лінійних угруповання $\text{S}-\text{Hg}-\text{S}$ ($\angle\text{SHgS} = 154,7^\circ-178,8^\circ$), які за рахунок загальних

аніонів зчленовуються один з одним і утворюють замкнуті або розгалужені мотиви.

У структурі кордероїту-а кожен атом сірки є точкою перетину трьох приблизно перпендикулярних нескінченних зигзагоподібних ланцюжків $-S-Hg-S-Hg-$, при цьому зв'язки $S-Hg$ розподілені так, що в структурі не утворюється замкнутих циклів.

Вище наведені структурні дані стосуються кристалічного стану описуваних сполук. Проте у ряді випадків властивості рентгеночутливості цих сполук можна використовувати тільки тоді, коли вони введені в тверді полімерні матриці. У зв'язку з цим важливим є вивчення будови й енергетичної структури ртутьвмісних молекулярних ланцюгів у полімерних розчинах.

У структурній хімії при трактуванні утворення ковалентних зв'язків широко застосовується зручний математичний прийом концепція гібридизації ("змішування") атомних орбіталей. У загальному випадку гібридні атомні орбіталі (АО) нееквівалентні. Конкретний тип гібридизації АО диктується геометрією молекули, а також принципом максимального виграшу енергій при перекритті орбіталей. Згідно з цим принципом найміцніші зв'язки утворюються у напрямі найбільшого перекривання гібридних гібридних АО [119]. Щоб пояснити лінійність зв'язків у атома ртуті, говорять про sp -гібридизацію валентних атомних орбіталей ртуті, при якій одна s -орбіталь і одна p -орбіталь ніби змішуються і вирівнюються за формою і енергією, даючи дві однакові sp -гібридні орбіталі.

У теорії хімічного зв'язку існують два хороші підходи до пояснення і прогнозу геометрії молекул. Вони добре узгоджуються між собою. Перший підхід називається теорією відштовхування валентних електронних пар (ВВЕП). Суть цього підходу дуже проста і зрозуміла: хімічні зв'язки і неподілені електронні пари в молекулах прагнуть розміщуватися якнайдалі між собою [120].

Як модельні розглядаються симетричні молекули типу $Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-Cl$, $Cl-Hg-S-Hg-Cl$, а також несиметрична молекула $-Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-S-Cl$.

Показано, що в симетричних сульфогалогенідах ртуті довжини сірка-ртутних зв'язків і валентні кути $Hg-S-Hg$ у $Cl-Hg-S-Hg-Cl$ і $Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-Cl$ складають відповідно $2,21 \text{ \AA}$ і близький до 115° , $2,21 \text{ \AA}$ і близький до 111° . У несиметричній молекулі $Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-S-Cl$ кути $Hg-S-Hg$ дорівнюють $110,6^\circ$ і 112° [110].

Відмінність у величинах кутів для різних молекул корелює з величинами зарядів на атомах ртуті: при однакових зарядах кут збільшується, а при різних – зменшується (рис.7.1). Крім того, можливий вплив на величину кута "відштовхування" між неспареними електронами.

Річ у тому, що неподілені пари відштовхуються між собою дещо сильніше, ніж від поділених пар, і ніж поділені пари відштовхуються одна від одної [120]. Тому реальний кут $Hg-S-Hg$ становить $\approx 112^\circ$. Для атома сірки характерне утворення зв'язку з участю тільки p -АО (як для молекули SH_2). Величина ж 112° для кута між зв'язками свідчить, що в утворенні зв'язків беруть участь і sp^2 -гібридизовані АО сірки, тобто тип гібридизації проміжний між p і sp^2 (з розрахунків виходить, що s -АО сірки дійсно беруть участь в утворенні зв'язку $S-Hg$). Можлива також участь d -АО сірки в утворенні зв'язку через конфігураційну взаємодію.

Таким чином, топологія зв'язків у досліджуваних молекулах визначається як лінійним характером угруповання $S-Hg-S$, так і трикутним характером угруповання $Hg-S-Hg$ (кут $\sim 112^\circ$).

Для опису рентгеночутливості ртутьвмісних молекулярних ланцюгів у роботі вивчені енергетична структура цих сполук і можливість дисоціації збудженої молекули з відривом атома хлору або фрагмента Hg–Cl. На рис.7.2 і 7.3 зображені потенційні поверхні молекули Cl–Hg–S–Hg–Cl при зміні довжини зв'язків Hg–Cl і S–Hg.

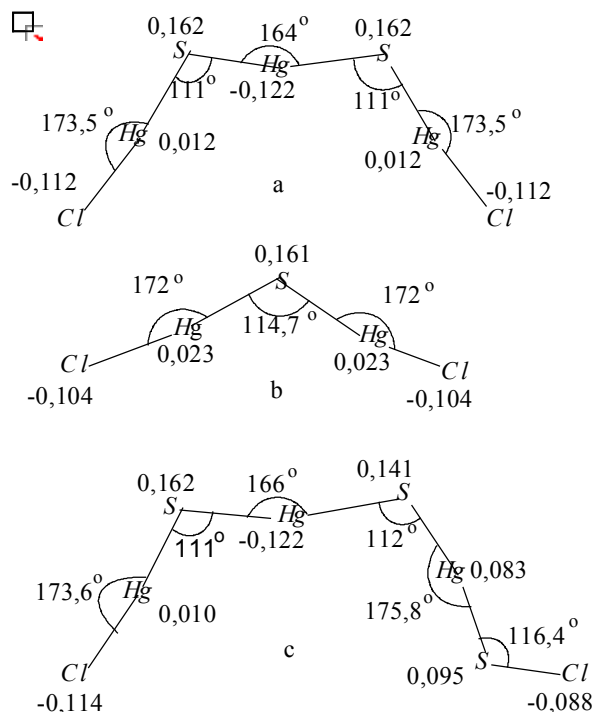


Рисунок 7.1 – Просторова структура молекул ClHgSHgSHgCl (a), ClHgSHgCl (b) і Cl(HgS)₃Cl (c) і величини електричних зарядів на атомах

