

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І.І.Мечникова

ЛОПАТКІН ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 539.19: 535.338.43: 537.312.54+535.21

**ФІЗИЧНІ ТА РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ
В РЕЄСТРУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

01.04.17 – хімічна фізика, фізика горіння та вибуху

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Одеса - 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант – доктор фізико-математичних наук, професор
Кондратенко Петро Олексійович,
Національний авіаційний університет, м. Київ,
завідувач кафедри теоретичної фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Рожицький Микола Миколайович,
Харківський національний університет
радіоелектроніки, професор кафедри
біомедичних електронних пристроїв та систем;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Смірнова Тетяна Миколаївна,
Інститут фізики НАН України,
провідний науковий співробітник відділу
квантової та когерентної оптики;

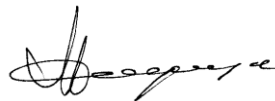
доктор фізико-математичних наук, професор
Тюрін Олександр Валентинович,
НДІ фізики Одеського національного
університету імені І.І.Мечникова, директор.

Захист відбудеться ” 28 ” лютого 2008 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.051.01 в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова за адресою:
65082, м. Одеса, вул. Дворянська, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Одеського національного університету імені І.І.Мечникова за адресою:
65082, м. Одеса, вул. Преображенська, 24

Автореферат розісланий “ ___ ” січня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О.П.Федчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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 протікають у розчинах органічних молекул, беруть участь лише збуджені в S_1 - чи T_1 -стан молекули.

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.

Проте з'явилися експериментальні дані, які показують, що процеси релаксації збудження не заважають протіканню 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 азулену та поліметинових барвників, описана в роботах Турро Н. та Тихонова Е.А. з співавторами, 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 при дослідженні спектральної чутливості процесів фотодисоціації азидів барвників Смірновим В.А., Брічкиним С.Б., Алфімовим М.В. та ін. 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.

Таким чином, ці експерименти, взаємодоповнюючи один одного, показують, що серед нерівноважних процесів релаксації високозбуджених станів можуть з'являтися процеси, які включають перебування молекули в 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 з співавторами.

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).

Підтвердженням можливості існування рівноважних процесів релаксації є експериментальне спостереження фотохімічної активності азидів барвників (Смірнов В.А. та ін.). Це змушує прискіпливіше подивитися на закони фотохімії та позначити проблему високозбуджених станів молекул і молекулярних систем.

Для вирішення цієї проблеми вибрані молекулярні сполуки різних класів, а збудження здійснювалося 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, що й обумовлює мету й задачі даного дослідження.

Мета й задачі дослідження.

Мета роботи – визначення участі високозбуджених молекулярних станів у фізичних і радіаційно-хімічних процесах у молекулярних середовищах різноманітного типу, особливостей релаксаційних процесів і механізмів сенсibiliзації фотоперетворення молекул.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання:**

– дослідити і з'ясувати фізичні процеси, що протікають при релаксації молекул з високозбуджених станів;

– установити механізми фізичних і фотохімічних процесів у полікристалічних шарах і в твердих полімерних розчинах поліаценів;

– на основі експериментального та теоретичного дослідження фото- і радіаційних процесів у твердих розчинах солей діазонію знайти їхні механізми;

– з'ясувати фотореакції в шарах з галогенідами ртуті, кадмію й цинку при реєстрації рентгенівського випромінювання;

– установити механізми фізичних і фотохімічних процесів у полімерних розчинах барвників.

Об'єкт дослідження – фотохімічна дія випромінювання.

Предмет дослідження – процеси релаксації з високозбуджених станів молекул, фізичні та радіаційно-хімічні процеси в молекулярних середовищах.

Методи дослідження. Основними методами відстежування фотореакції були абсорбційна та люмінесцентна спектроскопія, а також фотоелектричні дослідження. В роботі експериментальні спектральні дослідження кінетики фотореакції поєднувалися з її математичним моделюванням. Квантово-хімічні розрахунки використовувалися для розрахунків енергетичної структури, потенціальних поверхонь молекул, енергії зв'язку атомів у них і оптичних спектрів досліджуваних об'єктах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалася в Сумському державному університеті і є частиною бюджетних тем: "Дослідження сенсibiliзації фоточутливості діазотипних матеріалів" у рамках теми Інституту фізики НАН України №81022743 "Фотоніка органічних сполук в конденсованій фазі"; №68.01.03.91-93 "Електрофізичні властивості багат шарових плівок на основі металів і напівпровідників" (Проблемна фізична лабораторія і кафедра фізики Сумського державного педуніверситету); № 0107U001292

"Дослідження електрофізичних, оптичних, структурних характеристик тонких плівок і багаточарових структур на основі сполук A_2B_6 ($A_1B_5C_6$) і їхніх твердих розчинів" (Сумський державний університет).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

- встановлено механізми фотохімічного утворення центрів гасіння флуоресценції та механізми гасіння флуоресценції на цих центрах у твердих полімерних розчинах і полікристалічних плівках поліаценів;

- на прикладі діазосолей і азидів встановлено дисоціативний механізм фотолізу молекулярних сполук зі зв'язком типу $Xe-O$; доведено, що в цих сполуках дисоціативним є $\pi\sigma^*$ -ртан, який є нижнім збудженим станом, що і забезпечує високий квантовий вихід їхнього фотолізу;

- доведено, що сенсibiliзація фотолізу діазосолі здійснюється завдяки фотопереносу електрона в асоціаті барвник-катіон діазонію, що утворюється внаслідок електростатичної взаємодії; сенсibiliзація азидів здійснюється переважно шляхом переносу енергії електронного збудження;

- описано механізми фотознебарвлення молекул барвників при їх збудженні у вищі синглетні (одноквантовий процес) або триплетні (двоквантовий процес) стани;

- показано, що рентгеночутливість відомих діазоматеріалів обумовлена переносом електрона від аніона та від матриці на катіон діазонію;

- доведено, що радіаційно-хімічним процесом у галогенідах металів групи ІІб ($Me = Zn, Cd, Hg$) є дисоціація молекули із триплетного $T(\sigma\sigma^*)$ -стану, який можна одержати шляхом прямого електронного збудження у високозбуджений молекулярний стан або предисоціації з нижнього триплетного $T(\pi\sigma^*)$ або $T(n\sigma^*)$ - стану; рекомбінація продуктів дисоціації приводить до утворення довгих молекулярних ланцюгів.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Розроблена експрес-методика дослідження темної нестабільності пероксиду, яка дозволяє з експериментально одержаної залежності термічного відновлення оптичної густини або інтенсивності флуоресценції знайти термодинамічні параметри процесу дисоціації фото оксиду.

