

ISSN 0023-1193

Том 58, Номер 3

Май–Июнь 2024



# ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 58, номер 3, 2024 г.

---

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Спин-зависимое регулирование электронных и магнитных свойств олигомеров поли(3-алкилтиофена) и их композитов с ароматическими нанодобавками

*В. И. Криничный*

175

---

## ФОТОХИМИЯ

Метакрилатсодержащие *n*-производные *N,N*-диэтил-4-(фенилдиазенил)анилина как инициаторы в двухфотонной полимеризации

*М. В. Арсеньев, Э. Р. Жиганшина, Д. А. Колымагин, В. А. Ильичев,  
Р. С. Ковылин, А. Г. Витухновский, С. А. Чесноков*

190

---

## ФОТОНИКА

Увеличение сечения двухфотонного поглощения стирилового красителя в супрамолекулярных комплексах с кукурбитурилами

*Н. Х. Петров, А. А. Иванов, Д. А. Иванов, А. Б. Федотов, А. А. Ланин, А. С. Чеботарев*

198

---

## РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

О специфическом тушении радиолюминесценции ионов  $Tb^{3+}$  в водных растворах атомом водорода

*Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов, Б. М. Гареев, Л. Р. Якшембетова*

203

---

## ПЛАЗМОХИМИЯ

Прямой одностадийный плазмохимический синтез наноструктурированных тонких пленок системы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN различного состава

*Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, М. А. Вшивцев, Ю. П. Кудряшова, И. О. Прохоров,  
А. В. Князев, А. В. Алмаев, Н. Н. Яковлев, Е. В. Черников, Н. Н. Ерзакова*

209

Особенности синтеза малослойных фосфореновых структур при плазмоэлектрохимическом расщеплении черного фосфора

*В. К. Кочергин, Р. А. Манжос, Н. С. Комарова, А. С. Коткин, А. Г. Кривенко,  
И. Н. Крушинская, А. А. Пельменёв*

216

Моделирование образования ацетилена из метана в плазменной струе

*И. В. Билера, Ю. А. Лебедев, А. Ю. Титов, И. Л. Эпштейн*

221

---

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Комплексообразование стирлизоксазолового красителя с альбумином

*И. Д. Бурцев, Д. А. Василенко, Н. Е. Астахова, Е. Б. Аверина, А. В. Трофимов, В. А. Кузьмин*

233

---

---

УДК: 537.635:541.67:543.429.22

## СПИН-ЗАВИСИМОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИ(3-АЛКИЛТИОФЕНА) И ИХ КОМПОЗИТОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ НАНОДОБАВКАМИ

© 2024 г. В. И. Криничный

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ&МХ РАН),  
Черноголовка, Россия  
E-mail: kivi@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

Рассчитаны энергетические и спиновые параметры поли(3-алкилтиофеновых) олигомеров и их композитов с ароматическими углеводородами. Идентифицировано сосуществование в изученных соединениях поляронов с разной степенью делокализации. Обнаружено периодическое изменение электронных и спиновых свойств композитов, инициированное взаимодействием олигомеров с ароматическими нанодобавками. Получены анизотропные параметры спиновых гамильтонианов изученных систем, и рассчитаны их спектры ЭПР высокого разрешения.

*Ключевые слова:* олигомер, полиароматические нанодобавки, полярон, политиофен, радикал, сверхтонкое взаимодействие, теория функционала плотности (ТФП), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

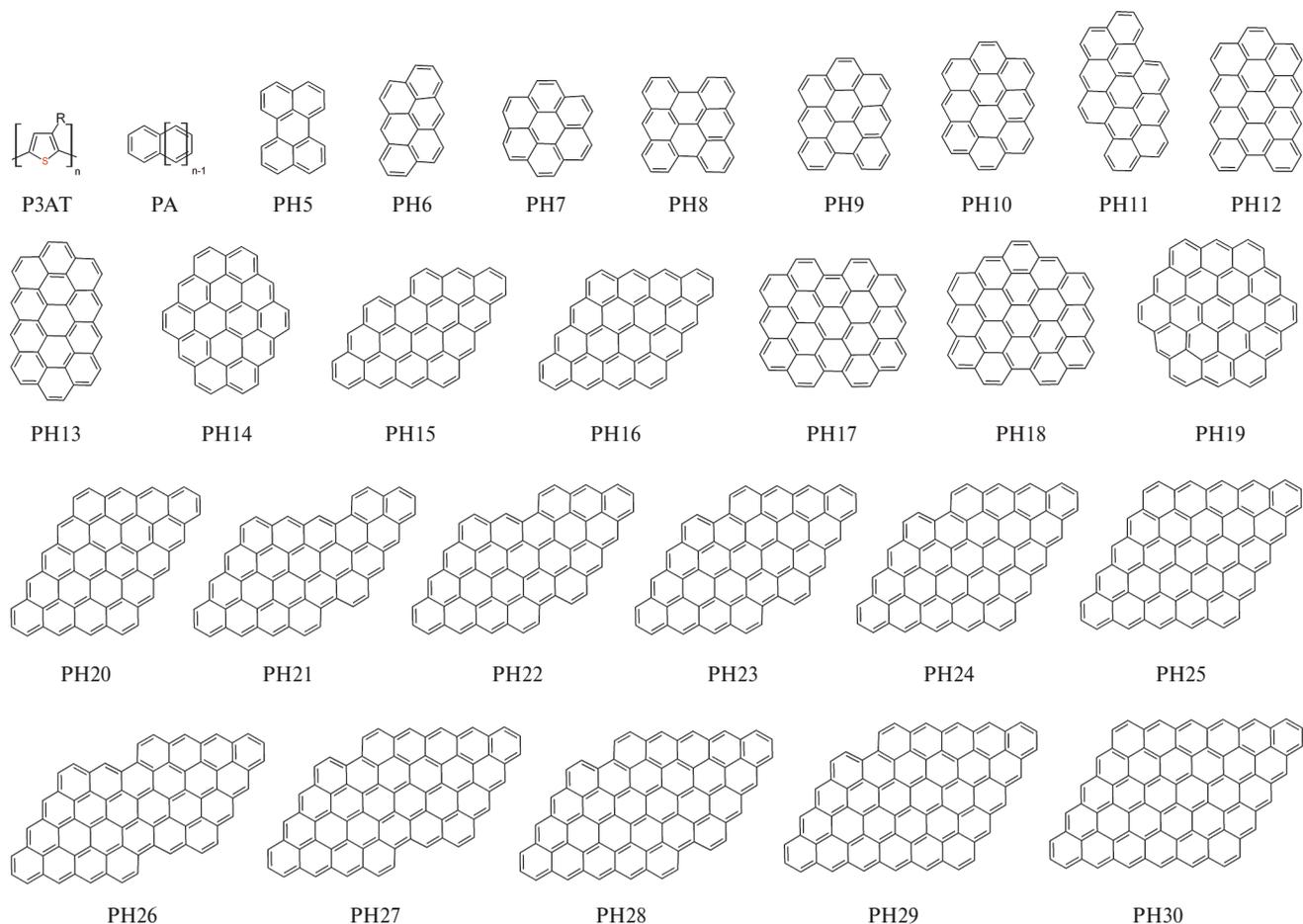
DOI: 10.31857/S0023119324030014 EDN: UUYVEB