У першому випадку при дисоціації молекули виділятиметься атом хлору, а в другому – фрагмент Hg–Cl. Як впливає з цих рисунків, потенційна поверхня третього триплетного стану ($S_0 \rightarrow T_3$) з видовженням одного Cl–Hg-зв'язку або S–Hg-зв'язку істотно знижується, перетинаючи всі потенційні поверхні всіх інших збуджених станів, стаючи найнижчою при подовженні зв'язку понад 3,5 Е.

Отже, даний збуджений стан є дисоціативним. При безпосередньому збудженні молекули в цей стан відбудеться її дисоціація. Вивчення природи T_3 -стану показало, що він утворюється унаслідок квантового переходу між верхньою зайнятою π -МО і локалізованою на дисоціюючому зв'язку σ^* -МО.

Якщо ж збудження локалізується на S_1 - або T_1 -станах, тоді дисоціація молекули можлива при перенесенні збудження з цих квазістаціонарних станів на дисоціативний $^3\pi\sigma^*$ -стан (T_3) (предисоціація).

Подовження дисоціюючого зв'язку приводить до спонтанного пониження симетрії молекули (до C_1 -симетрії). При цьому виявляється, що всі триплетні стани матимуть однакову симетрію і між ними виявиться резонансна взаємодія. Наслідком такої взаємодії буде розщеплювання станів у точці їх перетину. Це приведе до того, що з'являться екстремальні точки на потенційних поверхнях в областях їх перетину.

Такі екстремальні точки ми спостерігаємо на рис.7.2 і рис.7.3 при взаємодії між T_3 ($^3\sigma^*$)-станом і нижче розміщеними станами при подовженні дисоціюючого зв'язку. Описана резонансна взаємодія істотно зменшуватиме величину квантового виходу дисоціації збудженої молекули.

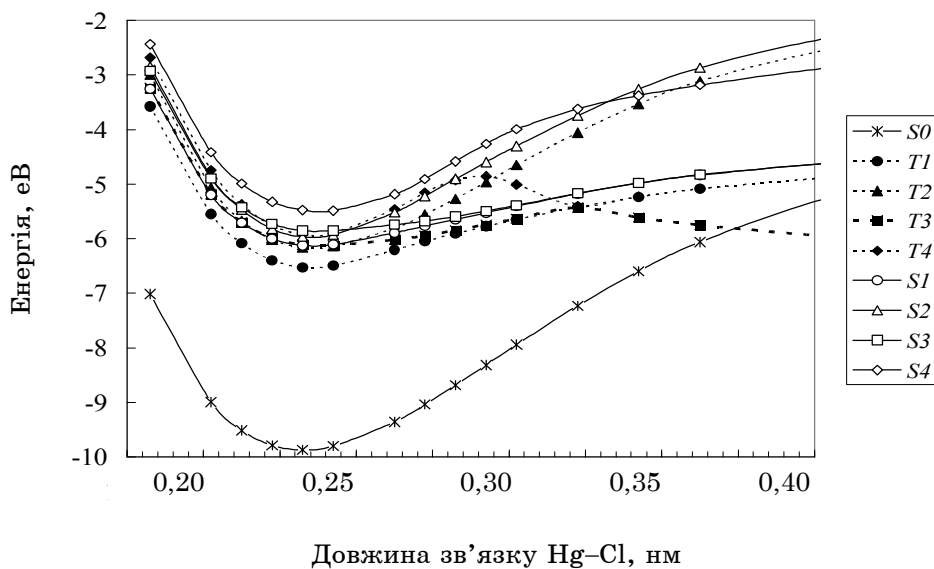


Рисунок 7.2 – Потенційні поверхні молекули $Cl-Hg-S-Hg-Cl$ (зміна довжини зв'язку $Hg-Cl$)

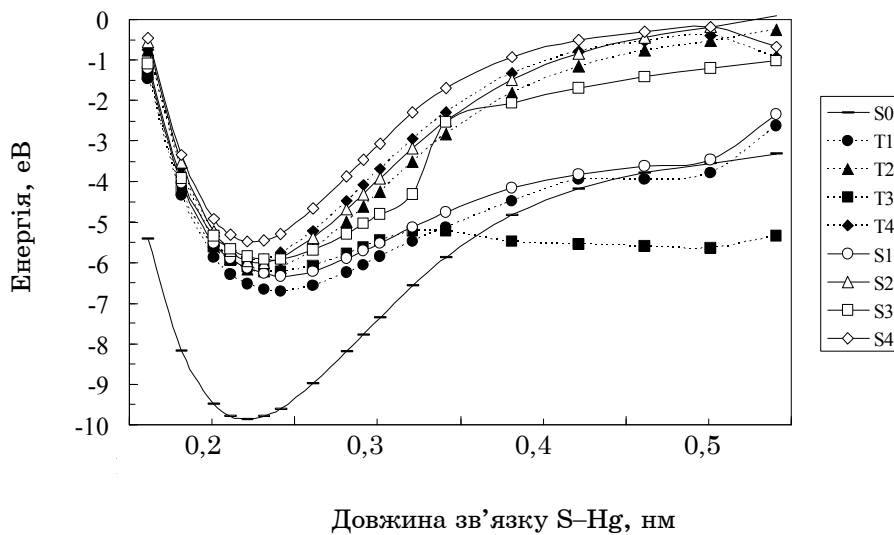


Рисунок 7.3 – Потенційні поверхні молекули $Cl-Hg-S-Hg-Cl$ (зміна довжини зв'язку $S-Hg$)

Під дією випромінювання з енергією $\geq 3,651$ eV молекула переходить з основного стану в збуджений S_1 -стан (а потім унаслідок інтерконверсії в T_1 -стан), після чого досить подолати потенційний бар'єр заввишки близько 1eV, щоб привести до відриву від молекули фрагмента Hg-Cl.

