

ОТ ФОТОНИКИ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛ – К ФОТОНИКЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ

ВВЕДЕНИЕ.

Эту часть книги я написал для того, чтобы все (и в первую очередь нынешние сотрудники Центра) понимали, на каких исследованиях и разработках вырос Центр Фотохимии РАН.

Исследования, которым посвящена первая часть книги, начались в Институте химической физики АН СССР в начале 60-х годов прошлого века. Они развивались более двадцати лет благодаря творчеству большого числа ученых, думаю, нескольких сотен сотрудников Института Химической Физики АН СССР и филиала ИХФ в Черноголовке, аспирантов и студентов ряда вузов, в первую очередь, Московского Физико-Технического Института.

Как участник этих исследований и разработок я хотел бы показать траекторию развития научного направления, которое мы сегодня называем фотоникой супрамолекулярных систем, в стенах Института Химической Физики АН СССР в Москве и Черноголовке. Вначале исследования выполнялись в группе триплетных состояний (1963-1973гг.), затем в лаборатории фотохимии твердых веществ (1973-1978гг.), отделе фотохимических процессов регистрации информации (1978-1985гг.) и отделе фотохимии (1985-1996гг.) вплоть до образования самостоятельного института – Центра Фотохимии РАН (образован в 1996г.).

Темой первого исследования был радиолиз стеклообразных растворов ароматических молекул. Первые результаты этого исследования опубликованы в 1963г.

Можно сказать, что именно это явилось началом исследований, в результате которых со временем сформировалась крупная научная область и коллектив ученых, который сегодня работает в Центре фотохимии РАН.

Однако следует помнить, что эти исследования проводились не на пустом месте, а на большом поле, которое было возделано «отцами-основателями новой химии», и поле это называлось

«ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА».

В 1961 году Институту химической физики исполнилось 30 лет, и в нем уже сформировалась большая научная школа – школа Химической физики.

Научная школа – это особое образование ученых, объединенных общими научными идеями, задачами и методами их решения - это люди, идеи и методы. Лидером школы химической физики был Н.Н.Семенов.

Свою дипломную работу я выполнял в Институте химической физики в отделе кинетики и горения (заведующий - акад. В.Н. Кондратьев – ближайший соратник Н.Н.Семенова), в лаборатории радиоспектроскопии свободных радикалов под руководством профессора Н.Я. Бубена (в прошлом аспиранта Н.Н.Семенова). Меня окружали создатели и носители основных идей химической физики. Но когда я впервые спросил, что такое «Химическая физика», то получил шуточный ответ, что это наука, в которой ученые изучают «грязные» вещества современными физическими методами.

Я задавал и задавал этот вопрос, пока мне не посоветовали почитать книгу Виктора Николаевича Кондратьева «Электронная химия» (1).

**Термин «химическая физика» впервые был введен в науку А.Эйгеном, который опубликовал книгу «Курс химической физики» в 1930 г., а в 1931 г. Н.Н. Семенов создал институт АН СССР с таким же названием.*

Начав писать эту статью, я попробовал найти в Интернете определение химической физики. Но, увы, ничего более внятного, чем я узнал из предисловия к книге «Электронная химия», написанного А.Ф.Иоффе, и самой книги, я не нашел.

Общая научная основа новой химии, по мнению авторов, – рассмотрение реакций веществ и законов превращения веществ с точки зрения электронного строения атомов и молекул, с точки зрения квантовой теории вещества. Это и есть электронная химия, и название книги вполне отражает суть новой науки. А вот принятый А. Эйгеном для обозначения научной области термин «химическая физика», на мой взгляд, не отражает сути этой науки.

*Но, как часто бывает, прижился именно термин «Химическая физика».**

Химическая физика сегодня – это область исследования электронного строения вещества, химических и физических свойств веществ (хемолюминесценции, ионизации атомов и молекул при химических реакциях, фотохимические и электрохимические процессы, процессы катализа и химическая кинетика химических реакций и т.д.), и в этих исследованиях совместно работают физики и химики.

В отделе В.Н.Кондратьева было несколько лабораторий, и на семинарах я слушал, какие проводятся исследования. Тематика отдела была, на первый взгляд, очень разнообразная: процессы испарения металлов и формирования кластеров и малых частиц из атомов металлов, ионно-молекулярные реакции в газовой фазе, проводимость органических твердых веществ, реакции в органических твердых веществах при облучении веществ ионизирующим излучением (электронами и гамма-излучением), процессы радиационной полимеризации.

В других отделах института занимались процессами горения и взрыва веществ, катализом и даже хемолюминесценцией.

Методы, которые применяли при исследованиях в нашем отделе, тоже были разные: электронный парамагнитный резонанс, масс-спектральный анализ, измерение проводимости, микрокалориметрия.

Большим разнообразием отличались и объекты исследования – металлы, органические вещества, твердые, жидкие и газообразные объекты.

Но все это разнообразие объектов и методов объединяло стремление исследователей рассматривать все процессы с точки зрения электронного строения атомов и молекул. Обсуждения опирались на представления о квантовой природе вещества.

Хочу отметить, что в Институте химической физики в 60-е годы прошлого века исследований процессов с участием электронновозбужденных состояний молекул практически не велось. В то же время фотохимия как научное направление активно развивалось в мире и Советском Союзе.

Крупные школы по фотохимии молекул в нашей стране сформировались под руководством академика А.Н. Теренина и академика Х.С.Багдасарьяна. Результаты исследований этих школ представлены в монографиях (4-6).

Литература.

1. В.Н.Кондратьев, Н.Н.Семенов, Ю.Б.Харитон «Электронная химия», 1927г.
2. А.Эйген, Курс Химической физики. 1930г.
3. В.Н.Кондратьев, Структура атомов и молекул. 1959г.
4. А.Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений. 1947г.
5. А.Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. 1967г.
6. Х.С. Багдасарьян, Двухквантовая фотохимия, 1977.

Глава 1. Первые шаги в науке.

Для меня все началось с того, что в сентябре 1958 года я, студент 4 курса кафедры кинетики и горения МФТИ, которой тогда руководил академик Н.Н.Семенов, пришел в Институт химической физики АН СССР, в лабораторию радиоспектроскопии свободных радикалов, для выполнения дипломной работы. Заведующим лабораторией был профессор Николай Яковлевич Бубен.

Знакомство с лабораторией было стремительным, в течение нескольких часов я погрузился в новый, незнакомый мне мир. «Мы исследуем то, что происходит в веществах при их облучении быстрыми (1.6МэВ) электронами. Начнем со знакомства с ускорителем, где мы получаем эти быстрые электроны, и основным методом наблюдения продуктов радиолиза – методом электронного парамагнитного резонанса», – сказал Николай Яковлевич и попросил старшего инженера В.Н.Шамшева показать мне установку. Мы спустились на цокольный этаж здания, пересекли заставленную приборами большую комнату и оказались в высоком темном цилиндрическом зале. В центре его уходил во мрак колодец с парящей над бездной площадкой и двумя мостиками из зала на эту площадку.

Василий Николаевич прошел на площадку и пригласил меня подойти. На площадке стоял освещенный лампой стол. Из темного пространства сверху выступал конец трубы с заглушенным отверстием диаметром около 10 см. «Это нижняя часть ускорителя. Отсюда выходит пучок электронов. Но сейчас ускоритель выключен», – успокоил он меня. «Ускоритель – это что-то вроде большой электронно-лучевой трубки осциллографа, начало – там, вверху, метрах в десяти отсюда», – и он указал рукой в темноту. «В канале, в трубе, естественно, высокий вакуум. А это – главная часть ЭПР спектрометра – резонатор (он показал на какое-то сооружение, показавшееся мне грудой коробочек). Исследуемый образец вставляем в резонатор (и он указал на эту грудку), а аппаратура обработки сигнала расположена в комнате, которую мы прошли» – сказал В.Н. – «Все понятно?» Я мотнул головой. «Ничего, со временем поймешь», – успокоил меня В.Н. После этого он вывел меня из подземелья, и мы отправились к руководителю моей дипломной работы – Вадиму Геннадьевичу Никольскому.

Руководитель предложил сесть и поговорить.

Мы сидели в в большой высокой комнате, где было несколько человек, занимающихся своими делами. ВГ рассказывал и иногда спрашивал.

Я узнал много нового. Пробег быстрых электронов нашего ускорителя в органических веществах составляет около одного сантиметра. В веществе быстрый электрон взаимодействует с электронами молекул, при этом сам он теряет энергию и выбивает из молекулы вторичный электрон. В органических веществах вторичные электроны имеют энергию 100 эВ. Мы посчитали, что быстрый электрон в веществе рождает около 10^5 штук вторичных электронов. Затем мы вместе посчитали, что при токе в пучке ускорителя 10мкА в образце в секунду возникает около 10^{18} вторичных электронов. Далее ВГ сообщил мне, что для ионизации молекулы нужно около 10 эВ и, следовательно, в веществе один быстрый электрон в

секунду производит 10^{19} ионизированных молекул, называемых катион-радикалами, и вторичных электронов. Далее он попросил меня прикинуть, какую долю молекул в 1 см^3 бензола «наш» быстрый электрон сможет превратить в катион-радикалы. Я справился с задачей – около $1/1000$. И получил первую хорошую оценку у моего первого научного руководителя. Кроме ионизации вторичные электроны могут возбуждать молекулы в электронно-возбужденные состояния. После прекращения облучения при размораживании все катион-радикалы рекомбинируют с электронами. А если при облучении образец заморожен до температуры жидкого азота (77K), то некоторые из катион-радикалов и электронов не рекомбинируют и могут сохраняться в образце достаточно долго. Так я узнал, что при облучении катион-радикалы рождаются и гибнут. «И.И.Чхеидзе доказала, – и ВГ указал на сидящую за соседним столом сотрудницу, – что при радиолизе в образце рождаются и накапливаются радикалы и молекулярный водород.» При длительном облучении происходит превращение молекул исходного вещества в новые молекулы. Всю совокупность превращений и называется радиолизом вещества. «В этой лаборатории мы все занимаемся радиолизом органических веществ», – заключил он. – «На сегодня все. Приходи завтра, поговорим конкретно о твоей работе.»

Я отправился в Долгопрудный, на Физтех, путь был долгий, и я думал о том, что узнал нового, и пытался представить это новое явление – РАДИОЛИЗ.

Я представлял все, что узнал, в картинках. Кубик вещества с ребром в один сантиметр (длина пробега «быстрого» электрона), заполненный молекулами. Я уже знал, что граница молекулы – это электронные облака вокруг ядер атомов, из которых составлена молекула. Размер молекул – $1-5\text{Å}$, для расчетных манипуляций в уме я принял значение размера молекулы 1Å . И межмолекулярное расстояние между молекулами тоже 1Å . Да, на полной длине пробега в 10^8Å электрон встречает огромное число молекул.

«Так, – думал я – размер образца один сантиметр, именно это пространство возбуждается быстрыми электронами, но взаимодействие электрона с молекулой происходит в пространстве электронного облака молекул и, значит, в пространстве 1Å . Как заглянуть в это пространство. Как? Оптический микроскоп? Нет, с разрешением для видимого света 4000Å ничего не увидишь. Может быть, электронный микроскоп? У него разрешение, кажется, $10-20\text{Å}$ (в те годы это был рекорд)»

Размышляя о двух масштабах – сантиметровом и ангстремном – и о том, как электрон входит в мой умозрительный «кубик» с веществом, я почему-то вспомнил камеру Вильсона и следы от альфа-частиц в камере – треки. Вероятно, в кубике вещества происходит что-то подобное: быстрый электрон, проходя через вещество, образует «след» из катионов вещества в виде трубки длиной в 1см и диаметром $10-20$ молекул вещества. Трубка заполнена катионами (катион-радикалами) вещества (мы уже сосчитали в беседе с ВГ, что число катионов в треке электрона 10^5). Я себе представил кубик, из стенки которого к противоположной стенке выросли треки, заполненные катионами и электронами. Было интересно прикинуть, сколько таких треков в объеме. На квадратный сантиметр поверхности входящего

пучка при токе пучка в 1мкА падало в секунду 10^{13} штук быстрых электронов, а значит, столько и было цилиндрических треков, и расстояние между ними 100-200Å. Можно было считать грубо, что треки не перекрываются. Вот если работать с большими на порядок токами в пучке, то треки будут перекрываться. Если учесть, что быстрые электроны случайным образом падают на образец, то катионы и вторичные электроны равномерно заполняют кубик. Если на 1000 молекул вещества образуется в секунду один катион, то пространство, в котором образуется катион, – это кубик с ребром в 10 молекул или 50Å (сейчас мы бы сказали в нанобъеме). Интересная картинка – взаимодействие быстрого электрона с веществом происходит в пространстве молекулы, а процессы с участием катионов, т.е. радиолиз, происходят в области, где находится 100-1000 молекул исходного вещества и несколько катионов и электронов. Вторичные реакции катионов и электронов – их рекомбинация – протекают в наномире. Процесс радиолиза – это превращения частиц в наномире. Какие законы управляют процессами при радиолизе? Конечно, квантовые, раз там происходят превращения атомов и молекул. И тут меня стали одолевать вопросы. Куда девается выбитый электрон?! И почему он быстро не вернулся на катион??? Захватывается какой-то ловушкой? Что это такое, и где находится ловушка??? Насколько далеко уходит выбитый электрон от катиона, может ли катион вернуть себе электрон, превратившись в нейтральную молекулу? Ясно, что если электрон не попадает в ловушку, то за счет кулоновского взаимодействия электрон притянется к катиону. Допустим, что ловушка – это либо дефект структуры, либо примесные молекулы, которые всегда присутствуют в веществе. Если принять, что область пространства, в которой локализируются первичные продукты радиолиза электрон и катион, имеет размер 10-100Å, тогда пространство, в котором протекает радиолиз, – это кубик с ребром 10-100Å, в котором всего около 10^4 молекул.

Тут я приехал в Долгопрудный. Картина, которую я себе нарисовал, мне нравилась. Но как процессы развиваются во времени, если принять за точку отсчета момент вхождения быстрого электрона в вещество??? С какой стороны подойти к этому вопросу, я не знал. Впрочем, я не имел ответов и на множество других вопросов.

На следующее утро мой руководитель должен был уйти по срочному делу, поэтому он предложил побеседовать с соседями по комнате. Я узнал кое-что новое. Основной задачей лаборатории радиоспектроскопии свободных радикалов, в которую я поступил, было разобраться в процессах с участием радикалов в твердых органических веществах. Работы выполнялись на уникальной по тем временам установке ЭПР, которую мне вчера показали. Установка была разработана и изготовлена в ИХФ. Уникальность установки состояла в том, что пучок быстрых электронов вводили прямо в резонатор ЭПР, и это позволяло наблюдать сигналы ЭПР в процессе облучения образца. Пучок быстрых электронов формировался ускорителем Ван де Граафа. Ускоритель был достопримечательностью – военным трофеем Второй мировой войны – и привезен из Германии. Достопримечательностью было и здание, которое было специально спроектировано

(известным архитектором В.Г.Шуховым) под этот ускоритель. ИХФ АН СССР был участником Атомного проекта и радиационно-химические исследования, которые вели лаборатории, находящиеся в этом здании, возникли в связи с этим проектом. Некоторые из моих новых коллег участвовали и в испытаниях на Новой Земле.

Мои старшие коллеги – сотрудники лаборатории Шамшев В.Н., Глаголев В.Л., Чхеидзе И.И. и аспирант МФТИ Молин Ю.Н. (ныне академик РАН) из лаборатории академика В.В.Воеводского выполняли исследования механизма образования радикалов в образцах замороженных органических веществ. Уже были сформулированы общие представления о том, как происходит процесс образования радикалов при взаимодействии быстрых электронов с веществом.

Я все время узнавал что-то новое. Например, узнал, что линейные потери энергии быстрым электроном 0.02 эВ/А. Что величина потерь энергии электрона растет при уменьшении энергии электрона. Что процесс ионизации вещества идет до тех пор, пока не образуются электроны, не способные ионизовать молекулы, – с энергией меньше 5-7эВ. Потеряв энергию, электроны превращаются в «тепловые», судьба которых попасть в ловушку и образовать анион или рекомбинировать с катионом и образовать возбужденные состояния, радикал, атомы водорода или нейтральную молекулу.

Метод ЭПР позволял регистрировать только парамагнитные частицы – радикалы, катион-радикалы и электроны в ловушках, других продуктов ЭПР не измерял.

Визуальное наблюдение нестабильной окраски облученных образцов и их свечения свидетельствовало о том, что в веществе есть ион-радикалы, а пузырьки воздуха свидетельствовали о выделении летучих веществ, скорее всего, молекулярного водорода.

Обдумывая полученную информацию о первичных процессах радиолиза, я заключил:

- основной первичный процесс радиолиза (взаимодействия быстрого электрона с веществом) – ионизация молекул вещества. При этом образуются катионы молекул и вторичные электроны.
- вторичные процессы: рекомбинация катионов и электронов, образование при рекомбинации электронно-возбужденных состояний (синглетных и триплетных), излучение света возбужденными состояниями, химические превращения возбужденных молекул (образование радикалов и новых молекул), миграция по растворителю электронов, катионов, электронно-возбужденных состояний, захват катионов, возбуждений, захват электронов примесными и структурными центрами, нелинейные процессы – рекомбинация возбуждений и т.д.

Но это все возможные процессы, какие из них доминируют в конкретной системе предсказать нельзя, поскольку нет физических и математических моделей, связывающих характеристики химического состава и архитектуры упаковки молекул (для твердых веществ) с эффективностью процессов.

Я понимал, что именно установление этих связей и есть центральная задача науки в этой области.