### ВВЕДЕНИЕ

Органические полимерные полупроводники широко используются для создания на их основе преобразователей энергии, химических сенсоров, полевых транзисторов, других молекулярных устройств [1, 2]. В качестве активных матриц донорно-акцепторных комплексов обычно применяются различные региорегулярные поли(3-алкилтиофены) (РЗАТ) с разными боковыми заместителями, другие сопряженные полимеры [3], в то время как фуллереновые [4] и бесфуллереновые [5] соединения являются противоионами. Взаимодействие комплексов, например с фотонами света, приводит к возбуждению в них экситонов. При распаде этих квазичастиц происходит отрыв электрона с полимерной цепи и образование на ней локального топологического искажения, полярона, размером несколько мономеров, несущего элементарный заряд и полуцелый спин, ориентированный либо по направлению (+1/2), либо против направления (–1/2) внешнего магнитного поля. При этом ароматическая форма полимера сменяется хиноидной. Такой конформационный переход сопровождается, в частности, уменьшением диэдрального/торсионного угла с последующим структурированием ближайших макромолекул с аналогичными носителями заряда.

Сверхтонкое взаимодействие спинов поляронов со своим микроокружением в таком композите увеличивается, за счет чего происходит увеличение размерности и скорости межмолекулярной спиновой динамики. Спиновая природа носителей заряда предопределяет специфичность большинства процессов, протекающих в полимерных донорно-акцепторных соединениях, от их спинового состояния, межспинового взаимодействия и положения во внешнем магнитном поле. Это предоставляет возможность регулировать ширину запрещенной зоны и, таким образом, управлять тепловым переносом инициированного заряда из валентной зоны в зону проводимости композита простым изменением его спинового состояния, например под действием света.

Все процессы, происходящие в полимерных системах, зависят от их морфологии, а также структуры и донорно-акцепторных свойств их ингредиентов. Они могут регулироваться, в частности, спин-фотонным и/или обменным спин-спиновым воздействием на их электронные и спиновые параметры. Поскольку эти процессы осуществляются с участием спиновых носителей заряда, широкое применение для их исследования нашел прямой метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [6, 7].



**Рис. 1.** Олигомеры поли(3-алкилтиофенов) (P3AT), поли(3-гидротиофена) (1, P3HuT,  $m = 0$ ), поли(3-метилтиофена) (2, P3MeT,  $m = 1$ ), поли(3-этилтиофена) (3, P3EtT,  $m = 2$ ), поли(3-бутилтиофена) (4, P3BuT,  $m = 4$ ), поли(3-гексилтиофена) (5, P3HxT,  $m = 6$ ), поли(3-октилтиофена) (6, P3OcT,  $m = 8$ ), поли(3-децилтиофена) (7, P3DeT,  $m = 10$ ) и поли(3-додэцилтиофена) (8, P3DoT,  $m = 12$ ), а также квази-одномерные (Q1D) полиацетилены (PA) и квази-двумерные (Q2D) графеноподобные полициклические ароматические углеводороды (PH) с разным числом фенильных колец, использованные в настоящей работе.

Проведенные ранее исследования [8, 9] показали, что введение малых Q2D ароматических молекул в полимерные донорно-акцепторные композиты существенно улучшают их функциональные свойства. Было установлено, что такие добавки играют роль точек кристаллизации полимерной матрицы композитов, которая увеличивает структурированность их матрицы и тем самым стабильность инициированных в них спиновых носителей заряда. В настоящей работе рассмотрены результаты исследования влияния структурных параметров олигомеров P3AT с различными боковыми алкильными заместителями, а также обменного спин-спинового взаимодействия со своим микроокружением на анизотропные параметры спинового гамильтониана поляронных носителей заряда. Продемонстрирована возможность управления спиновым состоянием и электронными свойствами изученных олигомеров

их модификацией полициклическими ароматическими углеводородами.

## МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

### *Соединения, использованные в работе*

В работе исследовались олигомеры поли(3-алкилтиофенов) (P3AT, см. рис. 1) с различными алкильными заместителями  $A \equiv R = C_m H_{2m+1}$ , поли(3-гидротиофен) (P3HuT,  $m = 0$ ), поли(3-метилтиофен) (P3MeT,  $m = 1$ ), поли(3-этилтиофен) (P3EtT,  $m = 2$ ), поли(3-бутилтиофен) (P3BuT,  $m = 4$ ), поли(3-гексилтиофен) (P3HxT,  $m = 6$ ), поли(3-октилтиофен) (P3OcT,  $m = 8$ ), поли(3-децилтиофен) (P3DeT,  $m = 10$ ) и поли(3-додэцилтиофен) (P3DoT,  $m = 12$ ), числом мономеров  $n$ , ароматической и хиноидной конформацией, в отсутствии и присутствии поляронов со спином  $S = 1/2$  и положительным элементарным зарядом  $+e$  соответственно. С целью анализа

влияния полициклических ароматических углеводородов (РАН) на электронные и спиновые свойства олигомеров РЗНуТ и РЗМеТ были использованы квази-одномерные (Q1D) полиацены (РА) бензол ( $n = 1$ ), нафталин ( $n = 2$ ), антрацен ( $n = 3$ ) (РА), тетрацен ( $n = 4$ ), пентацен ( $n = 5$ ), гексацен ( $n = 6$ ), гептацен ( $n = 7$ ), октацен ( $n = 8$ ), нонацен ( $n = 9$ ) и декацен ( $n = 10$ ), а также квази-двумерные (Q2D) полиароматические углеводороды (РН). Указанные соединения также приведены на рис. 1 без атомов водорода.

*ТФП/DFT расчет олигомеров  
поли(3-алкилтиофенов)*

Энергетические уровни граничных высшей занятой (НОМО) и низшей свободной (ЛУМО) молекулярных орбиталей,  $E_{\text{НОМО}}$  и  $E_{\text{ЛУМО}}$  соответственно, а также ширины запрещенных зон,  $E_g = E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$  вышеуказанных олигомеров РЗАТ, их композитов с ароматическими добавками РА и РН были рассчитаны в приближении теории функционала плотности (DFT) в среде программного пакета *Orca* (version 5.0.4) [10] с функционалом *V3LYP*. Структурная геометрия исследованных молекулярных систем были предварительно оптимизированы посредством программного интерфейса параллельной передачи данных (MPI) всем ядрам используемого компьютерного процессора. Населенность электронных спинов и плотность заряда в исследуемых соединениях были рассчитаны в приближении формализма Малликена/Mulliken [11]. Анизотропные и усредненные константы сверхтонкого спин-спинового взаимодействия (HFC) и Ланде/Landé  $g$ -фактора были определены с использованием модуля *EPRNMR* с базисным набором *EPRII* для ядер от  $^1\text{H}$  до  $^{12}\text{C}$ , а также дополнительным базисным набором *TZVPP* для ядер  $^{32}\text{S}$ . Для проверки влияния типа базисного набора на рассчитанные параметры ЭПР были выполнены дополнительные одноточечные расчеты с использованием базового набора *def2-TZVPP* для всех атомов использованных соединений. Они показали незначительные различия в вычислении всех магнитно-резонансных параметров исследованных систем, как и в случае других полимерных донорно-акцепторных композитов [12]. Поэтому все приведенные в настоящей работе расчетные параметры были получены с базисными наборами *EPRII* и *TZVPP* с учетом всех возможных молекулярных конформеров и атомов их боковых заместителей. Поскольку существенного влияния типа базисного набора на оптимизируемую геометрию и магнитно-резонансные параметры обнаружено

не было, все дальнейшие расчеты также проводились в предположении вакуума. Необходимо отметить, что для некоторых систем регистрировались необычные изменения компонент их спинового гамильтониана (см. ниже). В этом случае проводились многократные соответствующие вычисления для установления однозначного вывода. Визуализация зонных структур и орбитальных конфигураций выполнена с использованием программы *Avogadro v.1.2.0* [13].

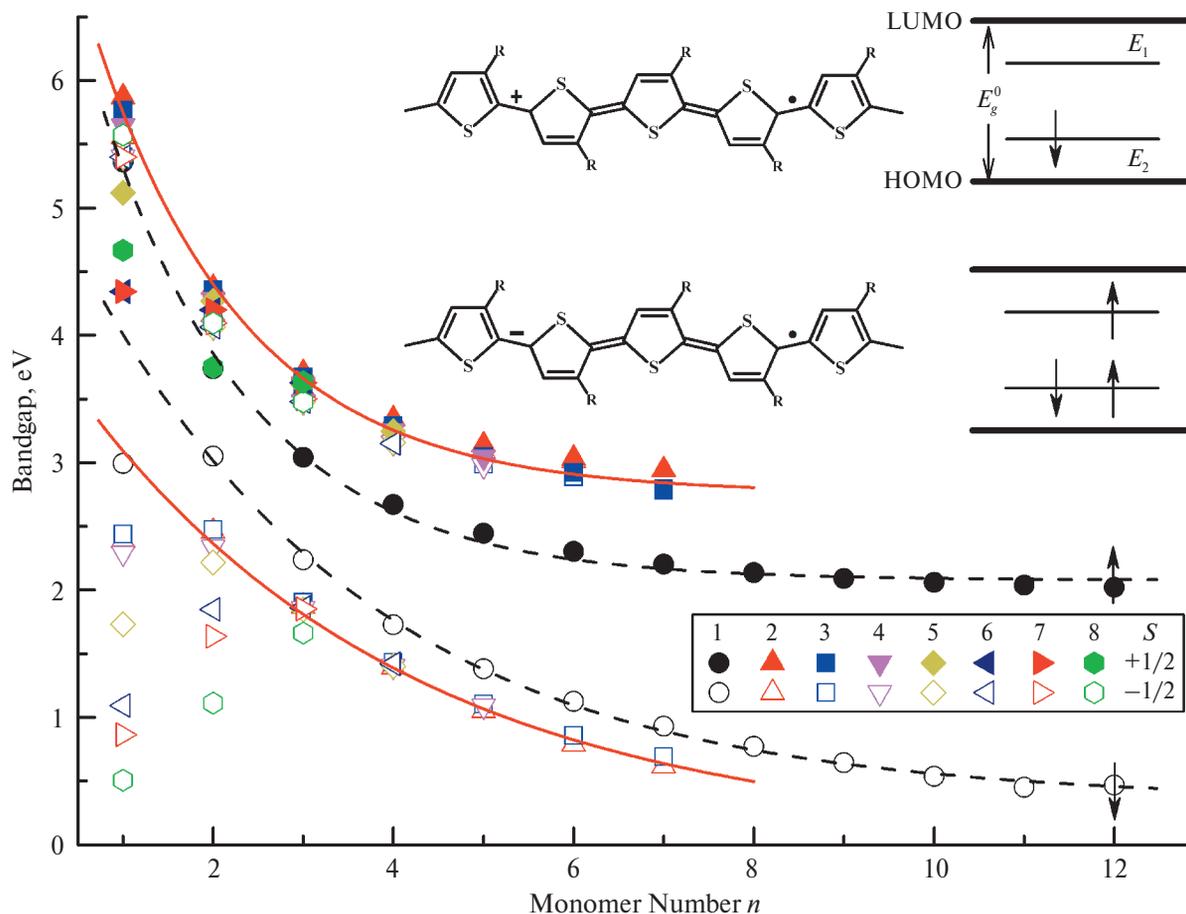
*ТФП/DFT расчет спектров ЭПР спиновых  
носителей заряда в олигомерах  
поли(3-алкилтиофенов)*