Для відриву тільки атома хлору величина бар'єра становить 0,93eV. Проте, необхідно зазначити, що при кімнатній температурі подолання бар'єра такої величини виявляється малоімовірним. Тому конкуруючі процеси випромінювальної і безвипромінювальної деградації енергії збудження заглушають процес дисоціації молекули з S_1 - або T_1 -стану.

Фрагменти молекули, що утворилися при дисоціації, можуть рекомбінувати з утворенням нових молекул. У разі дисоціації Cl-Hg-S-Hg-Cl слід чекати появи молекулярних структур: Cl-Hg-S-Hg, Cl-Hg-S, Hg-Cl і Cl. Рекомбінація цих нестабільних продуктів може привести до утворення нових структур:

Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-Cl, Cl-Hg-Cl, Cl-Hg-Hg-Cl, Cl-Hg-S-Cl,
Cl-Hg-S-S-Hg-Cl, Cl-Hg-S-Hg-Hg-S-Hg-Cl, Cl-Hg-S-Hg-Hg-Cl.

Перші три сполуки відомі, а можливість утворення інших потрібно доводити.

Енергії зв'язування в молекулярних фрагментах Cl-Hg-S і Hg-S-Hg-Cl, що утворилися, дорівнюють відповідно -103,74 і -145,53 ккал/моль (у початковій молекулі Cl-Hg-S-Hg-Cl енергія зв'язку становить -227,52 ккал/моль). Розрахунки показують, що молекула Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-Cl, що утворюється з цих фрагментів, має вже в основному стані енергією зв'язування -346,91 ккал/моль. Тобто енергетично вигідне подовження молекулярного ланцюжка.

При відриві атома хлору спостерігається зсув у спектрі поглинання; причому із збільшенням n у формулах Cl-(Hg-S) $_n$ -Cl і Cl-(Hg-S) $_n$ -Hg-Cl величина зсуву збільшується. При $n=3$ ця величина максимальна (край спектра поглинання зміщується від 282 нм до 352,8 нм), що може бути наслідком того, що верхні зайняті МО цих сполук не містять внеску АО ртуті, унаслідок чого між АО сірки здійснюється дуже слабке перекриття.

Як впливає з переліку продуктів, що утворюються при радіолізі ртутьмісних молекулярних ланцюгів, можливе утворення молекул типу Cl-(Hg) $_n$ -Cl (сулема, каломель та ін.). Проходження радіаційно-хімічних процесів за участю молекули каломелі повинне привести до утворення активної частинки Cl-Hg-Hg і продуктів рекомбінації активних частинок Cl-(Hg) $_n$ -Cl. Такі молекули мають лінійну структуру, що характерно для випадку sp -гібридизації атомних орбіталей ртуті і хлору, створюючих σ -зв'язки.

Розрахунок показує, що спектри поглинання молекул охоплюють ультрафіолетову область і частину видимої області спектра до 430 нм. Від довгої молекули Cl-Hg $_n$ -Cl з $n \geq 4$ можна чекати появи смуг поглинання у видимій області спектра [105]. Утворення сполук цього ряду приводить до появи інтенсивних смуг у спектрі поглинання: для Cl-Hg $_2$ -Cl смуги з максимумом при 342,06 нм, Cl-Hg $_3$ -Cl - 371,92 і Cl-Hg $_4$ -Cl - 434,57 нм.

ВИСНОВКИ

У результаті експериментальних і теоретичних досліджень радіаційних процесів, що ходять під дією високоенергетичного випромінювання (іонізуючих рентгенівського та УФ-випромінювання), у тому числі процесів релаксації молекул з високозбуджених станів у різних об'єктах (полікристалічних шарах поліаценів, полімерних розчинах поліаценів, барвників, діазосполук і солей важких металів) з

використанням спектроскопічних і квантово-хімічних методів:

обґрунтовується висновок про те, що у фотопроцесах активну участь беруть високозбуджені молекулярні стани (ВЗМС), незважаючи на те, що процеси релаксації збудження є переважно нерівноважними. Релаксація молекул може відбуватися не тільки через переходи в S_1 - і T_1 -стани, але і такими каналами, як фотогенерація нерівноважних носіїв заряду (перенесення електрона між молекулою і матрицею) і дисоціація з ВЗМС. При цьому ВЗМС досягається не тільки шляхом прямого збудження, але і в результаті двоквантових і радіаційних процесів;

зокрема, у полікристалічних шарах і твердих розчинах поліаценів один з двох каналів дисоціації пероксиду, а саме фотохімічний з утворенням антрахінону, функціонує за участю вищого триплетного стану, останній процес сенсibiliзується антраценом; розрахунковим шляхом показано, що при релаксації збудження молекули ТОТ з високозбудженого стану можливе проходження конкуруючих процесів: релаксація в S_1 -стан, перенесення електрона на матрицю і захоплення електрона;