После обеда появился шеф (так обычно называли своих руководителей студенты) и сказал, что теперь настало время обсудить мою будущую научную работу. ВГ сказал, что он начинает исследования нового явления – **радиотермолюминесценции**, и мне предстоит работать в этой области. Как и многие сотрудники лаборатории, Вадим, как он мне представился, был выпускником физфака МГУ (я был первым физтехом, попавшим на практику в лабораторию) и прекрасным физиком. Он обладал замечательным чувством юмора, ни один институтский капуста не проходил без его авторского и актерского участия, я тоже часто бывал объектом его вполне доброжелательных шуток. ВГ был старше меня лет на семь и всегда оставался старшим коллегой. Мое близкое общение с ВГ ограничилось коротким периодом, когда я выполнял под его руководством дипломную работу (1958-1961гг.). Но это был очень важный для меня кусок жизни, когда я участвовал в рождении новой научной области. Все начальное знание о явлении (так мне казалось) заключалось в его названии, состоящем из трех корневых слов - «радио» (радиолиз, а не радио!), «термо» (нагрев) и «люминесценция» (свечение).

На старте исследований эксперименты были предельно просты – в дюар с жидким азотом помещалась «лодочка» из бутылочной пробки большого диаметра, в центре которой мы проделывали отверстие и закрывали отверстие металлической сеткой. Внутри «лодочки» помещали кусочек полимера и относили дюар под ускоритель – место выхода пучка электронов. И покидали зал.

После облучения образца быстрыми электронами я забирал образец и приносил в смежное с ускорительным залом помещение. Там мы рассматривали облученный образец внутри дюара. Свечение образца со временем затухало и прекращалось. Образец до облучения был прозрачным и бесцветным, после облучения, сохраняя прозрачность, он приобретал окраску – становился красно-коричневым. Мы обратили внимание, что иногда образец заметно обесцвечивался. Предположив, что виновато освещение в зале, мы сравнили цвет образца до облучения и после облучения видимым светом. Действительно, образец можно было с помощью видимого света «отбелить». Обычно мы вынимали «лодочку» из дюара, размещали на столе и тушили свет. В темноте было видно, что образец светится, и в процессе размораживания до комнатной температуры спектр свечения и яркость изменяются со временем. В этом и состояло обнаруженное явление. Мы меняли вещества и видели, что спектр свечения каким-то образом зависит от природы вещества, иногда при размораживании свечение имело несколько температурных максимумов – разгоралось, затухало, опять разгоралось. Число таких «пигов» свечения как-то зависело от вещества. Мы также установили, что отбеленный образец при размораживании светится не так ярко, как неотбеленный. Это был этап наблюдения явления, и в качестве прибора использовались наши глаза.

После нескольких дней таких экспериментов мы осознали, что достаточно много знаем о явлении радиотермолюминесценции: при радиолизе в образце

накапливаются центры, поглощающие свет в видимой области спектра; что эти центры нестабильны – при облучении видимым светом они разрушаются, что именно эти разрушаемые центры ответственны за радиотермолюминесценцию, что эти центры при нагревании в одних температурах дают яркое свечение, а в других температурах яркость низкая. Возникло качественное описание процесса радиотермолюминесценции. Но я понимал, что это еще не наука.

Мы ничего не знали о том, что происходит с веществом на микро- и молекулярном уровне, и все наше описание касалось внешних проявлений поведения образца. Мы знали, что после облучения в нем должны образовываться возбужденные состояния, радикалы, ион-радикалы и стабилизированные электроны. Знали, что возбужденные состояния имеют времена жизни не более 1сек. И значит, послесвечение, которое затухало во времени десятки минут, можно отнести к гибели нестабильных частиц – рекомбинации радикалов или ион-радикалов. Я понимал, что, скорее всего, это так. Но чтобы в это поверили другие, надо было показать, что в образце действительно накапливаются радикалы или ион-радикалы, и интенсивность свечения пропорциональна скорости их рекомбинации и т.д. А до этих пор мое понимание останется только предположением.

Как мне объяснили руководители, наука, которой я занимаюсь, и состоит в том, чтобы разобраться, в чем физика процессов, определяющих свечение облученного образца при размораживании. И какие продукты радиолиза ответственны за радиотермолюминесценцию.

Метод визуального наблюдения давал лишь качественное знание. Но все-таки и спустя 50 лет я считаю, что в любом исследовании, когда позволяет явление, очень важно получить некую исходную информацию, опираясь только на органы чувств.

Вскоре руководитель сказал, что хватит наблюдать процесс, будем его изучать методом, который под рукой – ЭПР, а для оптических исследований закажем в мастерских прибор. Это было то романтическое и славное время, когда приборы не покупали, а либо делали своими руками, либо заказывали в мастерских института. В лаборатории были инженеры и механики, но они только помогали, задача конструирования, изготовления чертежей (скорее, эскизов) лежала на ученом, которому был нужен прибор. Я нарисовал под наблюдением руководителя эскизы нашего несложного прибора, мы сдали их в мастерские, и, спустя недолгое время, прибор был готов.

Я окончил третий курс МФТИ, впереди было два с половиной года до окончания института, и В.Никольский уверенно сказал, что к защите мы во всем разберемся. Время было замечательное. На семинарах я понял, что у каждого сотрудника лаборатории есть своя задача и свое явление, которое он пытается разгадать, ставит эксперименты, вместе с коллегами обсуждает идеи экспериментов и результаты. У меня создалось ощущение, что лаборатория – это большая добрая семья, и все дружно занимается наукой: ставят эксперименты, предлагают теории и снова ставят эксперименты и т.д. Все находятся в поиске ответов на

сформулированные загадки. Семинары же существуют для того, чтобы в тот момент, когда сам не можешь разгадать загадку, созвать всех соседей, рассказать им про свои проблемы и вместе попытаться найти ответ.

Сейчас, когда прошло столько времени, я с теплотой и благодарностью вспоминаю людей, которые были со мною рядом – Николая Яковлевича Бубена, Вадима Геннадьевича Никольского, Василия Николаевича Шамшева. Я им бесконечно благодарен за их советы, помощь, критику. За то, что всегда выслушивали мои предложения и идеи и, хотя порой подшучивали, никогда не обижали.

В качестве темы дипломной работы мне предложили исследовать радиотермолюминесценцию гомологического ряда синтетических каучуков. Мы планировали установить связь между химическим строением каучуков и кривой их термолюминесценции. Каучуки были взяты у коллеги ВГ из полимерной лаборатории в соседнем корпусе. (Так я узнал один из способов постановки исследовательских работ: придумываешь идею, придумываешь объект, идешь в соседнюю лабораторию, где такой образец может быть, объясняешь научную задачу, и коллега либо дает тебе то, что ты просишь, либо, поняв задачу, предлагает тебе что-то еще более интересное. Много раз потом я убеждался, что на этапе обсуждения идеи с новым человеком, который априори заинтересован получить новое знание для своих объектов, часто возникают новые идеи, которые до этого тебе не приходили в голову.)

Оставалось исследовать радиотермолюминесценцию каждого образца и объяснить, с чем она связана. Прибор был изготовлен довольно быстро. Он был прост и удобен. Кусочек полимера закреплялся в устройстве, которое по форме напоминало большой карандаш, в головной части размещалась термopара, и к ней вплотную прикреплялся образец. После облучения, для регистрации зависимости изменения свечения облученного образца от температуры, «карандаш» вставлялся в темный бокс, основным элементом которого был фотоумножитель. Образец размещался непосредственно перед входным окном этого фотоумножителя. Между образцом и окном фотоумножителя в случае необходимости можно было поставить светофильтр. Такая простейшая установка позволяла напрямую измерять зависимость интенсивности термолюминесценции от температуры. Установка не позволяла измерять изменение спектра в процессе размораживания. Мы понимали, что это важно, но такие измерения требовали создания очень сложной (по тем временам) установки. Спектральные измерения могли бы дать ответ на вопрос о природе центров, ответственных за термолюминесценцию. Используемая же методика ответа на данный вопрос, увы, не давала. Мы только предполагали, что свечение возникает при рекомбинации электронов и катион-радикалов или радикалов, когда при размораживании возникает их подвижность. Во время выполнения работы стало ясно, что пики свечения на температурной зависимости связаны с размораживанием подвижности каких-то нестабильных частиц, при гибели которых возникает свечение. Как оказалось в дальнейшем, есть хорошая корреляция между температурой появления свечения и появлением подвижности

матрицы. На основе явления радиотермолюминесценции был разработан метод исследования возникновения подвижности в веществах.

Я участвовал в исследовании «с нуля» и видел, как из «незнания» рождается знание. Как надо охотиться за знанием, какие вопросы надо задавать Природе. Я отчетливо осознал, что критерием истинности гипотез, с помощью которых мы пытаемся описать наблюдающиеся экспериментальные результаты, является только новый успешный эксперимент.

И еще я ощутил как это здорово, что объект исследования можно «держать в руках», что я сам мог спланировать и выполнить эксперимент. И еще то, что я мог наблюдать глазами изменение некоторого свойства образца – его свечения.

Какое знание было добыто нами за годы выполнения диплома и какие компетенции (знание и умение) я приобрел за это время?

1. Исходные вещества состоят из малых молекул и больших молекул (в т.ч. полимеры). При комнатной температуре они могут быть жидкими и твердыми. При замораживании до низких температур все объекты исследования – твердые вещества.

2. После облучения вещество превращается из однородного по химическому составу (состоит из молекул одного сорта) в многокомпонентную систему (некоторые молекулы исходного вещества превращаются в вещества иного строения и состава). Как правило, структура объекта не изменяется. Доля превращенных молекул вещества обычно составляет не более 1%. Можно говорить о том, что при радиоллизе происходит усложнение объекта по химическому составу при сохранении структуры.

3. При радиоллизе молекулы исходных веществ превращаются в нестабильные частицы (радикалы, ион-радикалы, возбужденные состояния) и стабильные молекулы, образовавшиеся из исходных молекул, радикалов, ион-радикалов. Нестабильные образования при комнатной температуре имеют малое время жизни и погибают, а при низких температурах (77K) погибают только электронно-возбужденные состояния, а радикалы и ион-радикалы могут сохраняться длительное время.

Метод ЭПР, который я использовал в работе, позволял нам регистрировать парамагнитные частицы – наблюдать спектры, из которых мы определяли концентрацию парамагнитных частиц в образце и строение этих парамагнитных частиц.

Спектры поглощения и люминесценции мы не измеряли, и контролировали только интегральное свечение от всех излучающих частиц.

4. Облученные ионизирующим излучением замороженные вещества при разогреве светятся. Интенсивность высвечивания немонотонно зависит от температуры и имеет, как правило, несколько температурных максимумов свечения. Положение температурных максимумов в полимерах соответствует возникновению подвижности малых (метильных) и больших фрагментов (структурным переходам) и фазовым превращениям вещества (температура стеклования и плавления).

Итак, при размораживании вещества подвижность молекул размораживается немонотонно, и есть несколько температурных областей, в которых возникает подвижность – подвижность отдельных фрагментов молекул или молекул как целого (структурных или фазовых переходов).

5. Природа свечения – природа радиотермоллюминесценции связана с рекомбинацией нестабильных частиц, образовавшихся при радиолизе. Интенсивность свечения радиотермоллюминесценции зависит от дозы облучения, и максимум свечения лежит в интервале дозы 1-5Мрад. Оказалось, что интенсивность свечения может быть снижена в 10-100 раз при освещении облученных образцов видимым светом. Что при фотоосвещении наблюдается свечение, а после выключения освещения свечение медленно затухает. В результате освещения в ряде случаев параллельно с уменьшением интенсивности радиотермоллюминесценции (однако форма кривой не изменяется) уменьшается интенсивность окраски образцов, и изменяется спектр ЭПР облученных образцов. Для объяснения природы свечения можно было предполагать, что свечение обусловлено рекомбинацией радикалов или/и стабилизированных ион-радикалов и электронов.

Анализ спектра ЭПР показал, что спектр ЭПР облученных образцов представляет собой наложение двух спектров, один из которых линейно растет до доз 70 Мрад, и мы его связали с радикалами, а интенсивность второго растет до доз 1-5 Мрад, и можно было его приписать ион-радикалам вещества.

Вся совокупность фактов свидетельствовала в пользу предположения, что радиотермоллюминесценция связана с рекомбинацией ион-радикалов и стабилизированных электронов и образованием электронновозбужденных молекул, излучение которых ответственно за термоллюминесценцию.

В экспериментах с применением метода ЭПР я получил возможность не только экспериментально «щупать» квантовое свойство вещества – магнитный момент электрона, но и наблюдать, как окружение влияет на эту характеристику. Это было самое сильное потрясение от всего периода работы над дипломом. Я много раз слушал лекции и решал задачи на занятиях по физике и квантовой механике, но всегда магнитный момент электрона оставался чем-то неосознанным и потусторонним. А в этих экспериментах я измерял концентрацию этих частиц.

6. Метод радиотермоллюминесценции косвенный и не говорит ничего о типе возникающей подвижности. Только сопоставление результатов с измерениями подвижности методом ЯМР и другими «абсолютными» методами позволяло нам сделать вывод, с чем связан тот или иной температурный пик.

7. Я узнал, что вещества, которые мы изучали, были «грязные», т.е. содержали молекулы, отличные по строению от основного вещества, но именно эти примеси иногда и определяли свечение образцов. С тех пор я с большой осторожностью отношусь к надписи на упаковках с веществом и всегда помню, что стоит поинтересоваться, сколько и какие примеси присутствуют в веществе. Как правило, примеси только влияют на интересующие вас характеристики, но иногда они эти характеристики определяют.

8. Я понял, что каждый наблюдаемый эффект может быть объяснен разными способами, и поиск правильного объяснения составляет основную задачу науки. И еще я понял, что дорога познания долгая, и идет она через выдвижения гипотез, постановку экспериментов, которые отклоняют или подтверждают гипотезы, и выдвижение новых гипотез и т.д. и т.д.

9. Да, я узнал много нового и интересного. Но я понял также, что пока занимаюсь, в известной мере, эмпирической наукой. Эта наука сильно отличалась от науки, лекции о которой я слушал на Физтехе. В ней были качественные модели процесса, но не было их количественного описания, не было математики. Я понимал, что причина в том, что объект сложный по составу, строению и по количеству процессов, которые происходят в веществе. Мне эта ситуация не очень нравилась.

10. Главная задача, которую нам следовало решить, звучала так: установить связь между химическим составом молекул и структурой вещества и характеристиками радиотермолюминесценции. Эту задачу мы до конца не решили, да и решить за отведенное время не могли.

Но в фантазиях я иногда видел модель, которая учитывает все процессы, много уравнений и формул из которой можно было бы предсказать, зная химический состав и структуру исходного вещества. Например, предсказать дозу облучения и спектр свечения вещества, положение структурных превращений и т.д. Однако отведенное мне на изучение радиотермолюминесценции время не по моей воле закончилось, и мне была предложена другая работа.

В эту область науки я уже не вернулся и со временем перестал следить за ее развитием.

Первое время я жалел, что покинул эту тему, но вскоре новая работа меня увлекла, и я с удовольствием вспоминал первый опыт в настоящей науке. Мой первый опыт был интересен и успешен (я стал соавтором двух полноценных публикаций и двух кратких сообщений в ведущих отечественных журналах).

Итак, весной 1961 г. я защитил диплом и стал инженером-физиком.

Глава 2. Новая тематика. Триpletные состояния при радиолизе и фотолизе твердых веществ. (В самостоятельном плавании.)

Свободных вакансий в лаборатории Н.Я.Бубена не было, и я оказался в подвешенном состоянии: не знал, где будет мое будущее место работы.

В начале 60-х годов прошлого века начали строить много научных городков: Новосибирск, Черноголовка. Мои товарищи тоже выбирали свое будущее. Как-то меня за компанию позвали к Ковальскому А.И., который формировал лабораторию в Институте кинетики и горения в Новосибирске. Мы поговорили, но продолжения не получилось – тематика меня не привлекала. Вскоре НЯ предложил мне подумать о Черноголовке, и я стал ждать вакансию для зачисления в филиал ИХФ в

Черноголовке. Там пока не было ни места для работы, ни вакансии (зачислили меня в 1962г., полгода я был безработным).

Задумка была такой: я буду продолжать работу в лаборатории НЯ в Москве и параллельно начинать работу в Черноголовке. Как это будет происходить, я не понимал, но особенно и не задумывался. Надеялся, что все будет хорошо.

Однажды НЯ позвал меня к себе и сказал: «Давайте подумаем о новой научной теме для Вас.»

Он вручил мне статью проф.Хатчинсона(J.Chem.Phys., 32, 1261, (1960)), попросил прочитать ее и через несколько дней прийти для обсуждения.

Поручение НЯ я выполнил, статью прочел. Это была публикация об исследовании спектров ЭПР триплетных состояний молекул нафталина при возбуждении светом замороженного стеклообразного раствора (77К) нафталина в этаноле в резонаторе ЭПР спектрометра. При освещении образца светом в полосе поглощения нафталина в этаноле возникал интенсивный сигнал ЭПР в магнитном поле 1600 эрстед. Это было первое в мире наблюдение триплетных состояний методом ЭПР. В триплетном состоянии молекула обладает спином 1, и значит, может быть зарегистрирована методом ЭПР. (До этой работы триплетные состояния ароматических молекул регистрировались по излучению света триплетными молекулами (фосфоресценции) и магнитной восприимчивости (на магнитных весах). После выключения света сигнал ЭПР экспоненциально уменьшался со временем, характерным для данного соединения (2.4 сек). Так же, как спектры фосфоресценции, спектры ЭПР разных ароматических молекул отличаются друг от друга, и метод ЭПР позволяет идентифицировать ароматические молекулы и определить их концентрацию триплетных состояний.

Идея Н.Я. состояла в том, чтобы начать исследования процессов с участием триплетных молекул в замороженных растворах при возбуждении растворов пучком быстрых электронов и исследовать роль триплетных состояний в радиационно-химических процессах. Эти исследования дополняли исследования процессов с участием радикалов и ион-радикалов, которые уже проводились в лаборатории.

ЭПР под пучком быстрых электронов в лаборатории был, я приобрел опыт работы на этой методике в период выполнения диплома, так что оставалось только правильно выбрать объект и надеяться, что чувствительности нашего прибора хватит для регистрации триплетных состояний при радиолизе.