Константы сверхтонкого взаимодействия и главные значения  $g$ -тензора спиновых носителей заряда исследуемых олигомеров, DFT-рассчитанные в среде программного пакета *Orca*, были затем использованы с целью численного моделирования и визуализации их спектров ЭПР высокого разрешения  $D$ -диапазона ( $\nu_e = \omega_e/2\pi = 140$  ГГц,  $B_0 = 4996$  мТл) с использованием программного пакета *EasySpin v.5.2.35* [14]. При моделировании учитывалось дополнительное анизотропное полезависимое уширение спектров за счет неразрешенного сверхтонкого расщепления ( $B$ -strain) уровня энергии спинов поляронов и распределения параметров спинового гамильтониана ( $g$ -strain). Оба уширения характеризуются Гауссовым распределением. Рассчитанные спектры ЭПР сравнивались с таковыми, полученными ранее экспериментально в миллиметровых диапазонах длин волн ЭПР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Расчет молекулярной и зонной структуры  
олигомеров поли(3-алкилтиофенов)*

На вкладке рис. 2 представлены хиноидные участки полимерных цепей РЗАТ с расположенными на них положительно и отрицательно заряженными поляронами, возникающими в полимерном донорно-акцепторном композите, например под действием его облучения фотонами света. Образование таких спиновых носителей заряда сопровождается появлением в запрещенной зоне композита шириной  $E_g^0$  соответствующих энергетических подуровней под его наименьшей незанятой молекулярной орбиталью (ЛУМО) на расстоянии  $E_1$  и над его наивысшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) на расстоянии  $E_2$ , показанных на рис. 2. Параметры  $E_g^0$ ,  $E_1$  и  $E_2$ , рассчитанные для РЗНуТ в рамках приближения Хартри–Фока/Hartree–Fock, составили 2.20, 0.71 и 0.61 эВ соответственно [15]. Расстояние



**Рис. 2.** Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$  олигомеров P3NuT (1), P3MeT (2), P3EtT (3), P3BuT (4), P3HxT (5), P3Oct (6), P3DeT (7) и P3DoT (8) с разным числом мономеров  $n$  и длиной алкильных заместителей  $m$ , оптимизированных в рамках формализма/теории функционала плотности (DFT), в приближении Малликена/Mulliken в среде пакета Orca согласно процедуре, описанной в Методическом разделе. В верхней части приведены схематические структуры положительно и отрицательно заряженных поляронов на цепях P3AT с их соответствующими энергетическими подуровнями в запрещенной зоне олигомера. Линиями показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (1) при (сверху вниз)  $a_0 = 2.761$  эВ,  $b = 5.447$  эВ,  $c = 1.669$ ,  $a_0 = 2.078$  эВ,  $b = 5.886$  эВ,  $c = 1.671$ ,  $a_0 = 0.347$  эВ,  $b = 5.029$  эВ,  $c = 3.153$ , и  $a_0 = 0.050$  эВ,  $b = 4.003$  эВ,  $c = 3.650$  соответственно.

между подуровнями поляронов возрастает с увеличением напряженности внешнего магнитного поля  $B_0$  с коэффициентом/крутизной/тангенсом  $1.175 \times 10^{-7}$  эВ/мТл [16].