у полімерних розчинах барвників показано, що процес релаксації з високозбуджених станів відбувається за участю електронних станів молекули, які лежать між S_n - та S_1 (T_1)-станами, причому на окремих ділянках релаксація збудження представлена рівноважним процесом, а на інших – нерівноважним; оскільки між S_n - та S_1 -станами можуть бути наявні стани з перенесенням електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан, характерний для даної молекули, короточасна локалізація збудження на цих високозбуджених станах спричинює дисоціацію молекули чи фотопровідність зразка; збудження молекули в дисоціативний стан можливе як в одноквантовому, так і двоквантовому процесі;

у полімерних розчинах молекул зі зв'язком типу Хе–О між фрагментами показано, що спектр поглинання формується інтенсивними σ^* -квантовими переходами, а також слабким σ^* - переходом у дисоціативний стан; перенесення електрона на катіон діазонію та фенілазиди створює необхідні умови для дисоціації молекули з нерівноважного стану, однак це забезпечує можливість сенсibiliзації до видимої області спектра барвниками лише солей діазонію; сенсibiliзація фотолізу азиду можлива лише до високоенергетичного випромінювання; рентгеночутливість діазоматеріалів обумовлена дією перенесення електрона з аніона і з матриці на катіон діазонію, а також негативним фактором – неактивним поглинанням рентгенівського випромінювання катіоном діазонію;

у полімерних шарах, що містять $MeCl_2$ ($Me = Zn, Cd, Hg$):

1) радіаційно-хімічним процесом є дисоціація молекули з верхнього триплетного $T(\sigma\sigma^*)$ -стану, який можна одержати шляхом прямого електронного збудження або предисоціації з нижнього триплетного $T(\pi\sigma^*)$ - або $T(n\sigma^*)$ - стану;

2) процес дисоціації аніона, отриманого шляхом захоплення молекулою електрона, можливий тільки з нерівноважного стану;

3) рекомбінація продуктів дисоціації молекул приводить до утворення молекули $Cl-Me-Me-Cl$, а при подальшому опроміненні зразка – до утворення більш довгих молекул.

Принципово можна говорити про селективне фотозбудження якогось одного молекулярного зв'язку. Якщо забезпечити хімічну реакцію з такою молекулою до релаксації збудження по багатьох молекулярних зв'язках, то можна сподіватися управляти фотохімічною реакцією в селективному напрямі. Таку селективність можна умовно назвати «внутрішньомолекулярною». Вона може бути реалізована тільки в хімічній реакції з акцептором, чутливим не тільки до енергії, але і до

типу молекулярного збудження. Ця можливість селективної лазерної фотохімії експериментально ще мало вивчена [34].

Створена останніми роками експериментальна техніка, що дозволяє селективно отримувати і досліджувати високозбуджені атоми в заданих станах, дала принципово нову інформацію про високозбуджені атоми і молекули. Це не тільки розширило коло наукових досліджень, але і відкрило несподівані прикладні напрями з використанням високозбуджених атомів і молекул. Не всі можливості в цьому плані використані, і немає сумніву, що подальші дослідження високозбуджених атомів і молекул дозволять створити тонкі і точні прилади з принципово новими характеристиками [35].

Залишається невирішеним питання про квантову ефективність процесу дисоціації, оскільки існують так звані "безуспішні" хімічні реакції [115].

Можна говорити про практичну цінність нової інформації в нанофізиці, нанохімії і нанотехнології, оскільки ці напрями досліджень вимагають вивчення хімічних зв'язків у молекулах, знання процесів за участю окремих молекул, кластерів і кристалітів, поведіння молекул у різних середовищах і під впливом випромінювань різного спектрального складу і різної інтенсивності, а також процесів утворення шарів залежно від умов приготування.

SUMMARY

ROLE OF THE HIGH-EXCITED STATES IN THE PHOTOCHEMICAL PROCESSES IN MOLECULAR SYSTEMS

Yu.M.Lopatkin

Sumy State University, 2, Rimskiy-Korsakov str., Sumy, 40007

e-mail: yu.lopatkin@meta.ua

The review is devoted to the consideration of participation of the high-excited molecular states in the physical and radiation-chemical processes in the molecular environments of the different type, of the relaxation process features and of the sensitization mechanisms of the molecule photo-transformation.

Keywords: high-excited molecular states, relaxation processes, photo-dissociation, photo-transfer of electron.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
2. Верцимаха Я.И., Курик М.В., Лопаткин Ю.М., Цикора Л.И. Фотопроводимость кристаллов пентацена / ФТТ. - 1973. - Т.15, Вып.3. -С. 955-957.
3. Silinsh E.A., Belkind A.I., Balode D.R. et.al. Photoelectrical properties, energy level spectra and photogeneration mechanisms of pentacene / Phys. Stat. Sol. Ser.A. - 1974. – V.25. - P.339-347.
4. Смирнов В.А., Бричкин С.Б., Алфимов М.В., Тылтина Л.И., Авраменко Л.Ф. Фотолиз азидов. Фотодиссоциация пара-азидомалахитового зеленого // Химия высоких энергий. – 1979. – Т.13, №2. – С. 156-160.
5. Турро Н. Молекулярная фотохимия. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
6. Тихонов Е.А., Пржонская О.В., Шпак М.Т. Поглощение и флуоресценция при переходах из высоковозбужденных электронных состояний полиметиновых красителей // Квантовая электроника. – 1987. – Вып.10. – С. 92-108.
7. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения /В.Л.Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. – Л.:Наука, 1977. – 312 с.
8. Кабакчи С.А., Булгакова Г. П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле: Учебное руководство.– М.: Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. [Электронный ресурс] //Режим доступа: <http://mch1.chem.msu.su/rus/teaching/kabakchi/welcome.html> (10.07.06).
9. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния.– М.: Мир, 1972.–448 с.
10. Гусев М.В., Минеева Л.А. Фотосинтез. Типы жизни, основанные на фотофосфорилировании [Электронный ресурс] // Кафедра клеточной физиологии и иммунологии биологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, 2000-2001. Режим доступа: <http://evolution.powernet.ru/library/micro/14.html> (09.07.06)
11. Скаковский Е.Д., Широкий О.В., Мурашко В.Л. и др. Фотолиз ацетона в циклогексане-