2. Розроблені методи сенсibiliзації рентгеночутливості ДС; показано, що використання кристалофосфорів і деяких інших солей важких металів як одного з інгредієнтів діазошару приводить до сенсibiliзації його до рентгенівського випромінювання; створені нові реєструючі середовища з чутливістю до рентгенівської області спектра.

3. Розроблена методика аналізу спектрів ДС із використанням різ-

них розчинників, яка може використовуватися для розчленовування широких безструктурних смуг поглинання на структурні елементи.

Результати роботи використані в навчальних програмах і в підручнику П.О.Кондратенка “Фотохімічна дія світла” для студентів і аспірантів фізичних факультетів.

Особистий внесок здобувача полягає в постановці проблеми, плануванні експериментальних і теоретичних досліджень, проведенні експериментальних і теоретичних досліджень галогенідів ртуті разом з аспіранткою Шовкопляс О.А., солей діазонію та азидів – разом зі співавтором Кондратенко Н.П., інтерпретації експериментальних результатів, розробці методик експериментів, створенні комп'ютерних програм і проведенні обчислювальних експериментів.

Експериментальні результати отримані разом зі здобувачем Шовкопляс О.А., що виконала дисертаційну роботу під керівництвом дисертанта, а також з колективами Інституту фізики НАН України (Кондратенко П.О., Курик М.В., Верцимаха Я.І., Жарков І.П., Максимюк В.А.), кафедри фізики СДПУ ім. А.С.Макаренка (Скоробагатько А.Ф., Городецький Ю.М.), відділу ДержНДІфотопроекту (Лук'янова О.В., Паутов В.П.), кафедри хімії полімерів КНУ ім. Тараса Шевченка (Кондратенко Н.П.) у рамках договорів про наукове співробітництво. При виконанні робіт у рамках наукового співробітництва авторові належали постановка проблеми, участь в експериментальних дослідженнях, проведенні теоретичних досліджень та обговоренні результатів, створення моделей і теоретичний опис результатів експерименту.

Дисертантові також належала розробка наукової проблеми, на основі якої створювалися лабораторні зразки реєструючих матеріалів.

Консультантові Кондратенку П.О. належать консультації щодо проведення експериментальних і теоретичних досліджень, а також участь в обговоренні результатів досліджень. У статтях №№ 4, 6, 10, 13, 14, 16, 17, 24, 28 консультантові належить ідея проведення наукових досліджень.

В обговоренні результатів досліджень брали участь усі співавтори.

Апробація результатів дисертації. Викладені в роботі та винесені на захист результати досліджень автора доповідалися та обговорювалися на II Всесоюзній конференції з фізики та технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 14-19 травня 1984 р.); на IV Всесоюзній конференції "Бессеребряные и необычные фотографические процессы" (Суздаль, 28 лютого – 2 березня 1984 р.); на IX Всесоюзній нараді з кінематики та механізму хім. реакцій у твердому тілі (Алма-Ата, 1986 р.); на I Всесоюзній школі з термодинаміки та технології напівпровідникових кристалів і плі-

вок (Івано-Франківськ, 4-14 жовтня 1986 р.); на XI Всесоюзній нараді з кінетики та механізму хімічних реакцій у твердому тілі (Мінськ, червень 1992 р.); на Міжнародній конференції з фотохімії Співдружності незалежних держав (Київ, 6-8 жовтня 1992 р.); на IV Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 3-7 травня 1993 р.); на I Українській науково-методичній конференції "Комп'ютерні програми навчального призначення з хімії" (Донецьк, ДонДУ, 19-21 квітня 1995 р.); на Науково-технічній конференції "Техника и физика электронных систем и устройств" (Суми, 18-20 травня 1995 р.); на XIII Національній школі-семінарі з міжнародною участю "Спектроскопія молекул та кристалів" (Суми, 20-26 квітня 1997 р.); на 4-й Міжнародній конференції "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-4), 3-8 червня, 2002 р., Львів, Україна; на 5-й Міжнародній конференції "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-5), 26-29 травня, 2004 р., Київ, Україна; на Міжнародній конференції "Modern Problems of Condensed Matter Optics" (MPCMO), 26-28 квітня 2006 р., Київ, Україна; на 6-й Міжнародній конференції "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-6), 23-28 вересня, 2006 р., Ялта, Україна; на 18-й Міжнародному симпозиумі "Тонкие плёнки в оптике и наноэлектронике (ISTFONE-18)" у рамках Харківської нанотехнологічної Асамблеї-2006, 2-6 жовтня 2006 р., Харків, Україна; International conference Functional materials (ICFM 2007), October 1-6, 2007, Crimea, Ukraine; а також на II Міжвузівській науково-технічній конференції викладачів, співробітників і студентів "Інформатика, математика, механіка", квітень, 2007, Суми, Україна; на Науково-технічній конференції викладачів, співробітників та студентів механіко-математичного факультету СумДУ (Суми, 1999, 2000, 2001, 2004).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 61 друкованій праці, з них 27 – у спеціалізованих журналах, внесених до списку ВАК України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаних джерел, що вміщає 451 найменування, і додатків. Повний обсяг роботи становить 430 сторінки, з них: 6 сторінок, повністю зайняті рисунками, 4 сторінки, повністю зайняті таблицями, список використаних джерел (43 с.) і додатки (119 с.).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність досліджень, визначена мета роботи, відзначені її наукова новизна і практична цінність, наведена інформація про апробацію роботи та особистий внесок автора, викладений короткий зміст розділів дисертації

У першому розділі проведено аналітичний огляд і аналіз літературних даних з фізичних процесів у молекулярних шарах під дією іонізуючого випромінювання, фотохімічних способів запису інформації та відповідних матеріалів, високозбуджених молекулярних станів, сформульована постановка проблеми, яка полягає в створенні теоретичних основ фізичних та радіаційно-хімічних процесів в молекулярних системах за участю високозбуджених молекулярних станів.