В качестве объекта мы решили выбрать твердые стеклообразные (аморфные) растворы ароматических молекул. И поставили перед собой задачу: установить закономерности образования триплетных состояний добавки при возбуждении образца пучком быстрых электронов и зависимость эффективности образования от химического состава молекул добавки и матрицы.

В экспериментах проф.Хатчинсона раствор возбуждали светом непосредственно в полосе поглощения молекулы нафталина. В нашем случае из поглощенной образцом энергии только малая доля (отношение электронной доли добавки и растворителя) поглощенной энергии приходилась на нафталин, но, по

нашим оценкам, ожидаемая концентрация триплетных состояний была достаточно для регистрации.

В качестве первых объектов выбрали растворы нафталина в полистироле и полиметилметакрилате. Таким образом, в отличие от моих предыдущих исследований, изначально в качестве объекта исследования была выбрана двухкомпонентная система.

В первых же экспериментах нам удалось зарегистрировать триплетные состояния – наблюдать интенсивный сигнал ЭПР триплетных состояний при 1600 эрстед. Сигнал ЭПР по форме и положению совпадал с сигналом, наблюдаемым в публикации Хатчинсона, и при выключении пучка электронов экспоненциально уменьшался со временем 2.4 сек.. Это указывало на то, что мы действительно наблюдали триплетное состояние нафталина. В облученном образце был виден также сигнал ЭПР в магнитном поле 3200 э, который мы отнесли к спектру ЭПР ион-радикалов или радикалов матрицы. Ура, нам впервые удалось зарегистрировать методом ЭПР триплетные состояния под пучком быстрых электронов!

Я был счастлив и побежал к Н.Я. рассказать о нашем успехе. Н.Я. спокойно выслушал меня и сказал: «Ну, вот и начинай разбираться с тем, что наблюдал». Эту рекомендацию исследователю я запомнил и исполняю по сегодняшний день: **«РАЗБИРАЙСЯ С ТЕМ, ЧТО ТЫ НАБЛЮДАЛ» (Как напутствие перед дальней дорогой в науке).**

Эти первые эксперименты на многие годы связали мою жизнь с исследованием триплетных состояний молекул. Моя первая научная группа, которая была организована в Черноголовке в 1964 г., так и называлась: «Группа триплетных состояний». После зачисления в штат филиала ИХФ в Черноголовке я, не прекращая работы над диссертацией в Москве, приступил к организации исследований в Черноголовке. Работа моя делилась на две части – работаю в Москве (в те дни, когда мне выделяли время) под пучком быстрых электронов, а остальное время – в Черноголовке.

Я обрадовался возможности начинать все на пустом месте, вдали от начальства. Я мог сам планировать, организовывать работу и заниматься теми задачами, которые мне были интересны. Мне в жизни сильно повезло: я практически никогда не имел начальников, которые ограничивали бы мою самостоятельность в принятии решений.

Моим руководителем по Москве и Черноголовке оставался Н.Я. Его вполне устраивали периодические отчеты о том, что я делаю. При этом обычно он, после моих восторженных рассказов о том, что мы наблюдали, и как хорошо наши научные результаты совпадают с нашими теориями, умел задать вопросы, которые ставили меня в тупик, поскольку обнаруживал в модели противоречия, и я отправлялся восвояси продолжать заниматься экспериментом и думать над заданными Н.Я. вопросами. Именно общение с Н.Я. сформировало у меня осторожное отношение к самым первым идеям, которые приходят в голову при обдумывании результатов эксперимента. Надо сказать, что методологию научного

поиска в МФТИ не преподавали, этому можно было научиться только в процессе работы с опытным коллегой.

Все исходное знание о триплетных состояниях в стенах нашей лаборатории было у меня, и я понимал, что этих знаний очень мало. В тот первый период я пытался ходить и задавать вопросы коллегам. Я не стеснялся и, как правило, встречал поддержку. Литературы по теме почти не было, и я писал письма российским специалистам (И.М.Розману и В.Л.Ермолаеву) с вопросами и всегда получал развернутые ответы.

Ситуация была уникальная: был объект, было наблюдение, метод и полная свобода предлагать вопросы и планы эксперимента.

Извечный вопрос: «Что делать?». Что делать дальше, когда, казалось бы, все в твоих руках – объект и метод! И вот тут, оказывается, начинается самое трудное! Что ты хочешь узнать об объекте, что уже известно об объекте, что самое интересное? Как богатырь из сказки на развилке трех дорог: по какой дороге идти? Проблема выбора каждого следующего эксперимента – ключевая в науке, правильный выбор определяет возможность достижения цели и скорость приближения к цели.

Что мы уже знали о триплетных состояниях? Только то, что в замороженном растворе нафталина в толуоле под пучком быстрых электронов триплетные состояния нафталина методом ЭПР наблюдаются, а в замороженном растворе этанола не наблюдаются.

Мы обсуждали возможные вопросы, интересные нам:

1. Каким образом, в результате каких процессов при радиоллизе образуются триплетные состояния в стеклообразных растворах, насколько это широкий класс систем, как зависит процесс образования триплетных состояний от химической природы матрицы и ароматической добавки (в нашей системе и подобных системах)?
2. Какую информацию о природе триплетных состояний можно получить, анализируя форму спектра ЭПР, как зависит форма и другие характеристики спектра ЭПР триплетных состояний от структуры ароматической молекулы (связь: структура молекулы – свойства, форма и другие свойства спектра) и растворителя и т.д.? Можно ли из этих исследований получить информацию о природе взаимодействия триплетных возбужденных молекул с окружающими молекулами матрицы?
3. Что такое стеклообразный раствор, какова упаковка молекул матрицы, равномерно ли распределена добавка в стекле, какова упаковка молекул растворителя вокруг добавки, сколько молекул растворителя вокруг и т.д.?
4. Как взаимодействует быстрый электрон с молекулами матрицы и добавки, и что происходит с молекулами вещества, какие короткоживущие и долгоживущие частицы и состояния возникают и т.д.?

Казалось, что количество вопросов огромно, и мы никогда не доберемся к цели. Но была и другая логика, взятая из популярного анекдота: «...нечего рассуждать - трясти надо...»

Главным, конечно, оставался вопрос о механизме образования триплетных состояний добавки при радиолизе растворов.

В новой работе мы исследовали, что происходит в образце при облучении электронами, и круг потенциальных участников процесса образования триплетных молекул добавки был широк.

Мы начали с измерения радиационного выхода триплетных состояний молекул добавок на 100эВ. – число образующихся триплетных состояний добавки при поглощении твердым раствором 100эВ. Из всех изученных нами растворов (полистирол, полиметилметакрилат, метилциклогексан, этанол и толуол) максимальный радиационный выход наблюдался для замороженных растворов в толуоле и был равен 6. В спиртовом растворе триплетные состояния не были зарегистрированы (это означало, что радиационный выход был меньше 0.1...), в остальных растворителях радиационный выход триплетных состояний был равен около 1.5/100 эВ. Высокое значение радиационного выхода триплетных состояний в растворах толуола указывало на то, что из 100эВ поглощенной в веществе энергии после всех трансформаций запасается в виде триплетных молекул добавки $E(t)=6 \times 2.5 \text{эВ}$ (энергия триплетного состояния добавки) = 15.5эВ, т.е. 15% поглощенной при радиолизе энергии. Величина очень большая. Доля энергии, поглощаемая добавками и рассчитанная из электронной доли добавки в растворе, для нашего образца составляла 0.3эВ. Превышение измеренного значения над этой величиной означало, что молекулы добавки возбуждаются не только за счет прямого возбуждения, но и за счет переноса энергии поглощенной матрицей на добавку. Мы решили проверить зависимость радиационного выхода триплетных состояний от типа добавки (нафталин, дейтеронафталин, дейтеродифенил и коронен) и убедились, что радиационный выход триплетных состояний в полистироле с точностью эксперимента для всех добавок одинаков, т.е. не зависит от свойств добавки и определяется матрицей.

Каким же образом энергия, выделенная в веществе, переносится на добавку?!

Процессы переноса электронного возбуждения в твердом веществе уже были известны. Был открыт процесс синглет-синглетного (индуктивно-резонансного, 1948 г., Ферстер) и триплет-триплетного (обменно-резонансного, 1958 г., Теренин, Ермолаев) переноса энергии между донором и акцептором энергии. Были открыты процессы миграции электронов и «дырок» в твердых веществах. Было известно, что в молекулярных кристаллах перенос энергии осуществляют экситоны Френкеля. Но какие процессы ответственны за образование триплетных состояний добавки при радиолизе неупорядоченных твердых растворов?

Тут пригодился метод альтернативных гипотез.

Мы стали рассматривать процесс образования триплетных состояний добавки при радиолизе как процесс включающий несколько стадий:

Первая стадия – образование ион-радикалов и электронов, в которых запасена поглощенная веществом энергия пучка электронов.

Вторая стадия – рекомбинация этих частиц и образование синглетных и триплетных экситонов матрицы.

Третья стадия – перенос экситонов на добавку. В твердых аморфных матрицах процесс переноса энергии не сопровождается массопереносом. Это значит, что процесс заключается в передаче энергии от одной молекулы другой.

И мы сформулировали альтернативные гипотезы образования триплетных состояний молекул добавок, учитывающий перенос энергии:

- 1) образование первичного катион-радикала и диффузионное перемещение «дырки» за счет последовательного перепрыгивания электрона от места образования до добавки и образование катион-радикала добавки. Рекомбинация катион-радикала добавки с электроном может дать триплетное состояние;
- 2) образование в матрице синглетных и триплетных экситонов, их диффузия и захват добавкой с образованием триплетной молекулы добавки.

Теперь предстояло поставить эксперименты, которые позволили бы отбросить некоторые из гипотез.

Все механизмы предполагают перенос энергии, но перенос осуществляется с помощью либо дырки, либо синглетного экситона, либо триплетного экситона.

Если перенос энергии связан с переносом «дырок» и синглетных экситонов, то у добавки может заселяться синглетное и триплетное состояние, в то же время, если энергия на добавку переносится только триплетными экситонами, заселяться будет триплетное состояние добавки. Это значит, что если мы измерим спектр радиoluminesценции добавки, то по форме спектра сможем судить о роли указанных механизмов переноса энергии.

Отличить механизм миграции «дырок» от экситонов можно, вводя в матрицу акцепторы «дырок».

Надо было измерить радиoluminesценцию растворов. Но готовой установки у нас не было. Создание установки, позволяющей проводить исследования спектральными методами на ускорителе быстрых электронов, было делом сложным и вряд ли осуществимым за короткое время. И тогда мы приняли решение создать в Черноголовке настольный ускоритель, где в качестве источника быстрых электронов будет электронно-лучевая пушка телевизионной трубки. Такой стенд мы сделали быстро, и на нем один и тот же образец можно было возбуждать электронами (4кэВ) и светом в полосе поглощения матрицы. Поскольку для регистрации мы использовали очень чувствительный метод по флуоресценции и фосфоресценции, не было нужды пристраивать спекрофлуориметр к большому

ускорителю. Достаточно было использовать телевизионную пушку. Это было простое и дешевое решение сложной задачи.

На этой установке были исследованы замороженные растворы ароматических добавок в толуоле, и измерена зависимость их спектров радиolumинесценции от концентрации акцепторов триплетных экситонов толуола. Мы сравнили спектр радиolumинесценции со спектром фотolumинесценции при возбуждении в полосе поглощения матрицы, когда в матрице могут рождаться и мигрировать синглетные экситоны и образовавшиеся из синглетных экситонов триплетные экситоны.

Отличие возбуждения образца светом в полосе поглощения матрицы от возбуждения образца электронным пучком состоит в том, что при возбуждении электронами в матрице наблюдается «зоопарк» состояний: возбужденные состояния молекул разной энергии, радикалы разного строения, ион-радикалы, стабилизированные электроны. При возбуждении светом разнообразия меньше: только возбужденные синглетные и триплетные состояния. Сопоставление двух способов возбуждения образца должно было помочь разобраться с процессами радиолиза. Эксперименты, выполненные на этой установке, показали, что форма спектров излучения при радиационном возбуждении растворов и сенсibilизированном (через возбуждения матрицы) близки. Но доля фосфоресценции в этих спектрах значительно превышает долю фосфоресценции при возбуждении добавки в полосе синглет-синглетного поглощения. Было показано, что зависимость сенсibilизированной флуоресценции и фосфоресценции добавки от концентрации добавки в растворе описывает формула Штерна-Фольмера, и диффузионная длина пробега триплетных возбуждений толуола, равная 90\AA , соответствует расстоянию переноса энергии, определенной по данным ЭПР. Эти результаты, а также отсутствие влияния акцепторов зарядов на спектры и интенсивность радиolumинесценции, показали, что основным механизмом образования триплетных состояний в ароматических матрицах является триплет-триплетный перенос энергии от матрицы на добавку.

Механизм образования триплетных состояний матрицы при радиолизе может включать: рекомбинацию катион-радикалов матрицы и электронов, синглет-триплетную конверсию и прямое возбуждение триплетных состояний матрицы электронами. Анализ литературы показал, что большинство экспериментальных результатов подтверждают: основным каналом генерации триплетных возбуждений матрицы является процесс рекомбинации. При рекомбинации зарядов отношение вероятности образования триплетных состояний выше вероятности образования возбужденных синглетных состояний (3:1). Однако после ряда экспериментов оказалось, что это соотношение не выполняется. Так, для ксилола вероятность образования синглетных состояний при рекомбинации равна 0.5, а это указывает на отношение синглетов к триплетам как 1:1.

Результаты этих исследований были опубликованы в статьях и легли в основу моей диссертационной работы на соискание степени кандидата физико-математических

наук «Возбуждение триплетных состояний ароматических молекул быстрыми электронами» Москва 1967г, ИХФ (филиал) АН СССР.

Какое знание было добыто нами за годы выполнения кандидатской диссертации, и какие умения я приобрел за это время?

Вот главные выводы диссертации:

1. Впервые было показано, что при радиоллизе твердых растворов ароматических молекул в большом наборе растворителей образуются с высоким выходом триплетные состояния добавок. Образование триплетных молекул добавки обусловлено переносом энергии от матрицы на добавку. Механизм, по которому возбуждение переходит от матрицы на добавку – диффузия триплетных возбуждений (триплетных экситонов Френкеля) по матрице и захват триплетных экситонов молекулами добавки. В процессе радиолиза в образцах накапливаются радикалы, и при этом снижается стационарная концентрация триплетных состояний. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении в раствор стабильных радикалов. Это указывает на то, что радикалы выступают конкурентами за захват передаваемой на добавку энергии и подтверждает, что перенос энергии осуществляется триплетными экситонами. Установлено, что стационарная концентрация триплетных состояний увеличивается по гиперболическому закону с ростом мощности дозы облучения в интервале 1мрад/мин - 60 мрад/мин. Однако в толуоле концентрация стремится к значению концентрации молекул добавки в растворе, а в полистироле предельное значение составляет только 20% от концентрации добавки в растворе. Это может указывать на протекание процессов дезактивации триплетных состояний короткоживущими продуктами радиолиза.
2. Было показано, что радиационный выход триплетных состояний добавки зависит от химического строения молекул матрицы и, в пределах точности эксперимента, не зависит от химической природы добавки. Из этого следует, что лимитирующей стадией образования триплетных состояний добавки является процесс образования синглетных и триплетных возбуждений молекул матрицы и миграция этих возбуждений по матрице.
3. Механизм процесса образования синглетных и триплетных возбуждений матрицы состоит в рекомбинации зарядов в матрице.
4. Опираясь на полученный эксперимент, была предложена математическая модель процесса образования триплетных молекул добавки твердых растворов, и получено выражение для связи между радиационным выходом триплетных состояний добавки, концентрацией добавки и дозой облучения, хорошо описывающая экспериментальные зависимости.

Диссертационная работа научила меня не только эксперименту, но и тому, как вести анализ фактов, продвигаясь к истине.

Очень полезным в этой связи оказались идеи статьи из журнала «Вопросы философии» за 1965г «Метод строгих выводов» Дж.Платта, с которыми нашу

группу познакомил один из первых сотрудников – В.А.Сажников (он и сегодня работает в моей лаборатории в Центре фотохимии).

Автор предлагает при анализе каждой проблемы реализовывать следующие шаги:

- 1) выдвижение альтернативных гипотез,
- 2) выбор эксперимента, который подтвердит одну или несколько гипотез,
- 3) проведение эксперимента, чтобы получить ясный результат –

Повторное проведение всей процедуры и т.д.

«Схема напоминает, что мы должны выбирать гипотезы и выбирать решающий эксперимент, а затем делать следующий шаг».

Этот метод кажется тривиальным, но систематическое применение этого метода позволяет развить технологию мышления и, поверьте моему опыту, очень полезен в поисках.

Первые результаты исследований Группы возбужденных триплетных состояний в Черноголовке

Экситоны в органических стеклах.

При возбуждении органических стекол быстрыми электронами наблюдается эффективный перенос энергии по этим средам. Полученные экспериментальные факты не противоречили предположению об образовании в матрице электронно-возбужденных состояний молекул матрицы и их миграция по матрице. Также при этом экспериментально наблюдалось образование триплетных возбуждений молекул добавки. Для описания процессов переноса энергии в диэлектриках Я.И.Френкель предложил модель экситона, представляющего собой электронное возбуждение атома (молекулы) в узле решетки матрицы. Экситонные представления мы использовали для описания переноса энергии в замороженных растворах и полимерах. В экспериментах по радиолизу мы регистрировали триплетные состояния добавки, и вывод о существовании экситонов матрицы делали из этих косвенных экспериментов.

Нами был выполнен цикл исследований, направленный на установление механизма процессов переноса экситонов в стеклообразных растворах. Для этого были исследованы растворы ароматических добавок в толуоле и в бинарных растворителях толуол-метилциклогексан. Если перенос энергии связан с перескоком возбуждения с одной молекулы толуола на другую, то вероятность этого процесса должна зависеть от механизма взаимодействия между молекулами толуола и отличаться для индуктивно-резонансного и обменно резонансного механизма. Можно было ожидать, что зависимости сенсibilизированной флуоресценции и фосфоресценции добавки при изменении концентрации толуола будут отличаться.