- d12 / [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.ximicat.com> (09.07.06)
12. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. Фотохимия диарилэтиленов [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.icp.ac.ru/structure/departments/pho/labs/supramol/publications/Phdae.pdf> (09.07.06)
 13. Земский В. И., Колесников Ю. Л., Пешковский И. К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях / Под ред. В.Н.Васильева // Серия монографий учёных Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. – Вып.11. – С.-Пб.: ИВА. – 176 с.
 14. Залеская Г.А., Яковлев Д.Л., Самбор Е.Г. Влияние колебательного возбуждения триплетных молекул антрахинона на фотохимические процессы в газовых смесях с аминами // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т.69, №4. – С. 455–462.
 15. Radzig V.A., Bagratashvili V.N., Tsygina S.I. et al. Photoinduced reactions of oxygen-deficient centers with molecular hydrogen in silica glasses // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99, № 17. – P. 6640–6647.
 16. Губинов А.В. Фотолиз 4,4'-диазидостильбена в различных средах. Секция органической химии [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://geg.chem.usu.ru/win/conf/tesis99/organ/organ_thesis99.htm (09.07.06).
 17. Дубов Д. Ю. Термическая активация замедленной флуоресценции в сложных молекулах [Электронный ресурс] // Режим доступа: [http://www.phys.nsu.ru/atom/text/Labwork\(atom\)3-1.pdf](http://www.phys.nsu.ru/atom/text/Labwork(atom)3-1.pdf) (10.07.06).
 18. Скворцов В.В. К вопросу о механизмах биологического действия лазерного излучения [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.diabet.ru/articles/Sent/Lazer%20com.pdf> (12.07.06).
 19. Козенков В.М., Барачевский В.А., Гапоненко И.Е. Необратимые органические светочувствительные среды для голографии [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://bsfp.media-security.ru/school7/24.htm> (10 июля 2006).
 20. Владимиров Ю. А. Инактивация ферментов ультрафиолетовым облучением [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/1165.html> (10.07.06)
 21. Брянцева Н.Г., Соколова И.В., Тышкылова А.В. Фотохимические и фотофизические свойства фурукумаринов [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://xxt2006.chtd.tpu.ru/uploads/pdf/122_37.pdf (10.07.06)
 22. Басов Н. Г., Беленое Э. М., Исаков В. А. и др. Новые методы разделения изотопов // УФН. – 1977. – Т. 121, Вып. 3. – С. 427–455.
 23. Yeung E.S., Moore C.B. Isotopic separation by photopredissociation // Applied Physics Letters. – 1972. – Vol. 21, Iss.3. – P.109–110.
 24. Letokhov V.S. On selective laser photochemical reactions by means of photopredissociation of molecules // Chem. Phys. Let. – 1972. – V.15, Iss.2. – P.221–222.
 25. Назаров В.Б. Исследование триплетных состояний ароматических молекул в молекулярно-организованных системах при комнатной температуре [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://old.photonics.ru/nazarov/intro/nazintro.htm> (12.07.06).
 26. Холмогоров В.Е. Работы теренинской школы в области фотобиофизики [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.niif.spbu.ru/departments/chem-ph/Museum/spbuter.htm>; <http://www.spbumag.nw.ru/2001/17/12.html> (11.07.06).
 27. Фотохимия. Молекулы – «трансформаторы» энергии фотонов [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.niif.spbu.ru/departments/chem-ph/photoche.htm> (11.07.06).
 28. Neupel M., Gregor I., Becker S., Thiel E. Photophysical and Photochemical Properties of Electronically Excited Fluorescent Dyes: A New Type of Time-resolved Laser-scanning Spectroscopy // Inter. J. of Photoenergy. - 1999. - V.1. - P. 165-171.
 29. Теренецька І.П. Спектроскопія та лазерна фотохімія провітаміну D: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.05 / Ін-т фізики НАНУ. – К., 2006. – 40с.
 30. Stolow A., Braggand A.E., Neumark D.M. Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy // Chem.Rev. – 2004. – V. 104. – P.1719-1757.
 31. Polivka T., Sundström V. Ultrafast Dynamics of Carotenoid Excited States – From Solution to Natural and Artificial Systems // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P.2021-2071.
 32. Dermota T.E., Zhong Q., Castleman A.W. Ultrafast Dynamics in Cluster Systems // Chem. Rev. – 2004. – V.104. – P.1861-1886.
 33. Syage J.A. Ultrafast Measurements of Chemistry in Clusters: Excited-State Proton Transfer // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 5772-5786.
 34. Летохов В. С. Селективное действие лазерного излучения на вещество // УФН. – 1978. – Т.125, Вып. 1. – С.57-96.
 35. Смирнов В. М. Высоковозбужденные состояния атомов // УФН. – 1980. – Т. 131, Вып. 4. - С. 577-616.
 36. Sakurai T., Hayakawa S. Optical properties of tetracene evaporated films // Japanese J. Appl. Phys. – 1974. – Vol.13, № 11. – P. 1733–1740.
 37. Riemer W., Hardy T.V. The structure of vacuum deposited thin films of tetracene // Phys.