Другий розділ присвячується фізичним і фотохімічним процесам у полікристалічних і твердих полімерних шарах поліаценів.

Відомо, що опромінювання полікристалічних плівок антрацену або іншої органічної сполуки приводить до протікання 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.

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

$$T_i = \frac{\frac{3R\rho v^2 t T_{\text{âi.}}}{\mu} + KT_0}{\frac{3R\rho v^2 t}{\mu} + K},$$

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; $T_{\text{вип}}$ – температура випарювання; 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 обумовлено надмірним збільшенням дефектності шару, що зменшує довжину дифузійного зміщення екситонів.

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 переносу енергії на антрахінон у розглянутих процесах неефективний. Раніше було висловлене припущення, що ефективно гасіння екситонного збудження в антрацені здійснюють комплекси з переносом 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, що пероксид антрацену здатний утворювати з антраценом комплекс із переносом заряду (табл. 1), який буде здатний перехоплювати синглетні екситони, що і використовується в люмінесцентній фотографії, а також для реєстрації фазових голограм.

Проведені дослідження показали, що пероксид, який утворився, у твердій полімерній матриці нестабільний при кімнатній температурі і протягом де-

кількох годин (або доби) дисоціює на вихідні складові. У той самий час у полікристалічному антрацені здійснюється перетворення пероксиду в антрахінон, який активно гасить екситонну люмінесценцію.

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

Таблиця 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	420	0,038

утворення пероксиду.

Показано, що мають місце канали термічної дисоціації пероксиду на вихідні продукти і фотохімічної – за участю верхнього T-стану, локалізованого на зв'язку O–O – 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 півширину функції термічної дисоціації

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

легко знайти енергію активації процесу дисоціації пероксиду

$$\varepsilon = \frac{kT_k^2}{\delta}$$

і константу k_0 з виразу

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

Сенсибілізація пероксиду антраценом (перенос енергії в триплетний стан пероксиду) в полікристалічних шарах антрацену сприяє розриву O–O-зв'язку і утворенню молекули антрахінону в присутності молекули кисню (рис.1).

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

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 мо-

лекулу кисню). Можливе також протікання дисоціації пероксиду з нерівноважного збудженого стану. В цьому випадку процес дисоціації на вихідні продукти буде конкурувати із процесом утворення антрахінону.

Розрахунки енергії зв'язку в молекулах тетрацену і тетраоксотетрацену (продукту, утвореного при опромінуванні тетрацену) 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 переносу електрона може протікати в обидва боки, але ймовірність його більша з утворенням дірки в тетрацені.

Електрони, що виникають у матриці (тетрацен), унаслідок 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) можливе протікання конкуруючих процесів – це, крім релаксації в S_1 -стан, перенос електрона на

Рис. 1 – Діаграма енергетичних станів пероксиду в матриці з утворенням катіон-радикала і захоплення електрона від матриці з утворенням аніон-радикала тетраоксотетрацену.

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

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

Таким чином, при теоретичному обробленні експериментальних результатів проявилася участь у фізичних процесах високозбуджених молекулярних станів (ВЗМС). Цей факт був врахований при теоретичній перевірці раніш висловленого припущення про механізм обезбарвлення барвника метиленового блакитного (МГ).

У **третьому розділі** дисертації подані результати систематичних досліджень фізичних і фотохімічних процесів у барвниках. У цих процесах особливо яскраво проявляється роль ВЗМС.

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

На підставі наведених у [5] даних була висунута гіпотеза про механіз-

ми фотохімічних перетворень у високозбудженому стані молекули метиленового голубого. Вважалося, що здійснюється її іонізація з переносом 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.

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

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

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

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 $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_n$, $T_1 \rightarrow T_n$; $\tau^{-1} \tau_t^{-1}$ – 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 $S_n \rightarrow S_1$, $T_n \rightarrow S_1$, $T_n \rightarrow T_1$, $T_n + e^-, S_n + e^-, S_n - e^-, \text{МГ}^+ + \text{M} \rightarrow (\text{МГН})^+, \text{МГ}^- \rightarrow$ продукт відповідно.

Квантово-хімічні розрахунки (методи MNDO/d і AM1) енергії спорідненості та іонізації системи полімерна матриця-барвник з урахуванням кулонівської енергії, яка виникає після переносу електрона, показують, що дефіцит енергії для переносу електрона від матриці на МГ становить 4,62÷2,66 eV ($\lambda=268\div466$ 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 MGN^+ відбувається при перенесенні атома водню від макромолекули на центральний атом азоту катіона-радикала MG з фотопереносом електрона на матрицю. Конкуруючим процесом може бути дисоціація визначеного зв'язку високозбудженої молекули барвника.

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

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

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

Отримані в роботі результати приводять до думки, що факт нестабільності високозбуджених у S_n -стан молекул є універсальним і, крім нерівноважного процесу утворення S_1 - чи T_1 -стану, який, згідно з законом фотохімії, залишається основним каналом релаксації збудження молекули, відбувається релаксація збудження молекул за участю електронних станів молекули, які лежать між S_n - та S_1 (T_1)-станами.

Для перевірки цього припущення був проведений розрахунок енергетичної структури барвника резазурину з наступною його експериментальною перевіркою.