Анализируя характер зависимостей можно будет установить природу экситона, ответственного за перенос энергии и характер взаимодействия, который определяет механизм элементарного скачка возбуждения.

Было установлено, что при таком разбавлении для бинарных растворов квантовый выход сенсibilизированной флуоресценции добавки возрастает с ростом концентрации толуола по закону, близкому к $C^{-4/3}$, где c – концентрация толуола, а квантовый выход сенсibilизированной фосфоресценции изменяется в зависимости от концентрации толуола по экспоненциальному закону.

Была сформулирована модель процесса и теоретически рассчитана зависимость сенсibilизированной флуоресценции от концентрации толуола в бинарном растворе и установлено, что зависимость сенсibilизированной флуоресценции хорошо описывается диффузионной моделью в предположении, что элементарный скачок связан с индуктивно-резонансным механизмом переноса энергии между молекулами толуола, а сенсibilизированная фосфоресценция описывается моделью в предположении, что элементарный скачок возбуждения описывается обменно-резонансным взаимодействием.

Была исследована зависимость квантового выхода сенсibilизированной флуоресценции и фосфоресценции нафталина от концентрации нафталина в толуоле и показано, что первая зависимость описывается формулой Штерна-Фольмера, в то время как зависимость квантового выхода сенсibilизированной фосфоресценции описывается более сложной формулой. Это обусловлено тем, что в отличие от сенсibilизированной флуоресценции сенсibilизированная фосфоресценция обусловлена заселением триплетного состояния добавки по двум каналам: триплет-триплетного переноса и синглет-синглетного переноса с последующей конверсией возбуждения на триплетный уровень, и тем, что квантовый выход триплетных возбуждений зависит от концентрации нафталина в толуоле. Рассчитанные значения среднего квадратичного смещения синглетных и триплетных экситонов в толуоле равны соответственно: 40-50Å и 80-90Å.

1. Фосфоресценция, сенсibilизированная растворителем. I. Сравнительное изучение фосфоресценции примеси при возбуждении светом, поглощаемым примесью, и светом, поглощаемым растворителем. печ. Химия высоких энергий, т. 2, № 3, с.215-219, 1968, И.Г.Батеха, Ю.В.Шекк, М.В.Алфимов
2. Фосфоресценция, сенсibilизированная растворителем печ. Изв. АН СССР, сер.физ., т.32, № 9, с. 1488-1491 1968 И.Г.Батеха, Ю.В.Шекк, М.В.Алфимов
3. Фосфоресценция, сенсibilизированная растворителем. II. Диффузный характер процесса переноса энергии на примесь. печ. Химия высоких энергий, т.3, № 1, с.48-53, 1969, И.Г.Батеха, Ю.В.Шекк, М.В.Алфимов
4. Триплет-триплетная аннигиляция в стеклообразных растворах толуола при 77 О К. печ. Изв. АН СССР, сер.физ., т.34, № 3, с. 675-677, 1970, И.Г.Батеха, В.И.Гордеев, Ю.В.Шекк, М.В.Алфимов

Высоковозбужденные триплетные состояния молекул, физические и химические процессы с их участием.

В стеклообразных растворах ароматических соединений триплетные состояния молекул обладают очень большим временем жизни (1-20 сек) и поэтому, даже при малой интенсивности возбуждающего света, значительная доля молекул добавки переходит в электронновозбужденное триплетное состояние. Это приводит к тому, что триплетно возбужденные молекулы начинают эффективно поглощать свет в полосе триплет-триплетного поглощения и в растворе образуются высоковозбужденные триплетные молекулы с энергией 5-6 эв.

Исследованы следующие процессы с участием высоковозбужденных молекул добавок:

- триплет-триплетный перенос энергии от возбужденных в высшее триплетное состояние молекул добавки на молекулы матрицы, приводящий к образованию триплетных экситонов матрицы, и химическим превращениям молекул матрицы (цис-транс изомеризации молекул матрицы, диссоциации молекул матрицы); установлен обменно-резонансный характер механизма переноса энергии и высших триплетных состояний на матрицу.
- рассчитано характерное расстояние переноса энергии - 6Å; Эффективность процесса высока и в ряде случаев достигает 20-30%;
- ионизации молекул добавки с образованием ион-радикалов добавки;
- диссоциация молекул добавки с образованием радикалов; обнаружен изотопический эффект реакции и показано, что зависимость квантового выхода диссоциации и изотопического эффекта от энергии возбуждения имеют соответственно максимум и минимум, которые соответствуют области пересечения терма триплетного состояния и термина диссоциации;
- установлено, что в метициклогексане процесс переноса возбуждения из высших триплетных состояний на матрицу не наблюдается, но при добавлении в раствор акцепторов электрона наблюдается эффективная дезактивация высоковозбужденных триплетных состояний с образованием молекул добавки в основном состоянии.

1. Двухквантовая фотоионизация и депротонирование ароматических аминов в кислых средах при 77К., печ. Химия высоких энергий, т. 5, № 2, с.121-124, 1971, 4, В.А.Смирнов, В.А.Сажников, О.М.Андреев, М.В.Алфимов

2. Участие высоковозбужденных триплетных молекул в двухквантовой фотоионизации., печ. Докл.АН СССР, т. 191, № 1, с. 103-107, 1970, В.А.Смирнов, Н.В.Серегин, В.Я.Агроскин, М.В.Алфимов

3. Преддиссационный механизм распада электронно-возбужденных молекул углеводов, печ., Оптика и спектроскопия, т. 33, № 2, с.230-236, 1972, 7, В.А.Смирнов, В.Г.Плотников, Ю.А.Завьялов, М.В.Алфимов
4. Изотопический эффект фотодиссоциации молекул углеводов. печ. Оптика и спектроскопия, т. 32, № , 1972, В.А.Смирнов, В.Г.Плотников, Ю.А.Козлов, В.М.Гебель, М.В.Алфимов
5. Изотопический эффект в процессах фотодиссоциации триплетных возбужденных молекул. печ. Оптика и спектроскопия, т. 32, № 4, с.694-701, 1972, 8, В.Г.Плотников, Ю.И.Козлов, В.А.Смирнов, В.М.Гебель, М.В.Алфимов
6. Triplet-triplet absorption and energy transfer from high triplet states. печ. Spectrochimica Acta, v. 27A, pp.329-341, 1971, I.G.Batekha, Yu.B.Sheck, V.I.Gerko, M.V.Alfimov
7. Эффективность переноса энергии с высших триплетных уровней. печ. Оптика и спектроскопия, т. 30, № 3, с.456-460, 1971, 5, В.И.Герко, Ю.В.Шекк, И.Г.Батеха, М.В.Алфимов

Глава 3. Фотохимические реакции образования люминофоров и люминесцентная фотография.

Предыдущий цикл исследований, посвященный высоковозбужденным триплетным состояниям, как нам казалось, был завершен. Мы размышляли над тем, что делать дальше. Используя имеющиеся у нас методы, нового знания мы получить не могли. Оставались неизученными и неизмеренными динамические характеристики: времена жизни синглетных и триплетных экситонов матрицы, время жизни синглетных возбужденных состояний добавки и высших триплетных состояний. Но это требовало развития совсем новой техники исследования – измерения пико- и фемтосекундных процессов. Такие приборы в мире уже начинали строить, и мы участвовали в этом строительстве, но первую публикацию с использованием пикосекундного спектрометра мы сделали только в 1980г.

В 1973г. я защитил докторскую диссертацию «Перенос энергии и двухступенчатые реакции с участием триплетного состояния». Мои коллеги-соавторы защитили кандидатские диссертации. Мы обсуждали будущие возможные изменения тематики исследований. Некоторые из моих коллег предлагали расширять круг объектов исследования, но продолжить исследования тех же явлений и сосредоточиться на установлении связи эффективности процессов с химическим строением молекул. Было предложение перейти к исследованиям переноса энергии в молекулярных кристаллах. Даже успели заказать 16 кг нафталина для выращивания методом зонной плавки монокристаллов нафталина, в связи с чем стали объектом для шуток в новогоднем капустнике. Но мне казалось, что настал момент осмотреться и найти более масштабную задачу для приложения наших сил и компетенций. Наш опыт работы по созданию фотохромных материалов для защиты от светового излучения ядерного взрыва показал, что выполнение работ, ориентированных на потенциальное использование полученных знаний в

прикладной области, имеет одно важное достоинство – заставляет искать решение, отвечающее одновременно многим требованиям. Например, при создании полимерного фотохромного материала от СИЯВ, для того, чтобы выбрать конкретный химический состав и строение такого материала, нужно было прежде установить количественную связь динамических и спектральных характеристик веществ с их химическим составом и строением, т.е. выполнить большой объем различных исследований. Очень часто для обеспечения технических требований необходимы вещества с предельными характеристиками, т.е. нужно знать, какие в принципе значения характеристик допускают законы Природы. Отмечу также, что ясное понимание того, в какой области техники может быть востребовано знание, способствует консолидации усилий коллектива ученых.

Выбирая новую область приложения своих компетенций, мы искали области техники, где могут быть востребованы знания о взаимодействии света с веществом. В какой сфере потребления есть спрос на добываемые нами знания? Анализ показал, что есть три области технического приложения взаимодействия света с веществом – запись информации, получение новых химических веществ (в т.ч. фотомодификация материалов) и преобразование света в электроэнергию. (результаты этого анализа были опубликованы - «Перспективы фототехнологии». печ. Вестник АН, № 9, 1984, 10,) В природе свет используется в похожих сферах – зрительная рецепция, фотосинтез.

Анализ также показывал, что сфера синтеза новых веществ в технике очень ограничена и, скорее всего, эта область использования света неперспективна. Преобразование света в электрическую энергию (фотовольтаика) представлялась перспективной, но фотогенерация зарядов и транспорт заряда в веществе не были нашей специальностью и требовали приобретения новых компетенций и методов. Ближе всего к нашим компетенциям была область техники, связанная с созданием светочувствительных материалов для записи, обработки и передачи информации.

Практически сразу после защиты мною докторской диссертации заведующий сектором, в который входила моя группа, принял решение преобразовать нашу научную группу в лабораторию и выбор названия лаборатории был сделан с учетом наших обсуждений: «Фотохимия твердых веществ». Образование лаборатории давало новые возможности, и я почувствовал, что можно браться за масштабные задачи. Такими задачами могли стать исследования фотопроцессов в твердых веществах для создания светочувствительных материалов. В то время во всем мире развернулись активные поиски новых принципов записи информации, направленные на создание бессеребряных светочувствительных материалов. Одной из причин активизации этих исследований был якобы существующий или грядущий дефицит серебра, который должен был привести к удорожанию галогенидосеребряных фотоматериалов. Предлагалось использовать разнообразные фотопревращения веществ.

Рост потребности в копировании вызвали к жизни многочисленные варианты копировальных процессов и материалов: электрофотография, диазотипия, требовались новые фоторезисты для электроники и т.д..

Многие из предлагаемых процессов записи информации были основаны на фотохимических превращениях веществ. Это направление было близко к нашим компетенциям и, начиная разработку светочувствительных материалов, мы решили, что наша сфера – фотохимические процессы регистрации информации, подразумевая процессы, в которых этап записи информации включал химические превращения фотоактивных молекул. Довольно быстро нам стало ясно, что материалы, основанные на фотохимических реакциях, имеют низкую чувствительность (квантовый выход фотореакции не может превышать единицы). Спрос же был на материалы, которые по сенситометрическим и структурометрическим характеристикам были бы сравнимы с галогенидосеребряным материалом, но не использовали мокрые процессы обработки. Можно ли изобрести такие процессы, мы не знали. И решили проанализировать с общих позиций процесс записи и считывания информации светом.

Фотографический процесс регистрации информации включает этапы записи информации (изображения), усиления и считывания информации светом. Запись информации - это воздействие света, модулированного предметом, на светочувствительный слой. При воздействии света в галогенидосеребряном материале в результате фотохимической реакции формируется первичное изображение, которое на этапе усиления способствует увеличению числа центров и дает возможность наблюдать при считывании записанную информацию. Если на этапе считывания записанное изображение модулирует амплитуду, фазу, поляризацию или направление считывающей волны света, то всегда необходим этап увеличения концентрации центров формирующих изображения. В противном случае невозможно считать записанное первичное изображение.

Однако если при записи информации образуется люминофор, и, при считывании информации светом, считывающий свет поглощается люминофором (центрами первичного изображения) и излучается в виде флуоресценции, сдвинутой в длинноволновую часть спектра по сравнению с возбуждающим светом, в таком материале можно считывать первичное изображение и реализовать высокую светочувствительность без стадии умножения центров первичного изображения. В этом материале люминофор является преобразователем частоты считывающего света.

Такой процесс был назван люминесцентной фотографией или люминесцентным методом считывания информации. Разработки процесса были начаты нами в 1974г. Было предложено использовать для этих материалов фотохимические реакции, протекающие с образованием люминофоров (позитивный люминесцентный материал).

Нами была построена математическая модель люминесцентного фотографического процесса и рассчитана возможная светочувствительность таких материалов, фотографическая широта, коэффициент контрастности, квантовая эффективность детектирования, разрешающая способность, характеристическая кривая таких материалов. Были предложены фотохимические реакции, перспективные для создания позитивных люминесцентных материалов. Мы вошли в новую для нас область разработки материалов и процессов для записи информации, сформулировав как задачу создание нового типа светочувствительных материалов, конкурирующих по основным характеристикам с лидером – галогенидосеребряными материалами. Это была новая, перспективная разработка, что привлекло к нашим исследованиям внимание разработчиков из промышленности.

Это был осознанный выбор новой области фундаментальных исследований. Он позволял нам в полной мере использовать приобретенные компетенции и знания, но требовал перехода на новые объекты исследования. Мы продолжили исследовать электронновозбужденные молекулы в растворах, но перенесли основное внимание с изучения процессов механизмов дезактивации электронновозбужденных синглетных и триплетных молекул на изучение процессов химических превращений электронновозбужденных синглетных и триплетных молекул в растворах и изучение связи структуры электронновозбужденной молекулы с механизмом и эффективностью химического превращения. Мы занялись фотохимией в классическом понимании этого слова. Для создания новых светочувствительных материалов нужны были новые химические соединения, знания в области строения молекул и синтеза этих соединений. Нам было необходимо дополнить свою коллективную компетенцию знанием и умением по синтезу органических соединений. В лабораторию была принята химик-синтетик к.х.н.Коваленко Н.П. В дальнейшем число таких специалистов возросло.

Мы активно включились в исследования на поле разработки светочувствительных материалов для люминесцентной фотографии и начали активно взаимодействовать с учеными и технологами. В тот период в СССР существовало развитое производство фотографических материалов различного назначения: заводы, отраслевые институты, выходил журнал АН СССР «Научной и прикладной фотографии», издавались книги, ежегодно выходил сборник «Успехи научной фотографии», издаваемый комиссией АН СССР «Химия фотографических процессов».

Вскоре после защиты докторской диссертации мне позвонил член.-корр. АН СССР И.И. Левкоев и пригласил к себе в ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ (головной разработчик светочувствительных материалов) на семинар с докладом по результатам диссертации. На семинаре я узнал, что в данное время специалисты, разрабатывающие галогенидосеребряные материалы, активно обсуждают механизм спектральной сенсibilизации. Процесс переноса возбуждений (основное

содержание моей диссертации) рассматривался как один из возможных механизмов этого явления. Мы стали общаться с Игорем Ивановичем, и однажды он спросил, не хочу ли я принять участие в работе Комиссии по химии фотографических процессов в качестве второго заместителя председателя Комиссии. И.И.Левкоев был заместителем, а председателем комиссии был К.В.Чиби́сов, мировой классик в области галогенидосеребряных процессов. Я согласился и через эту деятельность стал быстро погружаться не только в фотографическую науку, но и технологию. В комиссию входили ведущие специалисты по всем направлениям фотографических процессов. Эта работа открыла мне огромный мир материалов – органических, полупроводниковых и т.д. Я обратил внимание на то, что в академии, наряду с институтами и журналами, активно функционировали научные советы и узнал, что когда то эти советы были комиссиями. Со временем все комиссии превратились в Советы, но наша комиссия так и осталась в «древнем» статусе. Мы обсудили эту проблему с К.В.Чиби́совым, и было принято решение написать письмо на имя Президента АН СССР А.П.Александрова с просьбой преобразовать комиссию в научный совет. Резолюция была простой – академику Н.М.Эмануэлю (секретарь отделения, в котором была комиссия) заслушать доклад на заседании Президиума АН, и по итогам подготовить распоряжения. Обсуждая с КВ и ученым секретарем комиссии Т.Д.Славновой ответ, мы осознали, что предстоит большая работа. Доклад решили разделить на два – по галогенидосеребряной фотографии (Чиби́сов), и несеребряной фотографии (я). Мы приступили к подготовке. КВ расстроился, ему исполнилось 80 лет, он ограничил себя написанием книг дома и делал это с большим успехом, но исключил себя из активного общения в Академии. Тогда я его не понимал, но сейчас я его настроение вполне понимаю.

Вскоре КВ сказал, что он доклада заседании Президиума делать не будет и вообще на заседание не пойдет, но предложил совместно готовить часть доклада по галогенидам серебра. И.И.Левкоев незадолго до этих событий умер, и только тут я осознал, что ближайшие три месяца мне придется изрядно потрудиться над докладом и над подготовкой заседания Президиума. Минхимпром был заинтересован в привлечении академической науки для решения стоящих задач, и головной прикладной институт Госниихимфотопроект (директор А.Андреянов) активно включился в подготовку заседания Президиума. Огромную роль в подготовке сыграл Н.М.Эмануэль. В итоге заседание прошло хорошо, с участием первых персон от потребителей (Миноборонпрома, служб разведки и т.д), и решение Президиума фактически подтвердило, что фундаментальное обеспечение научными исследованиями этого сегмента промышленности – одна из задач АН СССР. Решением Президиума в ИХФ РАН был создан Отдел Фотохимических процессов регистрации информации в составе моей лаборатории и двух новых подразделений (лаборатории красителей и группы информационных характеристик светочувствительных материалов).