- Status Solidi (a). – 1972. – Vol. 14, № 2. – P. 473–482.
38. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М. Кинетика фотоокисления антрацена в поликристаллических слоях // XIII Національна школа-семинар з міжнародною участю "Спектроскопія молекул та кристалів" (20-26 квітня 1997р.). – Суми, 1997. – С.100.
 39. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М. О механизме тушения экситонной люминесценции антрацена и тетрацена фотооксидами // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т. 52, № 5. – С. 758–763.
 40. Drews W., Schmidt R., Brauer H.-D. Photolysis of the endoperoxide of 9,10-diphenylanthracene // Chem. Phys. Letters. – 1980. – Vol. 70, № 1. – P. 84–88.
 41. Rigandy J., Baranne-Lafont J., Defoin A., Cuong Nguen Kim. Transformations thermiques des photooxydes meso des acenes—II : Cas du photooxyde d'anthracene // Tetrahedron. – 1978. – Vol. 34, № 1. – P. 73–82.
 42. Prochorow J., Deperasinska I., Sobolewska A. Nonradiative decay of excited charge-transfer states of a molecular complex // J. of Luminescence. – 1979. – V. 18–19, № 1. – P. 105–110.
 43. Лопаткін Ю.М. Фізичні та радіаційно-хімічні процеси в реєструючих середовищах: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук / Суми: СумДУ, 2008. – 34 с.
 44. Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M. Physical processes of image forming in luminescent materials on the basis of anthracene // Ukrainian J. Phys. – 2004. – V.49, №12A. – P.A10-A13.
 45. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Кінетика дисоціації фотооксиду антрацену в поліетилені // ФХТТ. – 2004. – Т.5, №2. – С.225-228.
 46. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М. Эффект клетки в процессах фотоокисления антрацена в полиэтилене // Журнал прикладной спектроскопии. – 1993. – Т. 58, № 5-6. – С. 500–503.
 47. Верцимаха Я.И., Лопаткин Ю.М. Влияние фотооблучения на фотоэлектрические свойства пленок тетрацена // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. – 1984. – № 15. – С. 49–54.
 48. Акимов И. А., Мешков А. М. Определение знака носителей фототока конденсаторным методом // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 162, № 2. – С. 306–309.
 49. Александров В. В. Фотоэмиссионные исследования зарядового состояния поверхности ароматических молекулярных кристаллов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Рига: ФЭИ, 1976. – 24 с.
 50. Верцимаха Я.И., Кондратенко П.А., Курик М.В., Лопаткин Ю.М. Влияние фотооблучения на оптические свойства пленок тетрацена // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. – 1981. – Вып. 12. – С. 93–98.
 51. Кондратенко П.А., Максимюк В.А., Танцюра Л.Я. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // Химическая физика. – 1983. – № 7. – С.955-962.
 52. Бондар М.В., Пржонская О.В., Резниченко А.В., Тихонов Е.А. Фотостойкость лазерных красителей в полиуретане при возбуждении светом различной интенсивности // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 12, Вып.6. – С. 1351-1355.
 53. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, №3. – С. 474-480.
 54. Антропова И.Г., Фенин А.А., Ревина А.А. Радиационно-химические превращения кумаринов в органических растворителях // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 90-94
 55. Кричевский Г.Е., Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. – М.:Химия, 1986. – 248 с.
 56. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.М. Процеси релаксації в високоезбуджених молекулах резазурина // ФХТТ. – 2007. – Т. 8, №1. – С. 100-108.
 57. Громов С.П., Алфимов М.В. Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стирильных красителей // Изв. АН, Сер. Хим. – 1997. – Т. 4. – С. 641-665.
 58. Theil W., Voityuk A. Extension of the MNDO Formalism to d Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results // Theor. Chim. Acta. – 1992. – V. 81. – P. 391-404.
 59. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. The development and use of quantum-mechanical molecular models. 76. AM1 a new general-purpose quantum-mechanical molecular model // J. of American Chem. Society. – 1985. – V.107, №13. – P. 3902-3909.
 60. Кондратенко П.А., Лопаткин С.Ю., Лопаткин Ю.М., Сакун Т.Н. Фотоэлектрические свойства полимерных слоёв с красителями // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 1. – С. 145-153.
 61. Кондратенко П.О. Фотохімічна дія світла: Навчальний посібник. – К.: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2005. – 402 с.
 62. Burne H.J., Maser W.K., Kaiser M., Akselrod L., Anders J., Ruhle W.W., Zhou X.-Q., Thomsen C., Werner A.T., Mittelbach A., Roth S. Photophysical and photochemical processes in fullerenes under high-intensity illumination // J. Mater. Processing Technology. – 1995. – V. 54,