Для дослідження енергетичної структури резазурину (рис.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.

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

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 $S(\pi\pi^*)$ -ртани, 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 високозбудженого стану молекула не може релаксувати безпосередньо в S_1 -стан. Це впливає з того, що при великих різницях енергії між S_1 - та S_2 - станами завжди спостерігається $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценція [6,7].

Між S_n - та S_1 (T_1)-станами барвника знаходяться стани з переносом 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

Рис. 2 – Енергетична діаграма аніона резазурину (розрахунок за методом AM1)

кристалі чи твердому розчині при збудженні молекули у вищій збудженій стани.

При 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($\sigma\sigma^*$)-ртан. 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($\pi\sigma^*$)-ртан.

Наступна експериментальна перевірка підтвердила результати теоретичних розрахунків.

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

Заселення стану з переносом електрона між молекулою барвника і матрицею в процесі релаксації високозбудженого стану барвника спричиняє появу фотопровідності або фотогальванічного ефекту. 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 протікає при опроміненні барвників у довгохвильову смугу поглинання.

Збільшення концентрації барвника підсилює відносну зміну фотоструму відносно до темного струму I_0 .

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

Четвертий розділ присвячено дослідженню фотопроектів у твердих розчинах солей діазонію.

Кращому розумінню фізики високозбуджених 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.

Слід зазначити, що $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - збудження будь-якої молекули призведе до

Рис.3 – Енергетична діаграма n-гідроксифенілдіазонію (катиона діазонію)

її дисоціації з розривом зв'язку, на якому локалізовані σ - і σ^* -МО.

Існують цілі класи молекул (у тому числі діазохінони, солі діазонію, азиди), здатних до фотодисоціації при збудженні в до-

вгохвильову смугу поглинання за рахунок предисоціації в $\pi\sigma^*$ -стан (рис.3), причому σ^* -МО локалізована на дисоціативному зв'язку; ці молекули не дають флуоресценції або фосфоресценції внаслідок ефективної релаксації збудження через $\pi\sigma^*$ -стан [8]. 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.

Незалежно від природи замісника в катіоні діазонію він має велику енергію спорідненості до електрона (від 4,5 eV для аміно- до 6,5 eV для нітро-заміщеного фенілдіазонію (PhD) 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 сенсibilізація їхнього фотолізу барвниками.

Оскільки енергія спорідненості катіона діазонію (КД) до електрона залежить від природи замісника, основна маса барвників зможе бути сенсibilізатором фотолізу лише КД із визначеним набором замісників, що забезпечать вигреш енергії при перенесенні електрона зі збудженої молекули барвника на КД. Перенесення електрона на молекулу фенілазиду приводить до збільшення енергії електронної системи при рівноважній геометрії молекули. Енергетична поверхня фенілазиду з надлишковим електроном відповідає дисоціативній поверхні. Отже, при реалізації переносу електрона на фенілазид відбудеться його дисоціація. Однак сенсibilізація цього процесу барвниками неможлива, що впливає як з даних розрахунку, так і з наших експериментів. Унаслідок малої енергії спорідненості азиду до електрона перенос електрона можливий з матриці або барвника лише при високоенергетичному їх збудженні.

Реакція фотопереносу електрона від збудженої молекули барвника на катіон діазонію забезпечує протікання сенсibilізованого фотолізу діазосолі в рідких розчинах і не забезпечує у твердих полімерних шарах. Пластифікація полімерного шару обумовлює виникнення реакції сенсibilізованого фотолізу діазосолі, причому швидкість реакції зростає при

підвищенні вмісту пластифікатора. Квантово-хімічні розрахунки відновленого катіона діазонію показали, що фотоперенос електрона приводить до утворення ArN_2^{\bullet} у гарячому стані, з якого тільки і можлива дисоціація відновленого катіона діазонію; у твердих розчинах відбувається термалізація ArN_2^{\bullet} , що призводить до повної зупинки реакції його дисоціації.

Крім розрахунків щодо механізму сенсibiliзації фенілазиду, експериментальне підтвердження одержала передбачувана після осмислення результатів в дослідях з діазосолями чутливість діазошарів до рентгенівського випромінювання.

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

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

Рис.4 – Кінетика дисоціації ДЕАФД у реструуючому матеріалі під дією рентгенівського опромінення інтенсивністю $1,7 \text{ P}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$

(

н

Істотний внесок у рентгеночутливість шарів вносить полімерна матриця, що виявляється у зменшенні більш ніж в два рази пропускання полімеру під дією рентгенівського випромінювання.

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.

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

Враховуючи одержані вище результати при розрахунках енергетичної структури вже неорганічних молекулярних систем в 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.

Сpektри 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 ($2\sigma_n \rightarrow 3\sigma_g^*$). 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.5.). При безпосередньому такому збудженні молекули відбудеться дисоціація з високим квантовим виходом.

Таким чином, основним радіаційно-хімічним процесом у молекулі

$MeCl_2$ ($Me = Zn, Cd, Hg$) 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.

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. 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 заморожування 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 протікання реакцій рекомбінації з утворенням молекули $Cl-Me-Me-Cl$.

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 (табл.2).

Таблиця 2

Електричний заряд на атомі хлору при зміні довжини дисоціуючого зв'язку (метод РМЗ)

Рис.5 – Енергетична структура $HgCl_2^-$ залежно від довжини дисоціуючого зв'язку

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

d, Å	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 $Me = Zn$ рекомбінації радикалів перешкоджає енергетичний бар'єр висотою 0,24 еВ на потенціальній поверхні, що для випадку $Me = Hg$ не спостерігається. Передбачається, що бар'єр виникає внаслідок диполь-дипольного відштов-

хування, 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 сенсibiliзації матеріалу до видимої області.

Всі вищеописані результати теоретичних розрахунків одержали експериментальне підтвердження.