Комиссия была преобразована в Совет «Фотографические процессы регистрации информации». Жизнь распорядилась так, что войдя в новую тематику, мы оказались в гуще событий.

Наши исследования по-прежнему были на поле люминесцентной фотографии. В период 1974-1984 гг. мы разрабатывали различные типы позитивных люминесцентных фотографических материалов и пробовали их использовать в различных областях техники. Мы исследовали фотохимические реакции фотоизомеризации, фотодиссоциации, фотопереноса электрона и фотоциклоприсоединения в жидких растворах и полимерных матрицах при комнатной температуре. При этом искали такие вещества, которые в результате фотохимического превращения образуют люминофоры.

Реакции фотоизомеризации арилэтиленов в жидких и твердых растворах.

При фотовозбуждении растворов арилэтиленов было установлено, что спектры флуоресценции арилэтиленов зависят от частоты возбуждающего света и время затухания флуоресценции зависит от частоты наблюдения. Эти данные указывают на то, что транс изомеры арилэтиленов в растворах существуют в виде смеси нескольких конформеров. Каждый конформер имеет индивидуальный спектр флуоресценции и время жизни затухания флуоресценции. При фотовозбуждении протекают также реакции транс-цис фотоизомеризации и обратная реакция цис-транс фотоизомеризации. Эффективность реакции транс-цис фотоизомеризации зависит от вязкости растворителя. В то же время константа скорости цис-транс фотоизомеризации слабо зависит от вязкости и протекает в стеклообразной матрице даже при низкой температуре (вплоть до 4К). Квантовый выход цис- транс изомеризации арилэтиленов обычно высокий (0.5), в то же время квантовый выход флуоресценции цис-арилэтиленов в жидких и твердых растворах при комнатной температуре близок к нулю. Таким образом, фотовозбуждение растворов цис арилэтиленов будет приводить к образованию при фотолизе люминофора, и такая реакция может быть положена в основу люминесцентного светочувствительного материала. Были исследованы фотопревращения арилэтиленов различного состава: нафтил-, фенантринил- и пиренил- этилены и показано, что изменение структуры влияет на разнообразие протекающих в этих соединениях фотохимических реакций. Так для фенантринилэтиленов дополнительно к реакции цис-транс изомеризации наблюдается процесс образования дегидропродукта и их превращение в полициклические соединения. Таким образом на основе фотопревращения цис-арилэтилена в полициклическое соединение также можно создавать материалы для люминесцентной фотографии. При фотолизе пиренилэтиленов наряду с изомеризацией протекает процесс 2+2 циклоприсоединения и образуются циклобутаны. Было показано, что реакции фотоизомеризации, 2+2 фотоциклоприсоединения и фотоциклизации протекают в растворах и аморфных дисперсиях арилэтиленов. В кристаллах малого размера 2-5 мкм реакция цис-транс изомеризация протекает без разрушения монокристаллов.

Однако в кристаллах большего размера при изомеризации наблюдается растрескивание микрокристаллов.

1. Фотоизомеризация диарилэтиленов. Сообщение 1. Нафтилэтилены. печ. Изв. АН СССР, серия хим., № 2, с. 298-306, 1975, 9, Н.П.Коваленко, Ю.Б.Шекк, Л.Я.Малкес, М.В.Алфимов
2. Флуоресценция и фосфоресценция конформеров ароматических молекул, допускающих вращение хромофорных фрагментов вокруг ординарной химической связи. Препринт ОИХФ АН СССР, 1976, Ю.Б.Шекк, Н.П.Коваленко, М.В.Алфимов
3. Conformer fluorescence of aromatic molecules which admit rotation of chromophoric fragments around a single chemical bond. Chem.Phys.Lett. v.43, N 1, pp.154-156, 1976, 3, Yu.B.Shekk, N.P.Kovalenko, M.V.Alfimov
4. Спектрально-люминесцентные свойства и фотоизомеризация диарилэтиленов. Препринт ОИХФ, 1977, Н.П.Коваленко, Ю.Б.Шекк, М.В.Алфимов
5. REF Alfimov M.V., Shekk Yu.B., Kovalenko N.P. Chemical Physics Letters. 1977. T. 43. № 1. С. 154.
6. Conformer fluorescence and phosphorescence of aromatic molecules with a possibility of rotation of chromophoric fragments around single chemical bonds. J.Luminescence, v.15, pp.157-168, 1977, 12, Yu.B.Shekk, N.P.Kovalenko, M.V. Alfimov
7. Особенности кинетики распада флуоресценции диарилэтиленов. печ., Докл.АН СССР, т. 238, № 4, с. 885-888, 1978, 4, В.Ф.Разумов, Г.А.Шевченко, Н.П.Коваленко, М.В.Алфимов
8. Фотоизомеризация арилэтиленов. 2. Зависимость квантовых выходов флуоресценции и фотоизомеризации нафтилэтиленов от частоты возбуждающего света. печ. Изв. АН СССР, серия хим., № 6, с.1247-1251, 1979, 5, Н.П.Коваленко, А.Абдукадилов, Ю.Б.Шекк, М.В.Алфимов
9. Фотохимические и спектрально-люминесцентные свойства диарилэтиленов. Сообщение 3. Фенантрилэтилены. печ. Изв. АН СССР, серия хим., № 4, с.809-816, 1980, 9, А.Абдукадилов, Н.П.Коваленко, М.В.Алфимов
10. Luminescent and photochemical behavior of diarylethylenes with 3-pyrenyl substituents. J.Photochemistry, N. 12, pp.59-65, 1980, 7, N.P.Kovalenko, A.Abdukadyrov, V.I.Gerko, M.V.Alfimov
11. Некоторые особенности диарилэтиленов с 3-пиренильными фрагментами. печ., Ж. прикладной спектроскопии, т.32, в.6, с.1036-1041, 1980, 6, Н.П.Коваленко, А.Абдукадилов, В.И.Герко, М.В.Алфимов
12. Photoisomerization of the Diarylethylenes. 2. Variation of the Quantum Yields in Naphthylethylene Fluorescence and Photoisomerization with the Frequency of the Exciting light. _Author(s): Kovalenko NP, Alfimov MV, Abdukadirov A, et al. Source: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of chemical science Volume: 28 Issue: 6 Pages: 1164-1166 Published: 1979
13. Kovalenko, N.P., Abdukadirov, A., Gerko, V.I., Alfimov, M.V., Some peculiarities of diarylethylenes with 3-pyrenyl fragments, (1980) Journal of Applied Spectroscopy, 32 (6), pp. 607-612.

Фотодиссоциация азидов в полимерных пленках.

Ароматические азиды при фотовозбуждении распадаются с высоким квантовым выходом на нитрен и молекулярный азот. Нитрен может вступать в различные темновые и фотохимические реакции, одна из которых – образование

ароматических аминов. Ароматические амины, в отличие от исходного азида, обладают яркой фотолюминесценцией, и, в связи с этим, на основе ароматических реакций можно создавать светочувствительные материалы для люминесцентной фотографии. Фотолиз ароматических азидов в полимерных пленках приводит к процессу образования ароматического амина, присоединенного к полимерной цепи. Это продукт внедрения нитрена в СН связь. При этом формируются фотолюминесцирующие молекулы, связанные ковалентной связью с матрицей и обладающие поэтому высокой термостабильностью. Были исследованы различные ароматические азиды, найдены конкретные рецепты различных позитивных люминесцентных материалов. Фотолиз ароматических азидов протекает с высокими выходами (0.3-0.6) как при низкой (77К), так и при комнатной температуре.

1. Фотолиз азидов в твердых растворах. II. Азиды фенилметанового ряда. печ. Химия высоких энергий, т. 15, № 6, с. 526-530, 1981, 5, В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, Л.И.Тылтина, Л.Ф.Авраменко
2. REF Смирнов В.А., Бричкин С.Б., Алфимов М.В., Тылтина Л.И., Авраменко Л.Ф. Journal of Photochemistry, 12(1980)25-30, Photolysis of azides in glassy solutions: spectral and photochemical properties of nitrenes
3. Фотолиз азидов в твердых растворах. Спектральные и фотохимические свойства нитренов. печ. Химия высоких энергий, т. 14, № 1, с. 23-27, 1980, 5, С.Б.Бричкин, В.А.Смирнов, Т.П.Найденова, Л.Ф.Абраменко, Алфимов М.В
4. Фотоизомеризация диарилэтиленов. Сообщение 1. Нафтилэтилены. печ. Изв. АН СССР, серия хим., № 2, с. 298-306, 1975, 9, Н.П.Коваленко, Ю.Б.Шекк, Л.Я.Малкес, Алфимов М.В
5. Флуоресценция и фосфоресценция конформеров ароматических молекул, допускающих вращение хромофорных фрагментов вокруг ординарной химической связи. Препринт ОИХФ АН СССР, 1976, Ю.Б.Шекк, Н.П.Коваленко, Алфимов М.В
6. Conformer fluorescence of aromatic molecules which admit rotation of chromophoric fragments around a single chemical bond. Chem.Phys.Lett. v.43, N 1, pp.154-156, 1976, 3, Yu.B.Shekk, N.P.Kovalenko, M.V.Alfimov
7. Спектрально-люминесцентные свойства и фотоизомеризация диарилэтиленов. Препринт ОИХФ, 1977, Н.П.Коваленко, Ю.Б.Шекк, Алфимов М.В
8. REF Alfimov M.V., Shekk Yu.B., Kovalenko N.P. Chemical Physics Letter_1977. T. 43s. № 1. C. 154.
9. Conformer fluorescence and phosphorescence of aromatic molecules with a possibility of rotation of chromophoric fragments around single chemical bonds. J.Luminescence, v.15, pp.157-168, 1977, 12, Yu.B.Shekk, Yu.B., Kovalenko, N.P., Alfimov, M.V.
10. Особенности кинетики распада флуоресценции диарилэтиленов. печ., Докл.АН СССР, т. 238, № 4, с. 885-888, 1978, 4, В.Ф.Разумов, Г.А.Шевченко, Н.П.Коваленко, Алфимов М.В

11. Фотоизомеризация арилэтиленов. 2. Зависимость квантовых выходов флуоресценции и фотоизомеризации нафтилэтиленов от частоты возбуждающего света. печ. Изв. АН СССР, серия хим., № 6, с.1247-1251, 1979, 5, Н.П.Коваленко, А.Абдукадилов, Ю.Б.Шекк, Алфимов М.В
12. Фотохимические и спектрально-люминесцентные свойства диарилэтиленов. Сообщение 3. Фенантрилэтилены. печ. Изв. АН СССР, серия хим., № 4, с.809-816, 1980, 9, А.Абдукадилов, Н.П.Коваленко, Алфимов М.В
13. Luminescent and photochemical behavior of diarylethylenes with 3-pyrenyl substituents. J.Photochemistry, N. 12, pp.59-65, 1980, 7, N.P.Kovalenko, A.Abdukadyrov, V.I.Gerko, M.V.Alfimov
14. Некоторые особенности диарилэтиленов с 3-пиренильными фрагментами. печ., Ж. прикладной спектроскопии, т.32, в.6, с.1036-1041, 1980, 6, Н.П.Коваленко, А.Абдукадилов, В.И.Герко, Алфимов М.В
15. Photoisomerization of the Diarylethylenes. 2. Variation of the Quantum Yields in Naphthylethylene Fluorescence and Photoisomerization with the Frequency of the Exciting light. _Author(s): Kovalenko NP, Alfimov MV, Abdukadirov A, et al. Source: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of chemical science Volume: 28 Issue: 6 Pages: 1164-1166 Published: 1979
16. Kovalenko, N.P., Abdukadirov, A., Gerko, V.I., Alfimov, M.V., Some peculiarities of diarylethylenes with 3-pyrenyl fragments, (1980) Journal of Applied Spectroscopy, 32 (6), pp. 607-612.

Фотохромные реакции.

Перспективными реакциями для создания реверсивных люминесцентных материалов являются фотохромные превращения спиропиранов, которые при фотовозбуждении испытывают реакцию фотоперегруппировки. Закрытые (исходные) формы этих соединений практически не флуоресцируют, в то время как открытая форма обладает яркой флуоресценцией. Достоинством этих соединений является то, что спектры исходной и открытой формы очень разнесены по энергии.

Донорно-акцепторные комплексы и фотохимические реакции синтеза новых молекул.

Описанные выше примеры фотохимических реакций были мономолекулярными превращениями. Было интересно найти фотохимическую реакцию синтеза классических люминофоров. Один из таких процессов нам удалось реализовать. Нами была исследована реакция бимолекулярной фотоциклизации, которая протекает в комплексах дифениламинов с тетрабромметаном. В реакции образуется шестичленный цикл в молекуле дифениламина при участии атома углерода тетрабромметана. Первичным актом

реакции является фотоперенос электрона от возбужденной молекулы амина к акцептору электрона тетрабромметана.

1. Фотоиндуцированная реакция образования 9-замещенного акридина из дифениламина и тетрабромметана. Печ. Докл.АН СССР, т.288 , № 1, с.172-176, 1986, 5, В.А.Сажников, А.Г.Струков, М.Г.Стунжас, С.П.Ефимов, О.М.Андреев, М.В. Алфимов
2. Перенос атома водорода и триплетные эксиплексы в фотохимических реакциях акридина и 9-хлоракридина с ароматическими аминами. печ. Известия АН СССР, серия.хим., № 2, с.269-275, 1989, 7, П.П.Левин, В.А.Кузьмин, Р.М.Фаткулбаянов, М.Ф.Будыка, М.В.Алфимов
3. Фотоинициированный синтез акридина. печ. Докл.АН СССР, т.309 , № 5, с.1126-1129, 1989, 4, М.Ф.Будыка, О.Д.Лаухина, В.А.Сажников, М.Г.Стунжас М.В. Алфимов
4. An Ionic Mechanism in a «Free-Radical» System. J.Phot.Sc., v.38, pp.44-46, 1990, 3, M.F.Budyka, M.G.Stunjias, O.D.Lauhina, M.V.Alfimov

Глава 4. Фотоника дисперсных систем.

Фотоинициированные фазовые превращения в дисперсных системах.

При разработке люминесцентных материалов с самого начала было ясно, что если на один поглощенный фотон будет образовываться один флуоресцирующий центр, то рекордные характеристики светочувствительности получить не удастся. Необходимо, чтобы фотопроецесс, как одну из стадий, включал в себя процесс темного усиления первичного действия света. И таким процессом усиления может быть фотоинициированный фазовый переход. Роль инициатора фазового превращения должны играть продукты фотохимического процесса.

Так возникла задача найти светочувствительную систему, в которой один поглощенный материалом фотон инициирует образование многих люминесцирующих центров. Наш опыт в исследовании спектроскопии арилэтиленов указывал на то, что в цис форме эти вещества в жидком состоянии (расплав) не обладают фотофлуоресценцией, но те же вещества в кристаллическом состоянии обладают яркой фотофлуоресценцией. Если в результате фотовозбуждения жидкое вещество поглощает свет и кристаллизуется, то на основе такого явления можно было бы создать высокочувствительный процесс записи информации. Это и было началом исследования фотоинициированных фазовых переходов.

В качестве исходной системы были выбраны переохлажденные дисперсии расплава циснафтилэтилена размером 1-3 мк. Такие дисперсии обладают высокой стабильностью при комнатной температуре, однако при нагревании кристаллизуются, причем часто, при малых экспозициях, частицы превращаются в монокристаллические частицы. Выяснилось, что при предварительном облучении частиц в полосе поглощения вещества скорость кристаллизации дисперсий

возрастает на много порядков. Можно было предполагать, что при фотолизе образуются продукты фотолиза, являющиеся зародышами кристаллизации. На основе таких дисперсий были созданы лабораторные образцы высокочувствительных люминесцентных материалов.

1. Пороговые явления и фазовые превращения при фотолизе стеклообразного цис-ди-(α -нафтил)-этилена. печ. Докл.АН СССР, т. 241, № 3, с. 599-601, 1978, 3, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

2. The amorphism of the polycrystal phase transition in the course of cis-trans photoisomerization. Mol.Cryst.Lig., Cryst.Lett., N 1, 1978, 3, V.F.Razumov, M.V.Alfimov

3. Кристаллизация аморфного вещества в результате цис-транс-фотоизомеризации. печ., Изв. АН СССР, серия хим., № 5, с.1166, 1979, 1, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

4. Фотохимическое инициирование кристаллизации аморфного вещества, сопровождающейся изменением его люминесцентных свойств. печ. Химия высоких энергий, т. 13, № 6, с. 561-562, 1979, 2, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

5. Crystallization of an amorphous substance as the result of cis-trans photoisomerization, (1979) Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science, 28 (5), p. 1092. Alfimov, M.V., Razumov, V.F.

6. Бессеребряный фотографический процесс, основанный на фотохимическом инициировании фазового превращения вещества. печ. Докл.АН СССР, т. 260, № 6, с. 1383-1386, 1981, 4, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

7. Новый бессеребряный фотографический процесс. печ. Физическая химия. Современные проблемы., 1982, 17, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

8. Фотоиницированные фазовые превращения вещества и фотографические процессы на их основе. печ. ЖНиПФиК, т.30, в.4, с.306-319, 1985, 14, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

9. Кристаллизация аморфного цис-1,2-ди-(нафтил)этилена с небольшими добавками пицена. печ. Ж.физ.химии, т.61, № 7, с.1821-1826, 1987, 6, В.Ф.Разумов, Т.Г.Кварцхелия, М.В.Алфимов

10. Spectral and luminescent properties of Langmuir-Blodgett films of stilbazole salt: formation of H aggregates. Thin Solid Films, v.179, pp.397-404, 1989, 8, I.K.Lednev, D.A.Styrkas, M.V.Alfimov

**МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ
АКАДЕМИЯ НАУК**

**ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР
СССР**

ПРИКАЗ-РАСПОРЯЖЕНИЕ

г.Москва

"3" сентября 1987 г.