Энергетические параметры HOMO, LUMO,  $E_g$ , рассчитанные для нейтральных и окисленных олигомеров P3AT с разным числом мономеров  $n$  при обеих возможных ориентациях спина поляронов во внешнем магнитном поле, приведены в табл. 1. Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , определенная для этих соединений, приведена на рис. 2 в зависимости от числа их мономеров  $n$ . Из приведенных на рисунке данных можно сделать вполне ожидаемое заключение о существенной зависимости величины  $E_g$  от числа  $n$  изученных соединений, а также от ориентации инициированного в них полярона во внешнем магнитном поле. Полученные зависимости в первом

приближении могут быть описаны простым экспоненциальным законом

$$a = a_0 + b \cdot \exp(-n/c), \quad (1)$$

где  $a_0$  – значение искомого параметра при бесконечной длине полимера, т.е. в пределе  $n \rightarrow \infty$ ,  $b$  и  $c$  – коэффициенты. Из приведенного рисунка следует, что верхняя и нижняя зависимости  $E_g(n)$  олигомера P3NuT следуют закону (1) с  $a_0 = 2.078$  эВ,  $b = 5.886$  эВ,  $c = 1.671$  и  $a_0 = 0.347$  эВ,  $b = 5.029$  эВ,  $c = 3.153$  соответственно. Показанные сплошными линиями верхняя и нижняя зависимости, рассчитанные из уравнения (1) с  $a_0 = 2.761$  эВ,  $b = 5.447$  эВ,  $c = 1.669$  и  $a_0 = 0.050$  эВ,  $b = 4.003$  эВ,  $c = 3.650$ , также хорошо описывают усредненные данные, полученные для остальных P3AT при обеих ориентациях их спинов. Величины  $a_0$ , полученные для изученных

**Таблица 1.** Параметры НОМО, LUMO и  $E_g$  (все в эВ), рассчитанные для нейтральных и окисленных олигомеров поли(3-алкилтиофенов) с разным числом мономеров  $n$ , рассчитанные в среде пакета Orca согласно процедуре, описанной в Методическом разделе

$n$	НОМО <sup>a</sup>	LUMO <sup>a</sup>	$E_g^a$	НОМО <sup>b</sup>	LUMO <sup>b</sup>	$E_g^b$	НОМО <sup>c</sup>	LUMO <sup>c</sup>	$E_g^c$
H Poly(3-Hydrothiophene)									
1	-5.513	-0.501	5.012	-11.923	-6.562	5.362	-12.206	-6.288	5.918
2	-4.951	-1.423	3.528	-9.873	-6.136	3.737	-11.223	-8.172	3.051
3	-4.749	-1.851	2.898	-8.870	-5.828	3.042	-9.732	-7.495	2.237
4	-4.655	-2.094	2.561	-8.246	-5.576	2.670	-8.797	-7.070	1.727
5	-4.608	-2.247	2.361	-7.814	-5.367	2.447	-8.159	-6.778	1.381
6	-4.586	-2.349	2.237	-7.494	-5.192	2.302	-7.692	-6.566	1.126
7	-4.577	-2.420	2.157	-7.246	-5.043	2.204	-7.336	-6.406	0.930
8	-4.576	-2.470	2.106	-7.047	-4.911	2.136	-7.053	-6.281	0.772
9	-4.581	-2.507	2.074	-6.882	-4.792	2.090	-6.824	-6.180	0.644
10	-4.588	-2.534	2.054	-6.741	-4.683	2.059	-6.634	-6.096	0.538
11	-4.597	-2.554	2.043	-6.621	-4.582	2.039	-6.476	-6.025	0.451
12	-4.606	-2.569	2.037	-6.582	-4.561	2.021	-6.381	-5.975	0.406
Poly(3-Methylthiophene)									
1	-5.640	-0.079	5.560	-11.840	-5.969	5.872	-11.853	-9.467	2.386
2	-5.124	-0.960	4.164	-9.880	-5.504	4.376	-10.654	-8.195	2.459
3	-4.923	-1.351	3.572	-8.888	-5.181	3.707	-9.417	-7.545	1.872
4	-4.824	-1.570	3.254	-8.269	-4.926	3.343	-8.531	-7.137	1.394
5	-4.810	-1.722	3.088	-7.867	-4.727	3.139	-7.941	-6.889	1.052
6	-4.855	-1.841	3.014	-7.601	-4.567	3.034	-7.535	-6.745	0.790
7	-4.856	-1.914	2.942	-7.359	-4.415	2.944	-7.213	-6.596	0.616
12*	-4.246	-2.514	1.732	-6.131	-4.335	1.796	-6.030	-5.535	0.495
Poly(3-Ethylthiophene)									
1	-5.590	-0.193	5.397	-11.727	-5.961	5.766	-11.775	-9.336	2.439
2	-5.082	-0.944	4.138	-9.769	-5.415	4.355	-10.550	-8.077	2.472
3	-4.879	-1.344	3.535	-8.782	-5.108	3.673	-9.338	-7.434	1.904
4	-4.781	-1.586	3.195	-8.171	-4.882	3.288	-8.464	-7.032	1.431
5	-4.727	-1.740	2.987	-7.744	-4.696	3.048	-7.860	-6.756	1.104
6	-4.710	-1.821	2.889	-7.434	-4.511	2.923	-7.419	-6.563	0.856
7	-4.689	-1.904	2.785	-7.182	-4.384	2.798	-7.088	-6.399	0.689
Poly(3-Butylthiophene)									
1	-5.604	-0.204	5.400	-11.508	-5.865	5.643	-11.537	-9.246	2.291
2	-5.099	-1.034	4.066	-9.674	-5.394	4.281	-10.340	-8.003	2.337
3	-4.899	-1.420	3.479	-8.703	-5.086	3.617	-9.218	-7.363	1.855
4	-4.795	-1.637	3.158	-8.096	-4.847	3.249	-8.365	-6.964	1.402
5	-4.733	-1.756	2.977	-7.676	-4.633	3.043	-7.780	-6.691	1.089
Poly(3-Hexylthiophene)									
1	-5.595	-0.196	5.399	-10.914	-5.796	5.118	-10.918	-9.188	1.730
2	-5.088	-1.023	4.065	-9.618	-5.347	4.271	-10.173	-7.956	2.217
3	-4.886	-1.408	3.478	-8.654	-5.041	3.613	-9.163	-7.316	1.847
4	-4.785	-1.627	3.158	-8.049	-4.803	3.246	-8.319	-6.917	1.402
Poly(3-Octylthiophene)									
1	-5.590	-0.191	5.399	-10.256	-5.721	4.536	-10.229	-9.136	1.094
2	-5.063	-0.999	4.064	-9.566	-5.309	4.257	-9.765	-7.917	1.848
3	-4.868	-1.389	3.479	-8.635	-5.001	3.634	-9.151	-7.291	1.860
4	-4.764	-1.613	3.151	-8.030	-4.770	3.260	-8.312	-6.892	1.420