Здатність до утворення хімічних зв'язків і їхня вибірковість дозволяють контролювати утворення макромолекул і наночастинок. Створення відповідних умов дозволило проводити в потрібному напрямку процеси переносу 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 ртутьовмісних сполук показані процеси, що приводять до утворення макромолекул і наночастинок за участю високоенергетичних фотонів.

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 $\angle\text{Cl-Hg-Hg} = 145^\circ$ для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_2\text{Cl}$ і 125° – для $\text{Cl}(\text{HgNH}_3)_4\text{Cl}$. В останньому випадку $\angle\text{Hg-Hg-Hg} = 97^\circ$, а відштовхування між аміногрупами приводить до закручування молекули ($\sim 28^\circ$ для двох Hg-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 склав 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 трансформую в неполярному середовищі (наприклад, у полімерній матриці). Однак дипольний момент трансформи близький до нуля, у той час як цисформи досягає 12 D ($1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Взаємодія дипольного моменту комплексу з полярним розчинником може істотно понизити енергетичний стан цисформи і, як наслідок, приведе до переваги цієї форми. У нашому випадку не використовувалися полярні розчинники, тому в досліджених шарах комплекс поданий трансформую.

Дипольний момент вихідного продукту близький до нуля, у той час як продуктів реакції – 8,4 D. У результаті протікання 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 еВ, 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.

Перенос атома водню між молекулами аміаку, розташованими 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 ймовірним механізмом протікання реакції є каталізоване молекулою води перенесення протона в цис-комплексі каломелю з аміаком. У свою чергу, цис-комплекс утвориться тільки в присутності 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 розташовані молекули аміаку, перенесення протона саме між ними і виявився енергетично вигідним у неполярному твер-

Рис.6. 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: 1 – за відсутності каталізатора, 2 – за участю молекули аміаку, 3 – за участю молекули води.

дому розчиннику (полімерній матриці). Виявилося, 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).

Зниження цього бар'єра можливо 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.

Можна говорити про практичну цінність нової інформації даного дослідження в нанофізиці, нанохімії і нанотехнології, оскільки ці напрямки 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.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених експериментальних і теоретичних досліджень радіаційних процесів, що протікають 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 і розроблених методик досліджень у дисертації вирішена наукова проблема – теоретичні основи фізичних і радіаційно-хімічних процесів у молекулярних середовищах за участю високозбуджених молекулярних станів.

У рамках вирішення наукової проблеми:

1. 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 (перенос 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:

2. 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 сенсibilізується антраценом; розрахунковим шляхом показано, що при релаксації збудження молекули ТОТ з високозбудженого стану можливе протікання конкуруючих процесів: релаксація в S_1 -стан, перенос електрона на матрицю і захоплення електрона;

3. 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 переносом електрона між матрицею та молекулою барвника, а також дисоціативний стан, характерний для даної молекули, короткочасна 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;

4. у полімерних розчинах молекул зі зв'язком типу $Xe-O$ між фрагментами показано, що спектр поглинання формується інтенсивними $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовими переходами, а також слабким $\pi \rightarrow \sigma^*$ - переходом у дисоціативний стан; перенос електрона на катіон діазонію та фенілазиди створює необхідні умови для дисоціації молекули з нерівноважного стану, однак це забезпечує можливість сенсibilізації до видимої області спектра барвниками лише солей діазонію; сенсibilізація фотолізу азиду можлива лише до високоенергетичного випромінювання; рентгеночутливість діазоматеріалів обумовлена дією переносу електрона з аніона і з матриці на катіон діазонію, а також негативним фактором – неактивним поглинанням рентгенівського випромінювання катіоном діазонію;

5. 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.

Вирішена проблема має практичну цінність для розв'язування задач

фізики високозбуджених станів молекул, для цілей реєстрації інформації, а також у нанофізиці, нанохімії і нанотехнології. Результати роботи використані у наукових дослідженнях і при створенні лабораторних зразків для реєстрації випромінювання, а також у навчальних програмах і у підручнику для студентів і аспірантів фізичних факультетів.

Цитована література

1. *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
2. *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.
3. *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.
4. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения /В.Л.Ермолаев, Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А.Шахвердов.* – Л.:Наука, 1977. – 312 с.
5. *Кондратенко П.А., Максимюк В.А., Танцюра Л.Я.* Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // Химическая физика. – 1983. – № 7. – С.955–962.
6. *Onsager L.* Initial recombination of ions // Physical Reviews. – 1938. – Vol.54. – P.554–557.
7. *Силиньш Э.А.* Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1978. – 344 с.
8. *Жарков И.П., Кондратенко П.А., Шрубович Е.В.* Об энергетической структуре и механизме фотодиссоциации катиона диазония // Ж. прикладной спектроскопии. – 1984. – Т.41, №5. – С. 803–809.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. *Верцимаха Я.И., Лопаткин Ю.М.* Влияние фотооблучения на фотоэлектрические свойства пленок тетрацена // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. – 1984. – Вып. 15. – С.49–54.
2. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Скоробогатько А.Ф., Городецкий Ю.Н., Лукьянова О.В., Паутов В.П.* О возможности использования водорастворимых полимеров в диазотипии // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. – 1984. – Вып. 15. – С.27–33.
3. *Городецкий Ю.Н., Лопаткин Ю.М., Скоробогатько А.Ф.* Чувстви-

тельность диазотипных материалов к рентгеновскому излучению // *Фундаментальные основы оптической памяти и среды*. – 1986. – Вып. 17. – С.95–98.

4. *Кондратенко П.А., Курик М.В., Лопаткин Ю.М.* Светочувствительность люминесцентных материалов // *Фундаментальные основы оптической памяти и среды*. – 1987. – Вып. 18. – С.59–63.

5. *Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А.* О механизме тушения экситонной люминесценции антрацена и тетрацена фотооксидами // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1990. – Т.52, № 5. – С.758–763.

6. *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.

7. *Лопаткін Ю.М.* Фотоперетворення в молекулярних системах (огляд) // *Наукові праці. Серія фізика твердого тіла*. – Суми: СДПІ, 1993. – С. 49–70.