№ 618/139

**О развитии работ по фото-
графическим процессам**

Во исполнение постановления Секретариата ЦК КПСС от 11 октября 1986 года и постановления Совета Министров СССР от 14 января 1987 года №65 "О дополнительных мерах по увеличению выпуска и коренному улучшению качества кинофотоматериалов и магнитных носителей", с целью создания научного задела по фундаментальным и прикладным исследованиям, обеспечивающим достижение мирового технического уровня кинофотоматериалов, ПРИКАЗЫВАЕМ:

1. Организовать в Институте химической физики Академии наук СССР (АН СССР) и в Отделении института химической физики АН СССР (поселок Черноголовка Московской области) отдел фотохимии.

2. Основными задачами отдела фотохимии считать проведение фундаментальных исследований с целью разработки научных основ современных цветных галогенсеребряных и не серебряных фотографических материалов, поиск новых принципов создания перспективных цветных фотоматериалов, синтез и исследование новых химических веществ, разработку экспериментальных образцов эмульсий цветоделенных слоев, передачу исходных данных для проведения опытно-конструкторских работ в соответствующие организации Минхимпрома СССР (приложение №1).

3. Работу отдела фотохимии организовать начиная с 1 ноября 1987 года на основе проект-заданий, определяющих конечные результаты исследований, сроки исполнения и необходимое финансирование. Составление проект-заданий для отдела фотохимии поручить Институту химической физики АН СССР по согласованию с Всесоюзным государственным научно-исследовательским и проектным институтом химико-фотографической промышленности (Госниихимфотопроект) Минхимпрома СССР.

4. Создать Научно-координационный совет Института химической физики и Госниихимфотопроекта для руководства научно-исследовательскими работами, направленными на разработку новых кинофотоматериалов.

Поручить Научно-координационному совету подготовку и утверждение единых планов работ, контроль за их исполнением, распределение фондов, средств материально-технического обеспечения и расстановку кадров, выделяемых Минхимпромом СССР и АН СССР на выполнение этих работ.

5. Назначить члена-корреспондента АН СССР Алфимова М.В. научным руководителем по проблеме развития работ по фотографическим процессам и Председателем Научно-координационного совета и поручить ему к 15 октября 1987 г. подготовить проект положения о Научно-координационном совете и предложения о его составе и координационном плане научно-исследовательских работ на период до 1990 года, предусмотрев включение координационного плана в качестве составной части в программу "Цвет".

6. Начальнику Управления по науке и технике Министерства химической промышленности СССР Чеголе А.С. передать в установленном порядке АН СССР целевым назначением для отдела фотохимии Института химической физики АН СССР следующие лимиты по труду с фондом заработной платы:

в 1987 году – Институту химической физики АН СССР (г.Москва) 10 единиц с фондом заработной платы 32 тыс. рублей,

в 1988 году - Институту химической физики АН СССР (г.Москва) 25 единиц с фондом заработной платы 80 тыс. рублей,

в 1989 году - Институту химической физики АН СССР (г.Москва) 20 единиц с фондом заработной платы 64 тыс. рублей.

Предусмотреть начиная с 1 ноября 1987 года дополнительное финансирование Госниихимфотопроекту для обеспечения работ отдела фотохимии Института химической физики АН СССР по проект-заданиям в необходимом объеме.

7. Начальнику Планово-финансового управления Академии наук СССР Гервицу Л.Я. принять и оформить передачу лимитов по труду, выделенных Минхимпромом СССР для отдела фотохимии института химической физики АН СССР.

8. Вице-президенту Академии наук СССР академику Овчинникову Ю.А. выделить Институту химической физики АН СССР целевым назначением для отдела фотохимии следующие лимиты по труду:

в 1987 году – Отделению Института химической физики АН СССР (поселок Черноголовка Московской области) 30 единиц с фондом заработной платы 90 тыс. рублей и премиальным фондом 5400 рублей,

в 1988 году – Отделению Института химической физики АН СССР (поселок Черноголовка Московской области) 15 единиц с фондом заработной платы 45 тыс. рублей и премиальным фондом 2700 рублей.

9. Начальнику Управления кадров и учебных заведений Минхимпрома СССР Мараховскому Л.Г., директору Госниихимфотопроекта Малееву А.М. оформить перевод группы специалистов численностью 10 человек из Госниихимфотопроекта в Институт химической физики АН СССР в отдел фотохимии в установленном порядке.

10. Директору в Института химической физики АН СССР академику Буслаеву Ю.А. выделить необходимые для организации работы отдела фотохимии производственные помещения в размере 2 тыс. кв. м.

11-12. Секретно.

13. И.о.генерального директора В/О "Союзхимэкспорт" Минхимпрома СССР Молодцову В.Г. обеспечить поставку по заявке Союзхимфото для Госниихимфотопроекта приборов и оборудования, производимых в странах СЭВ, с последующей передачей их в установленном порядке на баланс отдела фотохимии Института химической физики АН СССР согласно приложению №3.

14. Начальнику Центрального управления снабжения АН СССР Губину В.М. принять меры к обеспечению в 1988-1990 годах потребности Института химической физики АН СССР в отечественных приборах и оборудовании, а также приборах и оборудовании, производимых в странах СЭВ, необходимых для обеспечения работы отдела фотохимии Института химической физики АН СССР в соответствии с заявками, поданными в Центральное управление снабжения в установленном порядке. (приложения №4 и №5).

15. Вице-президенту АН СССР академику Овчинникову Ю.А. выделять ежегодно в период 1988-1990 гг. дополнительно из фондов Академии наук СССР для Института химической физики АН СССР по 1 млн. 500 тыс. рублей на закупку приборов и оборудования, предусмотренных в п.14.

16. Начальнику Управления по науке и технике Минхимпрома СССР Чеголе А.С. передать Академии наук СССР в 1987 году бюджетное финансирование в сумме 0,7 млн. рублей для проведения работ отдела фотохимии Института химической физики АН СССР.

17. Начальнику Совхимфото Минхимпрома СССР Лукманову А.Ш., директору Института химической физики АН СССР академику Буслаеву Ю.А. на базе Московского завода технических фотопластинок Минхимпрома СССР организовать с 1988 года межотраслевую экспериментальную базу по разработке новых типов цветных и черно-белых кинофотоматериалов Минхимпрома СССР и Академии наук СССР. Директору Госниихимфотопроекта Малееву А.М. выделить в 1987 году в головном институте производственные помещения (110-150 кв. м) для размещения опытных установок отдела фотохимии Института химической физики АН СССР.

18. Контроль за выполнением настоящего Приказа-Распоряжения возложить на заместителя Министра химической промышленности СССР Голубкова С.В. и вице-президента академии наук СССР академика Овчинникова Ю.А.

Министр
химической промышленности СССР
Ю.А.Беспалов

Президент
Академии наук СССР
академик Г.И.Марчук

Субмикронные дисперсии сложного строения и состава и галогенидосеребряные светочувствительные материалы на их основе.

В 1987 г. во исполнение постановления ЦК КПСС от 11 октября 1986 года и постановления Совета Министров СССР от 14 января 1987г. №65 с целью создания научного задела по фундаментальным и прикладным исследованиям, обеспечивающим достижения мирового технического уровня кинофотоматериалов совместным Приказом–Распоряжением Министерства химической промышленности и Академии Наук СССР от 3 сентября 1987 в Институте Химической физики АН СССР и в отделении ИХФ АН СССР был создан Отдел Фотохимии.

Отдел фотохимии был сформирован на базе отдела Фотохимических процессов регистрации информации ИХФ АН СССР.

В состав нового отдела вошли лаборатории отдела и несколько новых лабораторий.

Основными направлениями исследований Отдела были:

- 1) Физико-химические свойства дисперсных систем.
- 2) Синтез и исследование электронно-ионных процессов микрокристаллов галогенида серебра различной структуры и состава, в том числе плоских кристаллов и кристаллов «ядро-оболочка». Химическая и спектральная сенсibilизация.
- 3) Синтез и реакции цветообразующих дисперсий.
- 4) Математическое моделирование процессов с участием дисперсных систем и основных стадий фотографического процесса.

Подразделения, вошедшие в Отдел Фотохимии, основной опыт исследования имели в области фотохимии и спектроскопии гомогенных систем, и дисперсные объекты, которые предстояло создавать и исследовать, были нам не знакомы.

На старте работ мы опирались на опыт работ заказчика – Госниихимфотопроект. Программа исследований отдела охватывала период 1987-1995гг. Отдел фотохимии выполнял 1 этап исследований в 1988-1990гг. по договору с МИНХИМПРОМОМ «Разработка научных основ современных галогеносеребрянных материалов». После 1991 работы по программе прекратились.

В рамках этого договора были разработаны:

- 1) методы синтеза микрокристаллов галогенидов серебра различной структуры, в том числе Т-кристаллы типа ядро-оболочка, изучены физикохимические свойства

микросталлов галогенидов серебра, исследованы процессы химической и спектральной сенсibilизации синтезированных фотографических эмульсий.

2) методы синтеза цветообразующих компонент, методы контроля качества дисперсий, процессы цветного проявления.

В процессе выполнения работ по направлению «Галогениды серебра»:

1) спроектированы, изготовлены и налажены: установка автоматического двухструйного синтеза галогенсеребряных эмульсий; программное обеспечение для установки синтеза эмульсий; установка полива фотослоев как на жесткую, так и гибкую подложки различных размеров, с помощью фильеры или купания; установка проявления фотослоев на гибкой и жесткой подложках, автоматизирующая процесс обработки фотоматериалов, уменьшающая расход проявляющих растворов, имеющая термостатированную баню, исключая контакт оператора с проявляющими растворами;

2) спроектирован и изготовлен универсальный сенситометрический комплекс, позволяющий измерять практически все фотографические характеристики материалов с амплитудной модуляцией света;

3) используя установку двухструйного синтеза эмульсий, были синтезированы различного типа фотоэмульсии, в том числе эмульсии на основе Т-кристаллов. Установлено, что увеличение концентрации примесного йода приводит к уменьшению среднего размера Т-кристаллов, увеличению их толщины и ухудшению S_v ; разработаны методики синтеза фотоэмульсий с компактными микрокристаллами и Т-кристаллами различного состава: $AgBr$, AgJ , $Ag(x)JBr(1-x)$, «ядро – оболочка» $Ag(x)Br(1-x) \setminus AgBr$;

4) сравнительные сенситометрические испытания показали, что смесевые микрокристаллы, в том числе и Т-кристаллы, и, особенно, микрокристаллы типа «ядро-оболочка» обладают заметными преимуществами перед микрокристаллами из чистого $AgBr$.

В результате выполненной работы показано, что дальнейшее совершенствование чувствительности фотографических эмульсий, в первую очередь, должно быть основано на увеличении чувствительности собственно микрокристаллов галогенидов серебра как основных носителей фотоинформации. Более того, нами показано, что возможности такого совершенствования в однофазных МК практически исчерпаны. По-видимому, единственным способом дальнейшего увеличения чувствительности МК является использование многофазных систем и структур типа «ядро-оболочка».

Изучены диэлектрические потери в сложных неомнофазных МК со структурой ядро-оболочка и проведено их сравнение со структурно однородными МК. На частотной зависимости диэлектрических потерь для двухфазной системы ядро-оболочка обнаружены две области дисперсии и показано, что они

соответствуют различным структурным фазам ядра и оболочки системы. Таким образом, продемонстрирована возможность применения метода измерения диэлектрических потерь для анализа структурно неоднородных двухфазных МК, диспергированных в диэлектрической среде. Высказано предположение, что наблюдаемые диэлектрические потери для однофазных МК обусловлены вкладами, связанными с потерями от поверхностной и объемной подсистем. В связи с этим предложена качественная модель, учитывающая наличие поверхностной подсистемы МК с более высокой электропроводностью.

Предложенный в работе подход может быть применен для определения параметров ионной проводимости систем, в состав которых входит не только две, но и большее число различных структурных фаз, например в многоструктурных эмульсионных микрокристаллах.

Впервые предложен и обоснован дислокационный механизм образования скрытого изображения в неоднородных микрокристаллах. Данная концепция касается первичных стадий формирования скрытого изображения и основана на доказательстве тех фактов, что дислокации в неоднородных МК проявляют себя как геометрические образования, вдоль которых, происходит направленный транспорт зарядов из объема образца на поверхность, и выход дислокаций на поверхность формирует поверхностные дефекты, где и начинают формироваться первичные кластеры скрытого изображения.

Данный результат имеет принципиальный характер для теории фотографического процесса применительно к неоднородным системам.

В направлении «создания и исследование дисперсий цветообразующих компонент» были:

Разработаны методы синтеза и управления дисперсностью эмульсий цветообразующих компонент (ЦОК). Разработаны методы получения цветообразующих систем на основе латексов: латексов, нагруженных ЦОК и фермента пероксидазы, катализирующего образование хинондиимина и иммобилизованного на латексах. Показано, что концентрации ЦОК в латексах размером 1 микрон достаточны для образования окрашенного монослоя с оптической плотностью 1 при скорости реакции сочетания ЦОК, сравнимой с дисперсиями на основе дибутилфталата.

Развиты методы получения цветообразующих систем на основе липосом, нагруженных водорастворимыми цветообразующими компонентами. Показано, что концентрация ЦОК в нагруженных липосомах может достигать 0,5 М, что, как и в случае латексов, достаточно для образования окрашенного монослоя с высокой оптической плотностью. Желатина, введенная внутрь липосом, существенно увеличивает их стабильность, практически не влияя на скорость транспорта реагентов через бислои, а введение липосом в желатиновый гель в присутствии пластификаторов обеспечивает сохранение целостности липосом при высушивании

слоев. Изучены закономерности транспорта проявителя и хинондиимина через мембраны липосом, позволяющие проводить реакцию сочетания.

Разработаны методы анализа содержания ЦОК в дисперсиях. Разработан новый оригинальный метод измерения средних размеров и распределения по размерам микродисперсий защищаемых ЦОК, основанный на определении коэффициента диффузии микрочастиц, путем создания градиента концентрации фотохимически окрашенных микрочастиц.

Разработана методика применения ЭПР к исследованию микродисперсий ЦОК и изучены структурно-динамические параметры микродисперсий ЦОК с помощью пяти спиновых зондов.

Установлено, что микровязкость гидрофобной фазы дисперсий в отсутствие ЦОК такая же, как и объеме, и возрастает в ~ 4 раза при концентрациях ЦОК (ЗГ-97 и ЗГ-122) 80%. Желатиновая оболочка вызывает увеличение степени упорядоченности межфазной границы. ЦОК распределены достаточно равномерно по капле, вызывая значительное структурирование граничной области. Подвижность положительно заряженных зондов, стабилизирующихся, по-видимому, вблизи полярных голов ПАВ, не меняется в присутствии ЦОК. Разработан метод определения доли кристаллического ЦОК в дисперсиях. Показано, что метод спиновых зондов можно использовать для молекулярной диагностики микроструктуры дисперсий ЦОК при их получении и хранении.

В гомогенном растворе методом импульсного лазерного фотолиза показано, что при фотолизе смеси ЦОК с соответствующим азидом краситель образуется по закону первого порядка. Эффективная константа скорости псевдопервого порядка не зависит от концентрации фотолизуемого азида и прямо пропорциональна концентрации ЦОК в диапазоне концентраций ЦОК от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,1М. На основании этого факта сделан вывод о том, что лимитирующей стадией реакции является реакция образования молекулы красителя.

Образование красителя в суспензии эмульсий при фотолизе ЦОК описывается законом первого порядка. Эффективная константа скорости образования красителя в эмульсионной системе не зависит от степени разбавления эмульсионной системы при 100- кратном разбавлении суспензии, что указывает на тот факт, что хинондиимин (ХДИ) генерируется внутри капли, и измеряемая эффективная константа скорости образования красителя относится к химическому превращению в эмульсионной частице. С этим выводом согласуются наблюдаемая независимость константы скорости образования красителя от ионной силы водной фазы системы при введении нейтрального электролита NaCl в концентрации до 1М. Помимо этого эффективная константа скорости образования красителя не зависит от среднего радиуса дисперсии.

Обнаружено, что эффективная константа скорости образования красителя в эмульсионной системе пропорционально зависит от концентрации ЦОК в

эмульсионной капле и не зависит от концентрации азидов растворенного в эмульсионной системе,

Показано, что практически равномерное распределение ЦОК в капле сохраняется при изменении рН водного окружения в интервале 6-10.

Разработан метод определения рК и степени ионизации гидрофобных (защищаемых) ЦОК в микродисперсиях, основанный на измерении электрофоретической подвижности частиц дисперсии ЦОК в отсутствие ПАВ и желатины.

В 1991г в связи распадом СССР и упразднением Министерства химической промышленности финансирование работ с его стороны прекратилось. В отделе фотохимии несколько лет работы по фотографической тематике продолжались за счет финансирования Академии наук, но постепенно активность исследований снижалась в связи с распадом отечественной фотографической промышленности. Спрос на знание в области разработки галогеносеребряных и бессеребряных светочувствительных материалов в стране уменьшался, и стало ясно, что этот тренд сохранится в ближайшие годы.

Однако в результате кратковременного, но эффективного погружения коллектива сотрудников Отдела фотохимии в исследования неорганических и органических дисперсных систем мы открыли для себя новые области исследования, которыми и занялись в последующие годы: **фотоника неорганических и органических нанодисперсий и фотоника супрамолекулярных систем.**

Внешние обстоятельства требовали изменения направления исследований. На смену фотографическим материалам шла электроника. Было очевидно, что эра светочувствительных материалов и, в первую очередь, галогенидосеребряных материалов подходит к концу.