<i>n</i>	HOMO <sup>a</sup>	LUMO <sup>a</sup>	<i>E<sub>g</sub></i> <sup>a</sup>	HOMO <sup>b</sup>	LUMO <sup>b</sup>	<i>E<sub>g</sub></i> <sup>b</sup>	HOMO <sup>c</sup>	LUMO <sup>c</sup>	<i>E<sub>g</sub></i> <sup>c</sup>
Poly(3-Decylthiophene)									
1	-5.588	-0.189	5.399	-10.009	-5.665	4.344	-9.965	-9.102	0.864
2	-5.081	-0.985	4.096	-9.502	-5.302	4.200	-9.545	-7.910	1.635
3	-4.872	-1.371	3.500	-8.625	-4.996	3.629	-9.132	-7.282	1.851
Poly(3-Dodecylthiophene)									
1	-5.599	-0.026	5.573	-9.734	-5.066	4.668	-9.555	-9.049	0.506
2	-5.079	-0.983	4.096	-9.032	-5.283	3.748	-9.031	-7.919	1.112
3	-4.872	-1.395	3.478	-8.610	-4.610	3.633	-8.937	-7.276	1.661

<sup>a</sup>Нейтральный полимер с ароматической конформацией, <sup>b</sup>полимер с центральным поляроном с хиноидной конформацией, зарядом  $+e$  и спином  $S = +1/2$ , <sup>c</sup>полимер с центральным поляроном с хиноидной конформацией, зарядом  $+1$  и спином  $S = -1/2$ .

РЗАТ, лежат вблизи таковых, рассчитанных для РЗНуТ (2.20 эВ) [15] и полученных экспериментально для региорегулярных РЗНхТ (1.90–2.07 эВ) [17–19], РЗОсТ (1.92 эВ) и РЗДеТ (1.93 эВ) [18].

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что повышение степени полимеризации приводит к экспоненциальному сужению запрещенной зоны сопряженных полимеров. Однако замещение атомов водорода в третьей позиции алкильными цепочками приводит к обратному эффекту. Это может предоставить возможность реализовать контроль и управление процессами переноса заряда в полимерных молекулярных устройствах.

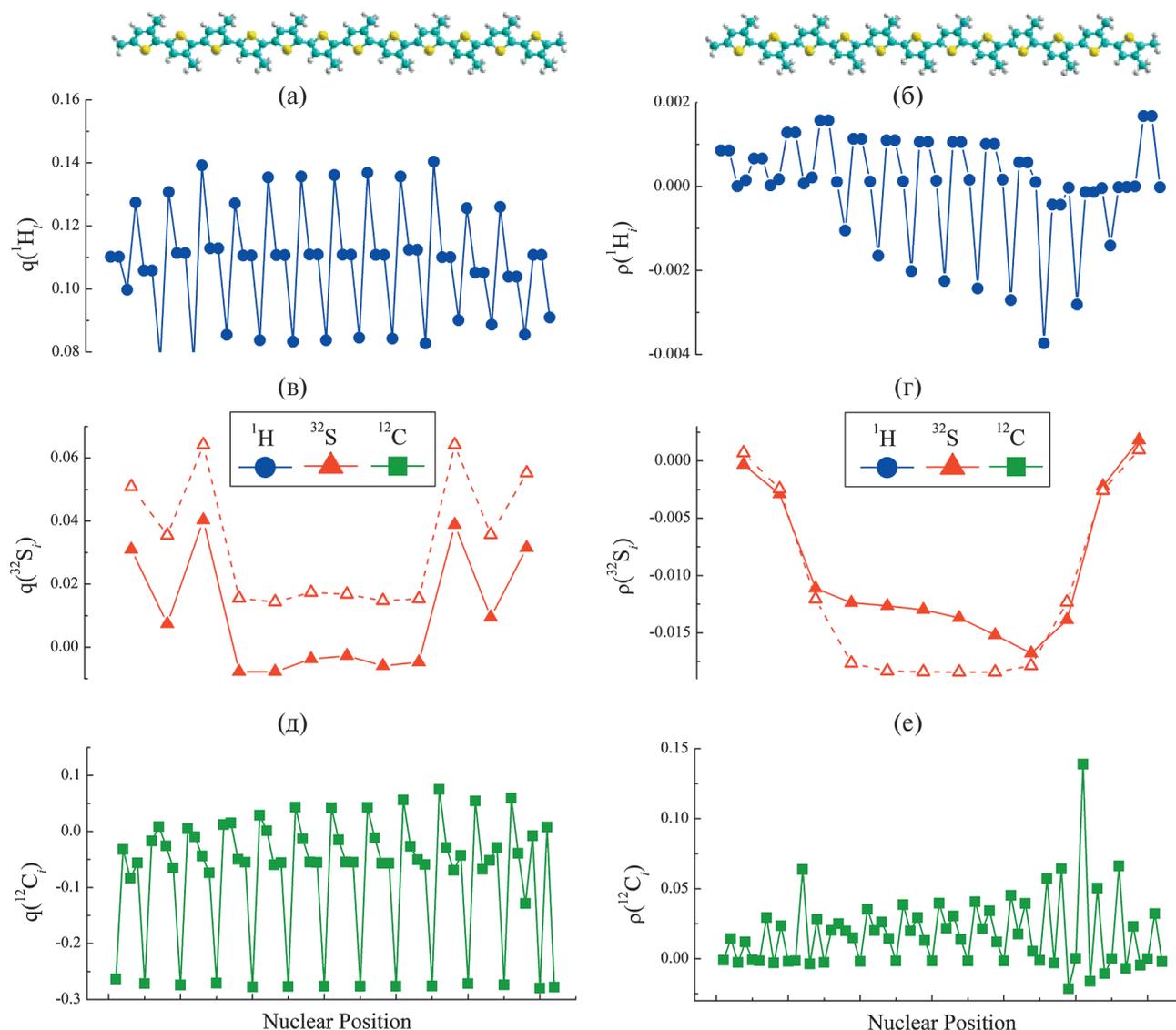
#### *Распределение спиновой и зарядовой плотностей в олигомерах поли(3-алкилтиофенов)*