8. *Джос І.Ю., Лопаткін Ю.М.* Пострадіаційні ефекти в полімерних // *Наукові праці, серія фізика твердого тіла*. – Суми: СДПІ, 1993. – С.70–75.

9. *Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Шовкопляс О.А.* Энергетическая структура молекулы $HgCl_2$ // *Вісник Сумського держ. університету*. – 1997. – № 2(8). – С.43–48.

10. *Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Жарков И.П.* Оценки уровня качества сред для регистрации информации // *Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка*. – 2000. – № 17. – С.79–86.

11. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А.* Радиационные эффекты в молекулярных системах // *Ядерная и радиационная безопасность*. – 2000. – № 4. – С.82–86.

12. *Лопаткін Ю.М., Шовкопляс О.А., Кондратенко П.О.* Эффект важкого атома при гасінні флуоресценції антрацену // *Вісник Сумського державного університету. Серія фіз.-мат. науки*. – 2001. – № 3(24)-4(25). – С.93–97.

13. *Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А., Жарков И.П.* Кинетика фотодимеризации антрацена в неоднородной полимерной матрице // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2001. – Т.37, №2. – С.82–85.

14. *Лопаткін Ю.М., Кондратенко П.О., Максимюк В.А.* Дослідження електрофізичних властивостей сополімеру метилметакрилату з метакриловою кислотою // *Вісник Сумського державного університету. Серія фізика, математика, механіка*. – 2002. – № 5-6. – С. 45–59.

15. *Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М.* Вплив d-орбіталей на енергетичну структуру і радіаційно-хімічні властивості молекули HgCl_2 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3, № 1. – С.40–48.

16. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Kondratenko N.P.* Molecules with a Xe-O type interfragmentary bond. Diazonium salts and azides // Functional Materials. – 2002. – Vol.9, № 4. – P.713–720.

17. *Kondratenko P.O., Lopatkin Yu.M., Kondratenko N.P.* Molecules with bond such as Xe-O between fragments and their application // Materials Science. – 2002. – Vol.20, №.4. – P.93–99.

18. *Лопаткін 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.

19. *Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М.* Енергетична структура та радіаційна чутливість хлоридів ртуті кадмію та цинку // Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова. Серія "Фізико-математичні науки". – 2002. – № 3. – С.24–35.

20. *Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Шовкопляс О.А.* Фізичні і радіаційно-хімічні ефекти в молекулярних системах на основі HgCl_2 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 2. – С.312–316.

21. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M.* HgCl_2 based materials for X-rays recording // Functional Materials. – 2003. – Vol.10, № 4. – P. 721–729.

22. *Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М.* Утворення молекулярних ланцюгів за участю атомів підгрупи цинку та їхні спектроскопічні характеристики // Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова. Серія "Фізико-математичні науки". – 2003. – № 4. – С. 31–39.

23. *Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М.* Кінетика дисоціації фотооксиду антрацену в поліетилені // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, № 2. – С.225–228.

24. *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.

25. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M.* Physical processes of image forming in luminescent materials on the basis of anthracene // Ukrainian Journal of Physics. – 2004. – Vol.49, № 12A. – P.A10–A13.

26. *Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.М.* Спектроскопічні властивості резазурину в рідких і твердих розчинах // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, № 4. – С. 695–700.

27. *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.

28. *Кондратенко П.А., Лопаткин С.Ю., Лопаткин Ю.М., Сагун Т.Н.* Фотоэлектрические свойства полимерных слоёв с красителями // Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 1. – С. 145-153.

29. *Кондратенко П.О., Лопаткин Ю.М., Сагун Т.М.* Процеси релаксації в високозбуджених молекулах резазурину // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 1. – С.100–108.

30. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Максимюк В.А.* Исследование термодеполяризации сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой // Известия ВУЗов. Серия Физ. – 1989. – Т.32, № 7. – С.127. Деп. в ВИНТИ, рег. № 1376–В89. Деп. от 28.02.89.

31. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Скоробогатько А.Ф.* Диазослои как среды для регистрации рентгеновского излучения // Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок, 14-19 мая 1984 г. – Ивано-Франковск, 1984. – Ч. II. – С.356.

32. *Верцимаха Я.И., Лопаткин Ю.М.* Фотоэлектрические методы считывания информации на пленках тетрацена // Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. "Бессеребряные и необычные фотографические процессы, 28 февраля - 2 марта 1984 г. Т. II "Фотохимические процессы регистрации информации. Полупроводниковая фотография". – Суздаль, 1984. – С.194–195.

33. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М.* Радиационно-химические процессы в поливинилово-м спирте // Тезисы докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Алма-Ата; Черноголовка, 1986. – Т. II. – С.67–68.

34. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М., Неселевская О.В.* Радиационно-физические процессы в средах для регистрации информации и оценка уровня качества сред // Тезисы докл. I Всесоюз. школы по термодинамике и технологии полупроводниковых кристаллов и пленок, 4-14 октября 1986 г. – Ивано-Франковск, 1986. – Ч. II. – С.160.

35. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М.* Моно- и бимолекулярные процессы фотоокисления антрацена в полиэтилене // XI Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. – Минск, 1992. – С. 197–199.

36. *Лопаткин Ю.М.* Диффузия антрацена при его фотодимеризации в неоднородной полимерной матрице // Междунар. конф. по фотохимии

Содружества независимых государств (6-8 окт. 1992 г.). – Киев, 1992.

37. *Лопаткин Ю.М.* Кинетика диссоциации фотооксида антрацена в полиэтилене // Междунар. конф. по фотохимии Содружества независимых государств (6-8 окт. 1992 г.). – Киев, 1992.

38. *Джос І.Ю., Лопаткін Ю.М.* Пострадіаційні перетворення в тонких органічних шарах // Матеріали ІV Міжнародної конф. з фізики і технології тонких плівок (3-7 травня 1993 р.). – Івано-Франківськ, 1993. – Ч. І. – С. 156.