1. Структура и свойства многофазных фотографических микросхем. 1.Рентгенофазовый анализ фотографических эмульсий на основе неоднородных кристаллов типа ядро-оболочка. М.В.Алфимов, О.П.Шевалеевский, И.В.Кулешов, А.В.Елисеев// ЖНИПФИК//1990, т.35, стр.200-206.

2.Структура и свойства многофазных фотографических микросистем.2. Исследование диэлектрических потерь неоднородных микрокристаллов галогенидов серебра в фотографических эмульсиях. А.Ф.Харламов, О.И.Шевалеевский, М.В.Алфимов, Л.И.Кузнецов// ЖНИПФИК//1990, т.35, стр.321-326.

3. Получение стабильного ультрадисперсного коллоида в микроэмульсиях вода/масло. печ. Известия АН СССР, серия.хим., № 2, с.478-479, 1989 2, В.А.Надточенко, В.Ф.Разумов,

4. Критические явления в мицеллярных растворах ПАВ. 1.Тритон Х-100; внутримицеллярное образование эксимеров пирена. Препринт ОИХФ, 1989, А.В.Барзыкин, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов

5. Связь сенситометрических и структурометрических характеристик фотогафических материалов с их микроскопическим строением. Структурометрические характеристики фотогафических материалов. Препринт ОИХФ, 1989, А.С.Арутюнов, М.В.Алфимов
6. Связь сенситометрических и структурометрических характеристик фотогафических материалов с их микроскопическим строением. Сенситометрические характеристики фотогафических материалов. Препринт ОИХФ, 1989, А.С.Арутюнов, М.В.Алфимов
7. Перенос атома водорода и триплетные эксиплексы в фотохимических реакциях акридина и 9-хлоракридина с ароматическими аминами. печ. Известия АН СССР, серия.хим., № 2, с.269-275, 1989, 7, П.П.Левин, В.А.Кузьмин, Р.М.Фаткулбаянов, М.Ф.Будыка, М.В.Алфимов
8. The effect of crystallization of the dispersion phase in emulsions on the rate of interfacial reactions. Chem.Phys.Lett., v.164, N 1, pp.96-100, 1989 5, O.I.Mikhalev, I.N.Karpov, E.V.Kazarova, M.V.Alfimov
9. Вклад свободного электрона в СВЧ-поглощение, индуцированное импульсом света в плавленном бромиде серебра, 300о К. печ., ЖНиПФиК, т.35, в.1, с.18-26, 1990, 9, Г.Ф.Новиков, С.Ю.Грабчак, М.В.Алфимов
10. Особенности кинетики радиационно-индуцированного СВЧ-поглощением в плавленном бромиде серебра. печ. ЖНиПФиК, т.35, в.1, с.72-75, 1990 4 Н.П.Сикоренко, Г.Ф.Новиков, М.В.Алфимов
11. Применение стохастической модели для анализа кинетики проявления черно-белых галогенсеребряных фотогафических эмульсий. печ., ЖНиПФиК, т.35, в.2, с.96-102, 1990, 7, А.О.Айт, Н.В.Бриллиантов, А.Е.Галашин, Н.К.Зайцев, М.В.Алфимов
12. Фотодиэлектрический эффект и фотопроводимость в порошкообразном бромиде серебра. 300 К. печ. ЖНиПФиК, т.35, в.2, с.134-140, 1990, 7, С.Ю.Грабчак, Г.Ф.Новиков, Л.С.Моисеева, М.Р.Любовский, М.В.Алфимов
13. Перераспределение компонентов дисперсной фазы при смешении эмульсий. печ. Докл.АН СССР, т.310, № 5, с.1166-1170, 1990, 5, И.Н.Карпов, О.И.Михалев, М.В.Алфимов
14. Активаторы химической сенсбилизации галогенсеребряных фотогафических эмульсий. АС N 1644070 22.12.90 г. Л.Р.Браткова, А.И.Харитоновна, А.Ф.Пешкин, А.Е.Галашин, Н.Н.Желиговская, Н.К.Зайцев, М.В.Алфимов
15. Измерение коэффициента диффузии мицелл в водных растворах методом люминесцентной метки с использованием гидрофобных фотоизомеризующихся соединений. печ. Коллоидный журнал, т.52, № 2, с.338-340, 1990, 3, А.В.Барзыкин, В.Ф.Разумов, М.В.Алфимов
16. Структура и свойства многофазных фотогафических микросистем. 1.Рентгенофазовый анализ фотогафических эмульсий на основе неомнофазных микрокристаллов типа «ядро-оболочка» печ. ЖНиПФиК, т.35, в.3, с.200-206, 1990, 7, О.И.Шевалеевский, И.В.Кулешов, А.В.Елисеев, М.В.Алфимов
17. Кинетика гибели электронов, генерированных УФ-светом и электронами с энергией 0,5 МэВ в бромиде серебра при 300о К. печ. Хим. физика, т.9, № 6, с. 757-763, 1990, 7, Г.Ф.Новиков, Н.П.Сикоренко, М.В.Алфимов
18. Структура и свойства многофазных фотогафических микросистем. II. Исследование диэлектрических потерь неомнофазных микрокристаллов галогенидов серебра в фотогафических эмульсиях. печ. ЖНиПФиК, т.35, в.5, с.321-326, 1990, 6, А.А.Харламов, О.И.Шевалеевский, Л.И.Кузнецов, М.В.Алфимов

19. Потенциал поверхности и электрогенные реакции на границе раздела мицеллярной и водной фаз. печ. Ж.физ.химии, т.64, № 9, с.2485-2492, 1990, 8, Е.В.Хаула, Н.К.Зайцев, А.Е.Галашин, М.Г.Гольдфельд, М.В.Алфимов

20. REF ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В ПОРОШКООБРАЗНОМ БРОМИДЕ СЕРЕБРА. 300 К. Журнал научной и прикладной фотографии. 1990. Т. 35. № 2. С. 134. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С., Любовский М.Р., Алфимов М.В.

21. REDISTRIBUTION OF COMPONENTS OF DISPERSE PHASES AT MIXING OF EMULSIONS
Author(s): KARPOV IN, MIKHALEV OI, ALFIMOV MV
Source: DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR Volume: 310 Issue: 5 Pages: 1166-1170 Published: 1990

22. ВКЛАД СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОНА В СВЧ-ПОГЛОЩЕНИЕ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ИМПУЛЬСОМ СВЕТА В ПЛАВЛЕНОМ БРОМИДЕ СЕРЕБРА. 300 К
Новиков Г.Ф., Грабчак С.Ю., Алфимов М.В.
Журнал научной и прикладной фотографии. 1990. Т. 35. № 1. С. 18.

23. A STATISTIC APPROACH TO THE ANALYSIS OF DIFFERENT STAGES IN A PHOTOGRAPHIC PROCESS
Author(s): ALFIMOV MV, GALASHIN AE, ZAITSEV NK, et al.
Source: ZHURNAL NAUCHNOI I PRIKLADNOI FOTOGRAFII Volume: 35 Issue: 4 Pages: 252-257
Published: JUL-AUG 1990

24. THE CAUSES FOR SENSITIVITY LOSS AT THE TRANSITION OF AGHAL-PHOTOGRAPHIC EMULSION FROM BLACK-AND-WHITE DEVELOPMENT
Author(s): AIT AO, ALFIMOV MV, GALASHIN AE, et al.
Source: ZHURNAL NAUCHNOI I PRIKLADNOI FOTOGRAFII Volume: 35 Issue: 4 Pages: 263-267
Published: JUL-AUG 1990

25. THE DEVELOPMENT KINETICS OF BLACK-AND-WHITE AGHAL PHOTOGRAPHIC-EMULSIONS ANALYZED WITH THE HELP OF A STOCHASTIC-MODEL
Author(s): AIT AO, ALFIMOV MV, BRILLIANTOV NV, et al.
Source: ZHURNAL NAUCHNOI I PRIKLADNOI FOTOGRAFII Volume: 35 Issue: 2 Pages: 96-102
Published: MAR-APR 1990

26. THE CONTRIBUTION OF A FREE-ELECTRON TO THE MICROWAVE ABSORPTION INCLUDED BY LIGHT IMPULSES IN AGBR MELT
Author(s): NOVIKOV GF, GRABCHAK SI, ALFIMOV MV
Source: ZHURNAL NAUCHNOI I PRIKLADNOI FOTOGRAFII Volume: 35 Issue: 1 Pages: 18-26
Published: JAN-FEB 1990

27. THE PECULIARITIES OF KINETICS OF THE RADIATION-INDUCED MICROWAVE-ABSORPTION IN MELTED AGBR 300-K
Author(s): SIKORENKO NP, NOVIKOV GF, ALFIMOV MV
Source: ZHURNAL NAUCHNOI I PRIKLADNOI FOTOGRAFII Volume: 35 Issue: 1 Pages: 72-75
Published: JAN-FEB 1990

28. Fluorescence Concentration Self-Quenching Dynamic in Monodisperse Micellar Systems. J.Phys.Chem., v.95, pp.4814-4818, 1991, 5, A.V.Barzykin, V.F.Razumov, M.V.Alfimov

29. Principles for control of photochemical reactions in molecularly organized microsystems, Alfimov M.V., Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. 1991. Т. 39. № 10. С. 2001-2013.0 107
30. Кинетика концентрированного тушения флуоресценции в монодисперсных мицеллярных системах. печ. Химическая физика, т.10, № 4, с. 465-476, 1991, 12, А.В.Барзыкин, В.Ф.Разумов, Алфимов М.В
31. Исследование роли анион-радикала п-бензосемихинона и сульфит-иона в процессе проявления. печ., ЖНиПФиК, т.36, в.5, с.403-412, 1991, 10, А.П.Полтораков, А.Г.Иванникова, О.А.Коваленко, В.Л.Мордасов, Н.И.Тарасова, Алфимов М.В
32. Экспериментальное наблюдение рекомбинации свободных электронов и дырок в порошкообразном бромиде серебра (300оК)печ. ЖНиПФиК, т.36, в.4, с.335-337, 1991, 3, Б.И.Голованов, Г.Ф.Новиков, Алфимов М.В
33. Система автоматического измерения сенситометрических и структурометрических характеристик высокоразрешающих регистрирующих сред. печ. ЖНиПФиК, т.36, в.2, с.119-123, 1991, 5, М.П.Гришин, Б.А.Зверев, Ю.А.Черкасов, Алфимов М.В
34. Связь гранулярности фотографических материалов с их микроскопическим строением. печ. В сб.: Сенсито-метрические измерения и обработка фото-изображения, с.3-14, 1991, 12, А.С.Арутюнов, Алфимов М.В
35. Статистическая модель основных стадий фотографического процесса. печ. Химическая физика, т.10, № 3, с. 423-431, 1991, 9, А.О.Айт, А.Е.Галашин, Н.К.Зайцев, В.П.Олешко, Алфимов М.В
36. Антиуаленты галогенсеребряных фотографических эмульсий. АС N 1656491 15.02.91 г. Л.Р.Браткова, А.И.Харитонова, А.Ф.Пешкин, А.Е.Галашин, Н.Н.Желиговская, Н.К.Зайцев, Алфимов М.В
37. Способ гиперсенсibilизации галогенсеребряных фотографических материалов. АС N 1659968 01.03.91 г. Л.Р.Браткова, А.И.Харитонова, А.Ф.Пешкин, А.Е.Галашин, Н.Н.Желиговская, Н.К.Зайцев, Алфимов М.В
38. LUMINESCENCE OF AGI EMULSION MICROCRYSTALS - SIZE QUANTIZATION EFFECT
Author(s): YEFIMOV SP, SIKORENKO NP, BRICHKIN SB, et al.
Source: DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR Volume: 320 Issue: 1 Pages: 123-126 Published: 1991
39. KINETICS OF DESTRUCTION OF ELECTRONS GENERATED UV-LIGHT AND ELECTRONS WITH 0.5 MEV ENERGY IN SILVER BROMIDE AT 300-K
Author(s): NOVIKOV GF, SIKORENKO NP, ALFIMOV MV
Source: KHIMICHESKAYA FIZIKA Volume: 9 Issue: 6 Pages: 757-763 Published: 1990
40. Способ определения формы и размеров капель микродисперсий цветных компонент кинофотоматериалов. АС N 1730607 3.01.92 г., А.Е.Галашин, К.В.Леонов, В.П.Олешко, М.Р.Шпольский, Алфимов М.В
41. Способ определения серебра в проявленной фотографической пленке., АС № 177251, 8.07.92 г., А.О.Айт, А.Е.Галашин, Н.К.Зайцев, Ю.Б.Копнева, Алфимов М.В
42. Адсорбция желатины в микродисперсиях дибутилфталат/вода. печ. ЖНиПФ, т.37, N 1, с. 14-18, 1992, 5, В.А.Лившиц, М.Л.Савич, А.А.Сухно, Б.Б.Мешков, Алфимов М.В

43. Исследование цветной киноплёнки методами аналитической электронной микроскопии и анализа изображений. печ. ЖНиПФ, т.37, N 1, с. 33-40, 1992, 8, В.П.Олешко, К.В.Леонов, А.Е.Галашин, М.Р.Шпольский, Алфимов М.В
44. Механизмы образования и роста плоских эмульсионных микрокристаллов галогенидов серебра. печ. ЖНиПФ, т.37, N2, с.165-172, 1992, 8, С.Б.Бричкин, В.Ф.Разумов, Алфимов М.В
45. Стохастическая модель проявления галогенсеребряных фотоматериалов. печ. ЖНиПФ, т.37, № 3, с.177-181, 1992 5, А.О.Айт, Н.К.Зайцев, Алфимов М.В
46. Исследование продуктов сернистой сенсибилизации на поверхности таблитчатых эмульсионных микрокристаллов галогенида серебра методами аналитической электронной микроскопии и анализа изображения. печ. ЖНиПФ, т.37, N 6, с.453-460, 1992, 8, В.П.Олешко Д.Ф.Дьячковский, Алфимов М.В
47. Проявление эффекта размерного квантования в спектрах люминесценции и поглощения микрочастиц AgHal. печ. ЖНиПФ, т.37, №6, с.439-446, 1992, 8, Н.П.Сикоренко С.П.Ефимов, В.Ф.Разумов, Алфимов М.В
48. Фрактальная агрегация продуктов сернистой сенсибилизации на поверхности таблитчатых микрокристаллов AgHal. печ. Доклады АН, т.324, N 2, с. 359-363, 1992, 5, В.П.Олешко, Алфимов М.В
49. Комплексное применение методов электронной микроскопии в диагностике галогенсеребряных фотографических системах. печ. ЖНиПФ, т.37, №4, с.308-317, 1992, 10, В.П.Олешко, Алфимов М.В
50. AN INTENSIFYING SCREEN-FILM COMBINATION FOR MAMMOGRAPHY Alfimov M.V., Gurvich A.M., Rozhkova N.I., Sidorov Y.D., Novikov G.F., Tombak M.I., Li N.I., Grishin M.P., Golovkova S.I., Leonova N.I., Bikmatov R.R., Shevchenko V.N. Медицинская техника. 1992. № 6. С. 6
51. An amplifying screen-film combination for mammography. (1992) Biomedical Engineering, 26 (6), p. 288. Alfimov, M.V., Gurvich, A.M., Rozhkova, N.I., Sidorov, Yu.D., Novikov, G.F., Tombak, M.I., Li, N.I., Grishin, M.P., Golovkova, S.I., Leonova, N.I., Bikmatov, R.R., Shevchenko, V.N.
52. Получение микрокапсул с использованием эффекта кристаллизации частиц дисперсной фазы и исследование их проницаемости. печ. Ж.физ.химии, т.66, в.3, с.776-781, 1992, 6, О.И.Михалев, М.Серпиньски, В.И.Попов, Алфимов М.В
53. Структура и свойства многофазных фо-тографических микросистем. Роль дислокации в механизмах образования центров скрытого изображения в неоднородных системах AgHal. печ., ЖНиПФ, т. 37, № 2, с.109-116, 1992, 8, О.И.Шевалеевский, М.А.Кожушнер, Алфимов М.В
54. Fractal aggregation of sulfar sensitization products at surface of tabular AgHal grains. В кн.: Joint East-West Symposium III, pp. 31-35, 1992, V.P.Oleshko

Глава 5. Фотоника ароматических молекул, включенных в пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Пленки Ленгмюра -Блоджетт активно исследовались с начала 80-х годов с целью создания на их основе устройств органической электроники.

На первом этапе пленки представлялись исследователям как устойчивые и хорошо организованные системы.

Выбирая эти объекты, мы планировали исследовать влияние организации среды на фотохимические реакции.

Однако эксперименты показали, что растворы фотоактивных молекул (арил-этилены,спиропираны) в пленках представляют собой неоднородную и локально неупорядоченную среду с широким распределением по составу и структуре слоя молекул, окружающих фотоактивную молекулу.

1. SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF STILBAZOLE SALT. FORMATION OF H AGGREGATES
Alfimov M.V., Lednev I.K., Styrkas D.A.
Thin Solid Films. 1989. T. 179. № 1 -2 pt 2. C. 397-404.

2. Исследование кинетики фотоокрашивания-обесцвечивания амфифильных индолинонафтооксазиновых производных в многослойных пленках Ленгмюра-Блоджетт. печ. Биологические мембраны, т.7, № 10, с.1097-1104, 1990, 8, А.М.Виноградов, Е.И.Кузнецов, И.Р.Мардалейшвили, В.М.Анисимов, А.В.Любимов, В.С.Маревцев, М.И.Черкашин, В.И.Большаков, Алфимов М.В

3. Спектральные и люминесцентные свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе стильбазолиевой соли. Образование H-агрегатов. печ. Докл.АН СССР, т.312, № 2, с.407-411, 1990, 5, Д.А.Стыркас, И.К.Леднев, Алфимов М.В

4. KINETIC NONEQUIVALENCE OF SPIROPYRAN MOLECULES DURING THEIR PHOTOCROMIC CONVERSIONS IN LANGMUIR-BLODGETT LAYERS
Anisimov V.M., Vinogradov A.M., Kuznetsov E.I., Mardaleishvili I.R., Senakhov S.A., Alfimov M.V., Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. 1992. T. 40. № 9. C. 1783-1788.