- № 1. - P. 149-158.
63. Kryukov P.G., Letokhov V.S., Matveets Yu.A., Nikogosyan D.N., Sharkov A.V. Selective two-stage excitation of an electronic state of organic molecules in aqueous solution by picosecond light pulse // *Sov. J. Quantum Electron.* - 1978. - V.8, Issue 11. - P.1405-1407.
 64. Тальрозе В.Л., Алфимов М.В., Разумов В.Ф., Смирнов В.А. Принцип записи трехмерных изображений в трехмерных светочувствительных средах (Реалография) // *Успехи научной фотографии.* - 1978. - Т.19. - С. 269-272.
 65. Naomi Ibuta, Kobayakawa Satoshi, Doi Kentaro, Nakamura Koichi, Tachibana Akitomo, Mori Yuhei, *Quantum Chemical Study on Two-Step Excitation in Diacetyl Molecule and Its Substituents* // *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu.* - 2004. - V.84, №1. - P. 535-541. - Jap.
 66. Гришина А.Д. Фотообесцвечивание красителя метиленового голубого в полимерных плёнках // *Способы записи информации на бесцветных носителях.* - 1977. - Вып.8.- С. 56-62.
 67. Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M. Two-quantum processes in the solid solutions of dyes // *International conference "Modern Problems of Condensed Matter Optics" devoted to Centenary of birthday of Honoured famous Scientist, academician NASU A.F.Pryhot'ko.* - April 26-28, Kyiv, Ukraine. - K.:Naukoviy svit, 2006. - MPCMO conference abstracts. - P.34-35.
 68. Theil W., Voityuk A. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Halogens // *International J. of Quantum Chemistry.* - 1992. - Vol.44. - P. 807-829.
 69. Aplincourt P., Henon E., Bohr F., Ruiz-Lopez M. F. Theoretical study of photochemical processes involving singlet excited states of formaldehyde carbonyl oxide in the atmosphere // *Chem. Phys.* - 2002. - V.285, Iss. 2-3. - P. 221-231.
 70. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.Н. Спектроскопічні властивості резазурину в рідких і твердих розчинах // *ФХТТ.* - 2006. - Т.7, № 4. - С. 695-700.
 71. Lischka H., Aquino A.J.A., Barbatti M., Solimannejad M. *High-Level Quantum Chemical Methods for the Study of Photochemical Processes* // *Computational Science and Its Applications - ICCSA 2005.* - Volume 3480/2005. - Springer Berlin / Heidelberg. - P. 1004-1011.
 72. Кондратенко П.О. Енергетична структура та фотохімічні властивості молекул зі зв'язком типу Хе-О // *Наукові записки НПУ ім. М.П.Драгоманова. Сер. Фіз.-мат. наук.* - 2001. - С. 65-73.
 73. Kondratenko P.O., Lopatkin Yu.M., Kondratenko N.P. Molecules with bond such as Xe-O between fragments and their application // *Mater. Science.* - 2002. - Vol.20, №4. - P.93-99.
 74. Onsager L. Initial recombination of ions // *Phys. Rev.* - 1938. - Vol.54. - P.554-557.
 75. Силиньш Э.А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. - Рига: Зинатне, 1978. - 344 с.
 76. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М. Влияние взаимодействия катиона диазония с растворителем на его спектральные свойства // *Журнал прикладной спектроскопии.* - 2007. - Т. 74, № 4. - С. 427-432.
 77. Been H., Weller A.. Characteristics of molecular complexes in the excited states // *Acta Physica Polonica.* - 1968. - Vol. 34, № 4(10). - P. 593-602.
 78. Бахшиев Н.Г. Универсальные межмолекулярные взаимодействия и их влияние на положение электронных спектров молекул двухкомпонентных растворах // *Оптика и спектроскопия.* - 1965. - Т. 19, Вып. 3. - С. 345-353.
 79. Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М. Компьютерный анализ спектров поглощения органических слоев // *I Українська науково-методична конференція "Комп'ютерні програми навчального призначення з хімії. 19-21 квітня 1995 р."*. - Донецьк, ДонДУ, 1995. - С. 64.
 80. Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М. Математический анализ оптических спектров // *Научно-техническая конференция "Техника и физика электронных систем и устройств". 18-20 мая 1995 г. Часть III.* - Сумы. - С. 264.
 81. Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М. Применение некорректных методов для анализа оптических спектров // *Научно-техническая конференция преподавателей, аспирантов и студентов механико-математического факультета (15-30 квітня).* - Сумы, СумДУ, 2003. - С.122-124.
 82. Решетов О.Ю., Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М. Моделирование аппаратного спектра в DELPHI-средовищі // *II міжвузівська науково-технічна конференція викладачів, співробітників і студентів "Інформатика, математика, механіка" (програма і тези доповідей).* - Сумы, 2007. - С. 219-221.
 83. Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Kondratenko N.P. Molecules with a Xe-O type interfragmentary bond. Diazonium salts and azides // *Functional Materials.* - 2002. - V.9, № 4. - P.713-720.
 84. Жарков И.П., Кондратенко П.А., Шрубович Е.В. Об энергетической структуре и механизме фотодиссоциации катиона диазония // *Журнал прикладной спектроскопии.* - 1984. - Т.41, №5. - С. 803 809.
 85. Казидина Л. А. О строении диазониевых солей и диазокатиона // *Проблемы органической химии.* - М.:Изд-во МГУ, 1970. - С. 86-101.