39. *Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М.* Компьютерный анализ спектров поглощения органических слоев // Комп'ютерні програми навчального призначення з хімії. І Укр. наук.-методична конф. (19-21 квітня 1995 р.). – Донецьк: ДонДУ, 1995. – С. 64.

40. *Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М.* Математический анализ оптических спектров // Науч.-техн. конф. "Техника и физика электронных систем и устройств" (18-20 мая 1995 г.) – Сумы. – Ч. III. – С. 264.

41. *Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А.* Определение характеристик локальных состояний в органических слоях // Науч.-техн. конф. "Техника и физика электронных систем и устройств" (18-20 мая 1995 г.). – Сумы. – Ч. III. – С. 273.

42. *Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М.* Кинетика фотоокисления антрацена в поликристаллических слоях // Тези допов. на XIII Нац. школі-семінарі за міжнар. участю "Спектроскопія молекул та кристалів" (20-26 квітня 1997р.). – Сумы, 1997. – С. 100.

43. *Исследование радиационных процессов в рентгеночувствительных органических слоях / О.А.Шовкопляс, Ю.М.Лопаткин, П.А.Кондратенко, Т.Н.Кривченко, Р.Б.Калюжный // XIII Нац. школа-семинар за міжнар. участю "Спектроскопія молекул та кристалів" (20-26 квітня 1997р.). – Сумы, 1997. – С.191.*

44. *Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А., Бабак Ю.Н.* Эффект тяжёлого атома при тушении флуоресценции антрацена // Научно-техническая конф. преподавателей, сотрудников и студентов мех.-мат. факультета (19-23 апреля). Программа и тезисы докладов. – Сумы, 1999. – С.105-106.

45. *Лопаткін Ю.М., Шовкопляс О.А., Бабак Ю.М.* Дослідження фізичних процесів у рентгеночутливих органічних шарах // Актуальні проблеми фізики, інформатики: Збірник наукових праць. – Сумы: СДПУ, 1999. – С.24-27.

46. *Лопаткін Ю.М., Шовкопляс О.А., Кондратенко П.О.* Радіаційні ефекти в молекулярних системах // Тези доповідей науково-технічної конференції викладачів, співробітників та студентів механі-

ко-математичного факультету. – Суми, 2000. – С. 46.

47. *Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А.* Пострадиационные эффекты в молекулярных системах после длительного облучения // Тезисы докладов научно-технической конференции преподавателей, сотрудников и студентов механико-математического факультета (16-22 апреля) – Сумы: СумГУ, 2001. – С.131–132.

48. *Kondratenko P.O., Lopatkin Yu.M., Shovkoplyas O.A.* Physical and radiochemical properties of a molecule HgCl_2 // 4-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-4), June 3-8, 2002, Lviv, Ukraine. – P.156–157.

49. *Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А.* Применение некорректных методов для анализа оптических спектров // Науково-технічна конференція викладачів, співробітників і студентів механіко-математичного факультету (15-30 квітня). – Суми: СумДУ, 2003. – С.122–124.

50. *Kondratenko P.O., Lopatkin Yu.M., Shovkoplyas O.A.* Spatial and energy structure of molecular chains with mercury atoms // Intern. Conf. Polymers in XXI century. Kyiv, Ukraine, 27-30 October 2003. – P.41.

51. *Лопаткин Ю.М., Шовкопляс О.А.* Про можливість поширення механізму сенсibiliзації до рентгенівського випромінювання на інші сполуки // Науково-технічна конференція викладачів, співробітників і студентів механіко-математичного факультету (14-29 квітня). – Суми: СумДУ, 2004. – С.142–143.

52. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M.* Processes of image making in the luminescent materials on the basis of anthracene // ICEPOM-5, Kyiv, Ukraine, May, 24-29, 2004. – P.44–45.

53. *Kondratenko P.O., Lopatkin Yu.M., Shovkoplyas O.A.* Radiation processes in organic materials // ICEPOM-5, Kyiv, Ukraine, May, 24-29, 2004. – P.198–199.

54. *Кондратенко П.О., Лопаткин Ю.М.* Вплив взаємодії катіона діазонію з розчинником на його спектроскопічні властивості // Тези доповідей IX Всеукр. конф. "Фундам. та проф. підгот. фахівців з фізики" (8-9.06.2004). – Київ, 2004. – С.80.

55. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M.* Energy structure of the diazonium cation and effects of its interaction with the solvent // 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. – К.: Naukoviy svit, 2006. – MPCMO conference abstracts. – P. 33–34.

56. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Sakun T.N.* 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.

57. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Sakun T.N.* Spectroscopic properties and processes of photodissociation of dyes // 6th Int.Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-6). Gurzuf (Crimea, Ukraine), Sept.25-29, 2006. – ICEPOM-6 Conference Abstracts, Naukoviy Svit, 2006. – P.32–33.

58. *Кондратенко П.А., Лопаткін П.Ю., Лопаткін Ю.М.* Образование наночастиц в тонких рентгеночувствительных плёнках // Харьковская нанотехнологическая ассамблея: Сборник докладов 18-го Международного симпозиума (ISTFONE-18) "Тонкие плёнки в оптике и нанoeлектронике". – Харьков, 2006. – Т.2. – С. 163–167.

59. *Решетов О.Ю., Шовкопляс О.А., Лопаткін Ю.М.* Моделювання апаратного спектра в DELPHI-середовищі // II Міжвузівська науково-технічна конференція викладачів, співробітників і студентів "Інформатика, математика, механіка" (програма і тези доповідей).– Суми, 2007.– С.219–221.

60. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Sakun T.N.* Physics of the high-excited states in the functional materials on the basis of dyes // International conference Functional materials (ICFM 2007), October 1-6, 2007, Crimea, Ukraine. – P. 35.

61. *Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Sakun T.N.* Processes of sensitization of materials on the basis of compounds with the bond such as Xe–O // International conference Functional materials (ICFM 2007), October 1-6, 2007, Crimea, Ukraine. – P. 378.