Расчеты показали, что образование подвижного полярона на цепи РЗНуТ с хиноидной конформацией приводит не только к уменьшению ширины запрещенной зоны полимера, но и к уменьшению диэдрального/торсионного угла  $S-C=C-S$  между мономерами, а также угла  $-C-S-C-$  каждого мономера. Такие структурные изменения улучшают электронные параметры полимера и молекулярных устройств на его основе. Ранее [16] было обнаружено равномерное распределение спиновой и зарядовой плотностей на всех составляющих атомах в пределах полярона указанного соединения. Замена атомов водорода в 3-м положении РЗАТ на углеводородные группы существенно изменяет свойства полимерного олигомера. Наиболее наглядно это демонстрирует анализ изменений локальных спиновых и электронных свойств при переходе от РЗНуТ олиго12мера к РЗМеТ.

Электронная плотность и спиновая популяция на каждом атоме водорода, серы и углерода олиго12мера РЗМеТ, расположенных вдоль его главной

молекулярной *x*-оси, продемонстрированы на рис. 3, на котором каждая точка относится к соответствующим атомам водорода, серы и углерода, составляющих указанные соединения. Для сравнения там же пунктирными линиями показаны соответствующие параметры, полученные для атомов серы олиго12мера РЗНуТ. Как и в случае РЗНуТ, представленные данные свидетельствуют о равномерном распределении заряда на большинстве атомов РЗМеТ. Характер такого распределения также свидетельствует о наличии в центральной части олигомера полярона с характерной протяженностью около семи мономеров. Этот параметр близок к таковому, полученному экспериментально при исследовании этого полимера методом ЭПР [20] и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [21].

С другой стороны, из анализа представленных на рис. 3 данных можно сделать заключение о неравномерном распределении спиновой плотности на всех ядрах полярона. Анализ более простой зависимости этого параметра на ядрах <sup>32</sup>S, изображенной на рис. 3г, показал, что она состоит по крайней мере из двух вкладов: широкого, соответствующего, по-видимому, подвижным поляронам, а также узкой Гауссовой линии менее подвижных поляронов. Существование второго типа носителей можно объяснить, например, локальным пиннингом части топологических искажений вследствие специфичности их образования, релаксации и взаимосвязи со своим пластичным микроокружением, аналогично тому, как это реализуется в некоторых других сопряженных соединениях пониженной размерности [22]. Это может служить причиной перераспределения эффективной спиновой плотности вдоль главной молекулярной *x*-оси полярона. Необходимо отметить, что существование такого эффекта в РЗМеТ олиго12мере было многократно перепроверено в на-



**Рис. 3.** Относительное изменение зарядовой (а, в, д) и спиновой (б, г, е) плотностей на ядрах водорода  $^1\text{H}$  (окружности), серы  $^{32}\text{S}$  (треугольники) и углерода  $^{12}\text{C}$  (квадраты), расположенных вдоль главной  $x$ -оси в пределах полярона окисленного олиго12мера поли(3-метилтиофена) (схематически приведенного сверху), оптимизированного в рамках формализма/теории функционала плотности, рассчитанные по методу Малликена в среде программы Ogsa по процедуре, описанной в Методическом разделе. Для сравнения на (в, г) открытыми треугольниками приведены соответствующие параметры, ранее рассчитанные для атомов серы олиго12мера РЗНут [16].

стоящей работе. Его точная интерпретация возможна при дальнейшем исследовании такого полимера с перебором всех его боковых заместителей с использованием соответствующего оборудования. Тем не менее полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о возможной применимости предложенной процедуры для проведения точного контроля на атомарном уровне структурных, конформационных, электронных и спиновых параметров различных систем на основе органических сопряженных полимеров.

#### *ТФП/DFT расчет параметров спинового гамильтониана олигомеров поли(3-алкилтиофенов)*

Спиновое состояние и взаимодействие поляронов со своим микроокружением в полимерных донорно-акцепторных системах описываются основными параметрами спинового гамильтониана, константой сверхтонкого взаимодействия (HFC), а также  $g$ -фактором Ланде/Landé. В табл. 2 представлены главные значения тензоров сверхтонкого взаимодействия спинов поляронов с атомами  $^1\text{H}$ ,  $A$  и фактора Ланде взаимодействия спинов поляронов с внешним магнитным полем,  $g$ , а также их усредненные/изо-

**Таблица 2.** Главные значения тензоров сверхтонкого взаимодействия атомов  $^1\text{H}$ ,  $A_i$  (в МГц),  $g$ -фактора Ланде взаимодействия спинов поляронов с внешним магнитным полем, а также их усредненные/изотропные значения,  $A_{\text{iso}}$  и  $g_{\text{iso}}$  соответственно, рассчитанные для окисленных олигомеров поли(3-алкилтиофенов) с разным числом мономеров  $n$  в среде пакета Огса согласно процедуре, описанной в Методическом разделе