5. Управление процессом формирования агрегатов молекул красителей в пленках Ленгмюра-Блоджетт. печ. Доклады АН, т.324, N 6, с.1235-1239, 1992, 5, Г.К.Чудинова В.А.Барачевский В.В.Курдюкова М.А.Кудинова А.И.Толмачев, Алфимов М.В

6. Расчет микроструктуры пленок Ленгмюра-Блоджетт из стильбазолиевых солей. печ. Изв. АН, с.хим., N 2, с.442-445, 1992, 4, А.А.Багатурьянц К.Я.Бурштейн Г.А.Каминский, Алфимов М.В

7. MATRIX EFFECT ON KINETICS OF PHOTOCROMIC CONVERSIONS OF SPIROPYRANS MOLECULES IN LANGMUIR-BLODGETT LAYERS
Author(s): ANISIMOV VM, MARDALEISHVILI IR, SENAKHOV SA, et al.
Source: KHIMICHESKAYA FIZIKA Volume: 11 Issue: 7 Pages: 908-913 Published: 1992

Глава 6. Светочувствительные материалы. Прикладные разработки.

Все фундаментальные исследования, представленные в настоящей главе, были ориентированы на разработку принципов записи информации светом и создание светочувствительных материалов для записи информации.

Фотохромные материалы для защиты от светового излучения ядерного взрыва.

Было показано, что одним из перспективных направлений разработки светозащитных от светового излучения ядерного взрыва материалов являются полимерные материалы, использующие процессы триплет-триплетного поглощения света. В качестве полимеров при создании материалов используются полиметилметакрилат, МЭГМУ или ОКМ. Материал имеет исходную область пропускания-430-650 нм, значения наведенной оптической плотности $D_{\text{фот}} = 2.05$ при «взрыве», время восстановления 1 сек., стабильность превышает 1 год (после года хранения характеристики ухудшаются не более чем на 10%. Для активации наведенной оптической плотности используется излучение ядерного взрыва в диапазоне 310-370 нм., толщина образцов составляет 3-20 мм. Размеры защитных панелей могут достигать размеров 1.5-2 м.

1. Разработка материала для создания средств защиты от светового излучения ядерного взрыва (ЛУЧ-3^а)// Н.Я.Бубен, М.В.Алфимов, О.М.Андреев, В.А.Смирнов// АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка//1968.
2. Исследование возможности создания светозащитных фильтров на основе явления двухступенчатой фотоионизации (ЛУЧ-3^а)// Н.Я.Бубен, М.В.Алфимов, В.Л.Глаголев, О.М.Андреев, В.А.Сажников, В.А.Смирнов, В.Н.Шамшев// АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка// 1969.
3. Изыскание новых фотохромных материалов на основе явления Т-Т поглощения («Луч-П-8»)// Н.Я.Бубен, М.В.Алфимов, И.Г.Батеха, В.Л.Глаголев, В.И.Герко, В.Н.Шамшев, Э.С.Куюмджи// АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1971.
4. Исследование возможности создания светозащитных фильтров на основе двухквантовой фотоионизации, чувствительных к свету 300-450 нм («Луч-П-9»)/ Н.Я.Бубен, М.В.Алфимов, О.М.Андреев, В.А.Сажников, В.А.Смирнов / АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка// 1971.
5. Рецепт и лабораторная технология получения полимерных инфракрасных светофильтров ТИКОН» («Луч-III-6»)// М.В.Алфимов, Ю.Б.Шекк, В.И.Герко, Г.В.Королев, Л.И.Махонина, Х.М.-А.Брикенштейн, А.А.Радугина// АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка// 1973.
6. Полимерный триплекс для защиты от СИЯВ» («Луч-III-6»)// М.В.Алфимов, Г.В.Королев, Л.И.Махонина, Х.М.-А.Брикенштейн, Ю.Б.Шекк, В.И.Герко, Н.П.Коваленко, О.М.Андреев, В.А.Смирнов, А.А.Радугина // АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка// 1973.

Люминесцентная фотография и материалы для записи информации.

Особенность данного способа состоит в том, что записанная на светочувствительном материале информация считывается при регистрации люминесценции центров, образовавшихся в светочувствительном материале при записи. Выполненный нами теоретический анализ сенситометрических и структурометрических характеристик, достижимых при данном способе записи считывания информации, показал, что считывание информации по люминесценции имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами считывания информации – по изменению амплитуды считывающего сигнала и фазы считывающего сигнала. Именно этот способ считывания информации позволяет достичь рекордного значения показателя «разрешающая способность/светочувствительность», ограниченного только статистическими свойствами света.

Были разработаны позитивные люминесцентные материалы на основе фотохимических реакций и испытана возможность применения таких материалов для записи изображения с высоким разрешением, материалы для записи дополнительной цифровой информации на микрофишах и материалы для записи звуковой дорожки на киноплёнке.

Отчеты:

1. Создание позитивного высокоразрешающего люминесцентного фотоматериала на лавсановой основе (шифр «Люфан»)// М.В.Алфимов, В.А.Смирнов, В.А.Сажников, В.Б.Назаров, С.Б.Бричкин, Н.П.Коваленко, В.Ф.Разумов, Л.С.Попов, О.Б.Якушева, О.М.Пилогина // АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1981.
2. Создание позитивного высокоразрешающего люминесцентного фотоматериала на лавсановой основе (шифр «Люфан»)/ М.В.Алфимов, В.А.Сажников, В.Б.Назаров, М.Г.Стунжас, О.М.Андреев, О.М.Пилогина, Т.Г.Вершинникова/ АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1982.
3. «Люфан-2» (договор 500/83-1146)/ М.В.Алфимов, В.Б.Назаров, В.А.Сажников, С.П.Ефимов, М.Г.Стунжас, О.М.Пилогина, Т.Г.Вершинникова, М.Ф.Будыка, О.Д.Лаухина/ АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1984.
4. «Ренессанс-02-1» (договор 500/84-1727)// М.В.Алфимов, Сажников, В.Б.Назаров// АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1985.
5. Исследования неразрушающих методов внесения дополнительной информации на микрофиши с помощью люминесцентной фотографии (договор о научно-техническом сотрудничестве с ВИНТИИ)// М.В.Алфимов, В.Б.Назаров, М.Ф.Будыка, О.М.Пилогина, М.М.Кантор, М.Г.Стунжас, Т.Г.Вершинникова, Р.М.Фаткулбаянов/ АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1987.
6. Исследование путей оптимизации характеристик ПЛФС на основе комплексов с переносом заряда и фотохромных процессов» (договор 500/86/522)// М.В.Алфимов, В.Б.Назаров, В.А.Сажников, М.Ф.Будыка, О.М.Пилогина, М.Г.Стунжас, Т.Г.Вершинникова, О.Д.Лаухина, В.М.Бескровный,

Р.М.Фаткулбаянов/ АН СССР Отделение ордена Ленина Института химической физики, г.Черноголовка/ 1987.

Публикации:

1. Picosecond spectroscopy of phenylnaphthylethylenes. Chem.Phys.Lett., v.98, N 2, 1983, S.A.Krysanov, M.V.Alfimov
2. Люминесцентная фотография. (Обзор)печ. ЖНиПФиК, т.29, в.4, с.307-315, 1984, 9, В.Б.Назаров, М.В.Алфимов
3. Теоретическое и экспериментальное исследование характеристической кривой позитивного люминесцентного процесса. печ. ЖНиПФиК, т.29, в.3, с.192-196, 1984, 5, Ю.А.Анохин, С.Г.Гренишин, В.Ф.Гончаров, С.С.Тибиллов, Л.С.Шацева, М.В.Алфимов
4. Luminescent photography. печ. J.Disp.Technol., v. 1, N 2, pp.119-140, 1986, V.B.Nasarov, M.V.Alfimov
5. Способ получения люминесцентного изображения. АС N 1385592 01.12.87 г. С.В.Коротаев, В.И.Ерошкин, Н.В.Павлова, В.Б.Назаров, М.В.Алфимов
6. Способ получения люминесцентного изображения. АС N 1665333 22.03.91 г. М.Ф.Будыка, В.Б.Назаров, Р.М.Фаткулбаянов, М.В.Алфимов
7. Светочувствительный люминесцентный материал. АС N 1197562 8.08.85 г. В.А.Смирнов, С.Б.Бричкин, М.В.Алфимов

Реалография (Принцип записи трехмерных изображений в трехмерных светочувствительных средах)

Окружающий нас мир имеет три измерения, однако большая часть информации об этом мире сохраняется в форме двумерных образов. В связи с этим и материалы, которые используются для записи этой информации, также являются двумерными. Однако на практике мы иногда пользуемся и трехмерными отображениями окружающего мира. В последнее время такие трехмерные изображения становятся все более востребованными. Если раньше основным методом создания таких форм была скульптура и макетирование, то сегодня, применяя 3D технологии, становится возможным изготовление реальных 3D изделий. Значительный интерес могут представлять технологии, которые позволят «рисовать» 3D фигуру в объемном светочувствительном материале. Создать такие материалы на основе классических светочувствительных материалов невозможно, поскольку такие материалы имеют линейно зависимость от экспозиции светочувствительность. Достигнуть требуемого эффекта возможно только для материалов с регулируемой светочувствительностью. Например, материал в исходном состоянии не чувствителен к свету, но при внешнем воздействии приобретает такую светочувствительность.

Если светочувствительный материал имеет пороговую по интенсивности светочувствительность, то на его основе можно также создать материал для объемной записи информации. Для записи 3D фигур необходимо использовать двухступенчатые процессы формирования трехмерного изображения: первая стадия – активация, в результате которой конкретная область материала приобретает светочувствительность, а вторая стадия – образование под действием записывающего света изображения.

Нами были разработаны объемные светочувствительные материалы на основе стеклообразной борной кислоты, в которую вносили добавки ароматических молекул. Введенные в матрицу молекулы при фотовозбуждении в результате двухступенчатой ионизации превращаются в катион радикалы, интенсивно поглощающие свет в видимом спектральном диапазоне. Облучение такого материала двумя источниками света позволяло создавать объемные окрашенные фигуры внутри материала.

1 Успехи научной фотографии т.19.стр.269, 1978г.

2. DEVELOPMENT OF PHOTSENSITIVE MATERIALS WITH QUASI-RESONANCE RESPONSE ON LIGHT INTENSITY CHANGE
Alfimov M.V., Vanag V.K.
Металловедение и термическая обработка металлов. 1992. Т. 322. № 5.

Галогенидосеребряные фотоматериалы.

Результаты исследования и разработок по синтезу галогенидосеребряных микрокристаллов и получения дисперсий цветообразующих компонент позволили выпустить пробную партию цветных гидрофобных фотобумаг (завод «Фотобумаг» НПО «Славич»). Качество фотобумаги было сравнимо с аналогичными материалами «Кодак». Однако шел 1995г., и рынок цветной фотобумаги в РФ был уже занят импортными фотоматериалами. У завода средств на выведение отечественной разработки на рынок не было, и разработка не дошла до промышленного производства.

Вслед за этой разработкой были созданы голографические материалы на основе синтезированной голографической эмульсии с нанокристаллами 20-30 нм с высокой светочувствительностью (превышающей зарубежные аналоги). Однако и эта разработка не пошла в производство – не было спроса на такие материалы.

Работы выполнялись в Черноголовской части Отдела Фотохимии (В.Ф.Разумов, С.Б.Бричкин). Были приобретены высочайшие компетенции в области не только двуструйного синтеза галогенидосеребряных микрокристаллов различного строения, но и компетенции по процессам химической и спектральной сенсibilизации галогенидосеребряных эмульсий. Это позволило синтезировать светочувствительные капсулы, в которых оболочка была построена из галогенидов

серебра, а внутри жидкой капли находилась цветообразующая компонента. На основе таких капсул был синтезирован лабораторный образец однослойного цветного галогенидосеребряного материала. Однако эта разработка также не имела развития. Эра галогенидосеребряных светочувствительных материалов завершилась.

К сожалению, в тот период приложив своим компетенциям, приобретенным в процессе работ с галогенидами серебра, мы не нашли и перешли к исследованию более простых по составу и строению систем.

Заключение.

В период после 1991г., в связи с «исчезновением» заказчика на наши исследования, мы приняли решение постепенно сворачивать исследования по галогенидосеребряным микрокристаллам и дисперсным цветообразующим компонентам. Мы прекратили исследования на реальных фотографических эмульсиях и цветообразующих компонентах и перешли на более простые модельные системы. Некоторое время мы работали на таких системах и выполнили многочисленные исследования, результаты которых были опубликованы. Становилось понятным, что со стороны государства никаких заказов на прикладные поисковые работы не будет, и можно рассчитывать только на финансирование РАН, которое выделяется для выполнения фундаментальных исследований.

Ситуация складывалась для ученого с одной стороны отличная – формулируй фундаментальную проблему и спокойно ее решай, и никому нет до тебя дела.

Проблема была только в том, что государство потеряло интерес к науке и практически сворачивало ее финансирование. Начался распад системы обеспечения науки, не было денег на поддержку инфраструктуры, закупку реактивов и оборудования.

Правительство негативно относилось к Академии наук как системе управления научными исследованиями и декларировало необходимость реформирования или упразднения Академии. Это означало, что получать финансирование мы будем по остаточному принципу. И встала задача искать финансовое обеспечение своих исследований. Мы пробовали искать зарубежных заказчиков на свою науку. Но в это время во всем мире началось сокращение разработок светочувствительных материалов, в связи с началом массового производства электронных систем записи информации, и шансов найти заказчика не было. Нужно было, исходя из приобретенных компетенций, искать область фундаментальных исследований, в которой мы могли бы быть успешны.

В 1992 г. был создан Российский фонд фундаментальных исследований, в задачу которого входило финансировать по грантам фундаментальные исследования. Появились зарубежные фонды – фонд Сороса, позже ИНТАС, выделяющие средства на финансирование фундаментальных исследований. Было ясно, что сфера науки будет искать свое место в новом государстве долго. И сегодня я не нахожу однозначного ответа на вопрос, почему, несмотря на резкие заявления о бесполезности науки, у государства не хватило храбрости расформировать РАН и уволить всех сотрудников институтов, как оно поступило с отраслевой наукой.

Мы стали ориентироваться в своих поисках на эти фонды. Сразу мы столкнулись с одной проблемой. В течение многих лет практически весь коллектив фокусировал свои исследования на одну общую и большую задачу. В то же время все фонды финансировали только малые по масштабу фундаментальные исследования, задачи, которые могли выполнить малочисленные коллективы. Это неминуемо привело к рассыпанию сложившегося коллектива на мелкие группы, удаленные по тематике.

Нам важно было, тем не менее, искать наиболее интересную поляну для всего коллектива. Еще в рамках исследований 1980-1990гг. мы сформулировали для себя фундаментальную область, в которой мы работаем с точки зрения фундаментального знания. Это фотоника (фотофизика и фотохимия) молекулярно организованных систем. Основная задача, которую надо было решать, – установление связи между оптическими и фотохимическими свойствами объекта и его строением. Фотографические дисперсные материалы дали много примеров того как управляя структурой организации молекул можно управлять характеристиками материала.

В связи с этим мы начали исследования молекулярно организованных пленок- фотоактивных пленок Лэнгмюра – Блоджет и растворов фотоактивных слоев в таких слоях. Вторым типом молекулярно организованных систем стали супрамолекулярные системы. Мы выбрали в качестве типа супрамолекулярных систем, системы «гость-хозяин». В качестве молекул «хозяина» мы выбрали бифункциональные молекулы краунсодержащих красителей стирилового класса, синтезированные для решения одной из задач галогенидосеребряной фотографии. В фотоматериалах для формирования химической и спектральной чувствительности два разных класса красителей, мы же решили использовать соединения, в структуре которых объединены эти две функции. Этим задачам отвечали предложенные нами краунэфирсодержащие стироловые красители. Мы синтезировали эти красители и показали их эффективность как гибридных химических и спектральных сенситизаторов. Этот класс соединений оказался перспективным для построения фотоактивных супрамолекулярных систем.

Вторым типом «хозяина» в первый период исследования фотоактивных супрамолекулярных систем стал циклодекстрин. Краунсодержащие красители

способны создавать комплексы с катионами, в то время как циклодекстрины образуют комплексы с нейтральными молекулами.

В течение нескольких лет ряд лабораторий отдела фотохимии практически полностью перешли на исследования фотоники супрамолекулярных систем типа «гость-хозяин» и димеров и агрегатов красителей.

В этот же период в отделе были поставлены работы по компьютерному моделированию супрамолекулярных систем и расчеты строения и оптических свойств супрамолекулярных систем. Вскоре стало ясно, что овладение этой компетенцией дает новые возможности в получении детальных знаний в области супрамолекулярных систем.

В этот период нам стало ясно, что целесообразно выделиться в самостоятельную структуру. Для этого были веские аргументы. Отдел Фотохимии представлял собой обособленную по тематике структуру внутри ИХФ РАН, а московская часть была обособлена и территориально. В непростой жизни, которая наступила, удаленность от администрации мешала нам работать. В 1995г произошло преобразование Отделения ИХФ РАН в самостоятельную организацию: Институт Проблем Химической Физики РАН, и часть отдела Фотохимии (лаборатории в Черноголовке) оказалась в другом институте, став отделом Фотохимии ИПХФ РАН. Надо было и нам выделяться в самостоятельную организацию. Было две попытки образовать самостоятельную организацию, и вторая попытка удалась. На базе части московских лабораторий отдела Фотохимии был создан Центр Фотохимии РАН. Численность Центра стала вдвое меньше численности Отдела, созданного Приказом – Распоряжением в 1986г.

Но мы приобрели самостоятельность, и только это позволило нам возродиться, обрести новую тематику и превратиться в активно работающий исследовательский центр.