АНОТАЦІЯ

Лопаткін Ю.М. Фізичні та радіаційно-хімічні процеси в реєструючих середовищах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17– хімічна фізика, фізика горіння та вибуху.– Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, Одеса, 2008.

У дисертації наведені результати експериментального та теоретичного

дослідження фізичних, у тому числі радіаційних процесів, які протікають під дією високоенергетичного випромінювання (УФ- і рентгенівського випромінювання) в різноманітних молекулярних системах.

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішена наукова проблема – теоретичні основи фізичних і радіаційно-хімічних процесів у молекулярних середовищах за участю високозбуджених молекулярних станів.

У рамках вирішення наукової проблеми 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 (перенос 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.

Ключові слова: високозбуджені молекулярні стани, процеси релаксації, фотодисоціація, фотоперенос електрона.

АННОТАЦІЯ

Лопаткин Ю.М. Физические и радиационно-химические процессы в регистрирующих средах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17– химическая физика, физика горения и взрыва.– Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, 2008.

В диссертации приведены результаты экспериментального и теоретического исследования физических, в том числе радиационных процессов, протекающих под действием высокоэнергетического излучения (ионизирующего УФ- и рентгеновского излучения) в различных молекулярных системах. Исследованы процессы релаксации высокоэнергетического возбуждения молекул и показано, что из метастабильных высокоэнергетических состояний могут протекать процессы диссоциации химических связей и процессы переноса электрона между высоковозбуждённой молекулой и матрицей.

Установлены механизмы фотохимического образования центров тушения флуоресценции и механизмы тушения флуоресценции на этих центрах в твёрдых полимерных растворах и поликристаллических плён-

ках полиаценов. Показано, что фотовозбуждение молекул красителей в высшие синглетные (одноквантовый процесс) или триплетные (двухквантовый процесс) состояния приводит к их фотообесцвечиванию вследствие протекания процессов диссоциации и переноса электрона между молекулой красителя в указанном состоянии и матрицей.

На примере солей диазония и азидов установлен диссоциативный механизм фотолиза органических соединений со связью типа Хе–О; доказано, что в этих соединениях диссоциативным является $\pi\sigma^*$ -ростояние, что и обеспечивает высокий квантовый выход их фотолиза. Доказано, что сенсбилизация фотолиза солей диазония осуществляется благодаря фотопереносу электрона в ассоциате краситель-катион диазония, который образуется вследствие электростатического взаимодействия; сенсбилизация азидов осуществляется преимущественно путём переноса энергии электронного возбуждения. Причиной такого отличия является малое сродство азидов к электрону, в то время как такое сродство диазокатиона велико. Рентгеночувствительность известных диазоматериалов обусловлена переносом электрона от аниона и от матрицы на катион диазония.

Доказано, что радиационно-химическим процессом в галогенидах металлов группы Пб (Me = Zn, Cd, Hg) является их диссоциация из триплетного $T(\sigma\sigma^*)$ -состояния, которое можно получить путём прямого электронного возбуждения в высоковозбуждённое молекулярное состояние (ВВМС) или преддиссоциации из нижнего триплетного $T(\pi\sigma^*)$ - или $T(n\sigma^*)$ -состояния; рекомбинация продуктов диссоциации приводит к образованию длинных молекулярных цепей.

В результате в диссертации обосновывается вывод о том, что в фотопроцессах активное участие успевают принимать ВВМС, несмотря на то, что время жизни в них существенно меньше времени жизни в нижних возбуждённых S- и T- состояниях. Исследования процессов в регистрирующих средах выявило роль ВВМС во внутримолекулярных процессах. Релаксация молекул может происходить не только через прямые переходы на S_1 - и T_1 - состояния, но и по таким каналам, как: фотогенерация неравновесных носителей заряда, перенос электрона на матрицу, двухквантовое достижение высоковозбуждённого T-состояния, переход электрона с матрицы на молекулу, диссоциация из ВВМС продуктов фотодиссоциации, диссоциация молекулы.

Исходя из того, что возбуждённые состояния молекулы могут быть представлены σ^* -МО, локализованными преимущественно на определённой связи, легко понять, что возбуждение молекулы в эти состояния должно привести к диссоциации молекулы на этой же связи. Можно ут-

верждать, что радиационные процессы в регистрирующих средах – это физические процессы с участием не только нижних возбуждённых, но и высоковозбуждённых молекулярных состояний.

Таким образом, в диссертации решена научная проблема – теоретические основы физических и радиационно-химических процессов в молекулярных средах с участием высоковозбуждённых молекулярных состояний.

Ключевые слова: высоковозбуждённые молекулярные состояния, процессы релаксации, фотодиссоциация, фотоперенос электрона.

SUMMARY

Lopatkin Yu.M. Physical and radiation-chemical processes in the recording mediums. - Manuscript.

Thesis for Dr. Sc. (Physics and Mathematics) degree. Specialty 01.04.17 – chemical physics, physics of burning and explosion. – Odesa National I.I.Mechnikov University, Odesa, 2008.

In the dissertation the results of the theoretical and experimental investigations including the radiation processes that flow under action of the high-energy radiation (UV- and X-radiation) in the various molecular systems are given.

As a result of performing of the dissertation work it has been solved the scientific problem – the theoretical bases of the physical and radiation-chemical processes with the participation of the high-excited molecular states (HEMS) in the molecular environments.

In the framework of the solution of the scientific problem it is grounded the conclusion about the active participation of the high-excited molecular states in the photo-processes in spite of that the excitation relaxation processes are predominantly non-equilibrium. The molecule relaxation can occur not only by means of transition into S_1 - and T_1 -states, but by means of such channels as the photo-generation of the non-equilibrium charge carriers (the electron transfer between the molecule and matrix) and the dissociation from HEMS. At that the HEMS is reached not only by means of the direct excitation, but also as a result of two-quantum and the radiation processes.

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