86. Barraclough R., Yones F., Pattersen D., Tetlow A. The photochemical decomposition of aryldiazonium salts. I. Stability and Quantum yields // *J. of the Society of Dyers and Colourists.* – 1972. – V. 88, № 1. – P. 22–25.
87. Жарков И. П., Кондратенко П. А. Исследование спектров поглощения солей диазония // *Оптика и спектроскопия.* – 1979. – Т. 47, Вып. 5. – С. 877–880.
88. Жарков И.П., Кондратенко П.А., Курик М.В. Оптические свойства и фотодиссоциация солей диазония // *УФЖ.* – 1980. – Т.25, № 8. – С. 1263–1268.
89. Кампар В.Э., Кокарс В.Р., Нейланд О.Я. и др. Комплексы с переносом заряда катионов арилдиазония // *Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии.* – 1977. – Т. 22, № 4. – С. 302–304.
90. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.* – New York-London- Sydney-Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 1973. – 563 p.
91. Жарков И.П., Кондратенко П.А. Определение квантового выхода сенсibilизированной красителями фотодиссоциации солей диазония // *Теор. и эксперимент. химия.* – 1979. – Т. 15, № 6. – С.723–726.
92. Олейник А.В., Будруев А.В., Карякина Л.Н. Фотолиз ароматических азидов в твердом состоянии и растворах [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.muctr.edu.ru/niokr/conf2003/0202003.doc> (09.07.06)
93. Кондратенко П.А., Кондратенко С.В. Сенсibilизация фотолиза солей диазония в полимерных слоях // *Фунд. основы оптической памяти и среды.* – 1983. – Вып.14. – С. 62-68.
94. Лопаткин Ю. М., Скоробогатько А. Ф., Кондратенко П. А. Диазосоли как среды для регистрации рентгеновского излучения // *Тез. докл. 11-й Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок.* – Ивано-Франковск: Б. и., 1984. – С. 356.
95. Городецкий Ю.Н., Лопаткин Ю.М., Скоробогатько А.Ф., Кондратенко П.А. Чувствительность диазотипных материалов к рентгеновскому излучению // *Фунд. основы оптической памяти и среды.* – 1986. – Вып. 17. – С.95–98.
96. Махлис Ф.А. *Радиационная физика и химия полимеров.* – М.: Атомиздат, 1972. – С. 273.
97. Рэнби Б., Рабек Я. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров.* – М.: Мир, 1976. – 675 с.
98. Дистлер Г. И. Химические твёрдотельные реакции как матричный процесс, запрограммированный в реальной структуре кристаллов // *Тез. докл. 8-го Всесоюз. совещ. по кинетике и механике хим. реакций в твердом теле.* – Черногловка: Б. и., 1982. – С. 5–7.
99. *Радиационная химия полимеров (АН СССР)* / Под ред. В.А.Карпова. – М.: Наука, 1966. – С. 188–190.
100. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Неселевская О.В. Радиационно-физические процессы в средах для регистрации информации и оценка уровня качества сред // *Тез. докл. I Всесоюз. школа по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок.* – Ивано-Франковск, 1986. –Ч.2. – С. 160.
101. Джос І.Ю., Лопаткін Ю.М. Пострадіаційні ефекти в полімерних шарах // *Наукові праці. Серія Фізика твердого тіла.* – Суми: СДПІ, 1993. – С. 70–75.
102. *Таблицы физических величин: Справочник.* / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008с.
103. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы тонизации и средство к электрону* / Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев и др.; Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.:Наука, 1974. – 351 с.
104. Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Шовкопляс О.А. Энергетическая структура молекулы HgCl₂ // *Вісник Сумського державного університету.* – 1997.- № 2(8). – С. 43–48.
105. Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А. Радиационные эффекты в молекулярных системах // *Ядерная и радиационная безопасность.* – 2000. – № 4. – С. 82–86.
106. Пинчук В.М., Цыбулев П.Н., Пархоменко В.Д. Квантовая химия межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий при сольватации и адсорбции. – К.: Наукова думка, 1994. – 392 с.
107. Theil W., Voityuk A. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Second-Row Elements and for the Zinc Group // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, № 2. – P. 616–626.
108. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Енергетична структура та радіаційна чутливість хлоридів ртуті кадмію та цинку // *Наукові записки НПУ ім. М.П.Драгоманова. Серія Фізико-математичні науки.* – 2002. – № 3. – С.24–35.
109. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Утворення молекулярних ланцюгів за участю атомів підгрупи цинку та їхні спектроскопічні характеристики // *Наукові записки НПУ ім. М.П.Драгоманова. Серія Фізико-математичні науки.* – 2003. – № 4. – С. 31-39.
110. Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Шовкопляс О.А. Строение и энергетическая

- структура ртутьсодержащих молекулярных цепей // Вісник Сумського держ. університету. Серія Фізика, математика, механіка. – 2002. – № 13 (46). – С.69–74.
111. Kondratenko P.O., Lopatkin Yu.M., Shovkopliias O.A. Physical and radiochemical properties of a molecule HgCl_2 // 4-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-4). – Lviv, 2002.
 112. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Вплив d-орбіталей на енергетичну структуру і радіаційно-хімічні властивості молекули HgCl_2 // ФХТТ. – 2002. – Т.3, № 1. – С. 40–48.
 113. Нагорный В.И., Чибисова Н.П. Везикулярный фотографический процесс // Успехи научной фотографии. – 1978. – С. 32–43.
 114. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Шовкопляс О.А. Фізичні і радіаційно-хімічні ефекти в молекулярних системах на основі HgCl_2 // ФХТТ. – 2003. – Т.4, №2. – С.312–316.
 115. Sinicropi A., Nau W.M., Olivucci M. Excited state quenching via "unsuccessful" chemical reactions // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2002. - V.1. -P.537– 546.
 116. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
 117. Магарилл С. А., Первухина Н. В., Пальчик Н. А., Борисов С. В. Кристаллохимия редких ртутных минералов [Электронный ресурс] // ИНХ СО РАН, ОИГГиМ СО РАН, Новосибирск. Режим доступа: http://intra.rfbr.ru/pub/vestnik/V4_00/2_2.htm (08. дек. 2000.)
 118. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 3-х т. – М.:Химия, 1967. – Т.2. – 400 с.
 119. Локализация и гибридизация орбиталей [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.mucltr.edu.ru/~quant/quant/method/lectures/chembond/cb_10.htm (10.01.2000).
 120. Пространственная форма молекул [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://hemi.wallst.ru/text136.htm> (16.02.2002).
 121. Jenney J. A. Holographic Recording with Photopolymers // J. Opt. Soc. Am. – 1970. – Vol. 60, Issue 9. – P. 1155-1161.

Лопаткін Ю.М., доктор фіз.-мат. наук,
професор

Надійшла до редакції 28 листопада 2008 р.