$n$	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$A_{\text{iso}}$	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$	$g_{\text{iso}}$
Poly(3-Hydrothiophene)								
1	34.826	32.965	37.999	35.263	2.001279	2.002066	2.002730	2.002025
2	14.877	12.252	14.206	13.778	2.003815	2.002006	2.000769	2.002197
3	7.172	5.460	6.109	6.247	2.002979	2.002012	2.001398	2.002130
4	4.219	2.028	2.521	2.923	2.003111	2.002021	2.001000	2.002044
5	2.632	0.491	0.562	1.228	2.002906	2.002014	2.000970	2.001963
6	1.704	-0.328	-0.478	0.299	2.002944	2.002007	2.000741	2.001898
7	1.168	-0.743	-1.021	-0.199	2.002857	2.001999	2.000651	2.001836
8	0.819	-0.968	-1.313	-0.487	2.002867	2.001993	2.000528	2.001796
9	0.590	-1.081	-1.451	-0.647	2.002835	2.001975	2.000488	2.001766
10	0.431	-1.133	-1.505	-0.736	2.002854	2.001930	2.000443	2.001742
11	0.332	-1.134	-1.502	-0.768	2.002835	2.001933	2.000443	2.001736
12	0.270	-1.178	-1.524	-0.811	2.00283	2.00191	2.00043	2.001723
Poly(3-Methylthiophene)								
1	30.508	31.452	38.383	33.448	2.003308	2.002041	2.001236	2.002195
2	12.618	12.401	15.871	13.630	2.003305	2.002002	2.001172	2.002160
3	6.861	6.405	8.530	7.265	2.002972	2.002004	2.001382	2.002119
4	4.355	3.866	5.339	4.520	2.003060	2.001993	2.001157	2.002070
5	3.083	2.620	3.736	3.146	2.002985	2.001961	2.001115	2.002020
6	2.417	1.992	2.894	2.434	2.002977	2.001916	2.000967	2.001953
7	1.953	1.566	2.320	1.946	2.002946	2.001946	2.000947	2.001946
Poly(3-Ethylthiophene)								
1	27.088	27.304	32.247	28.880	2.002888	2.002034	2.001358	2.002093
2	9.541	9.548	11.644	10.245	2.003282	2.002016	2.001110	2.002136
3	4.643	4.400	5.742	4.928	2.002964	2.002088	2.001295	2.002116
4	2.660	2.449	3.194	2.768	2.003035	2.002026	2.001113	2.002058
5	1.683	1.545	1.914	1.714	2.002966	2.001949	2.001038	2.001984
6	1.179	0.934	1.315	1.143	2.002980	2.001946	2.000991	2.001972
7	1.331	1.105	1.479	1.306	2.002953	2.001944	2.001006	2.001968
Poly(3-Butylthiophene)								
1	17.260	17.312	20.399	18.324	2.003063	2.001961	2.001322	2.002115
2	5.769	5.511	7.394	6.225	2.003443	2.002091	2.001130	2.002221
3	2.700	2.609	3.539	2.949	2.003445	2.002065	2.000959	2.002156
4	1.527	1.477	1.968	1.657	2.003221	2.002016	2.000959	2.002065
Poly(3-Hexylthiophene)								
1	13.143	14.242	15.419	14.268	2.003134	2.001991	2.001333	2.002153
2	4.331	4.114	5.632	4.692	2.003448	2.002072	2.001140	2.002220
3	2.017	1.861	2.716	2.180	2.003450	2.002063	2.000966	2.002160
Poly(3-Octylthiophene)								
1	9.909	10.424	11.088	10.474	2.003195	2.002008	2.001339	2.002181
2	3.172	3.027	4.079	3.426	2.003324	2.002109	2.001069	2.002167
3	1.598	1.469	2.057	1.708	2.002896	2.002107	2.001296	2.002099
Poly(3-Decylthiophene)								
1	9.068	9.454	9.966	9.496	2.003258	2.002058	2.001358	2.002225
2	2.875	2.735	3.785	3.131	2.003325	2.002110	2.001071	2.002169
Poly(3-Dodecylthiophene)								
1	5.889	5.609	5.810	5.770	2.003601	2.002330	2.001646	2.002526
2	2.474	2.349	3.263	2.695	2.003500	2.002050	2.001186	2.002245

\* Главные значения  $A$ - и  $g$ -тензоров могут не совпадать.

тропные значения,  $A_{\text{iso}}$  и  $g_{\text{iso}}$  соответственно, рассчитанные для спиновых носителей заряда в изученных окисленных олигомерах поли(3-алкилтиофенов). Анализ приведенных данных может свидетельствовать о зависимости обоих тензоров спинового гамильтониана олигомеров от их структуры боковых алкильных заместителей и степени полимеризации  $n$ . На рис. 4 представлены зависимости параметров  $A_{\text{iso}}$  и  $g_{\text{iso}}$  изученных олигомеров от числа  $n$  их мономерных единиц. Приведенные зависимости также могут быть аппроксимированы уравнением (1). Действительно, представленные на рисунке параметры, рассчитанные для поляронов олигомера РЗНуТ, изменяются по указанному экспоненциальному закону с  $a_0 = 0.471$  МГц,  $b = 83.62$  МГц,  $c = 1.17$  и  $a_0 = 2.00162$ ,  $b = 8.71 \times 10^{-4}$ ,  $c = 5.31$  соответственно, в то время как те же параметры остальных РЗАТ следуют уравнению (1) с усредненными коэффициентами  $a_0 = 1.873$  МГц,  $b = 81.31$  МГц,  $c = 0.976$  и  $a_0 = 2.00189$ ,  $b = 6.41 \times 10^{-4}$ ,  $c = 2.79$  соответственно (рис. 4). Это является свидетельством усиления НФС и увеличения магнитного момента поляронов вследствие замены протонов РЗАТ в третьем положении соответствующими алкильными заместителями.

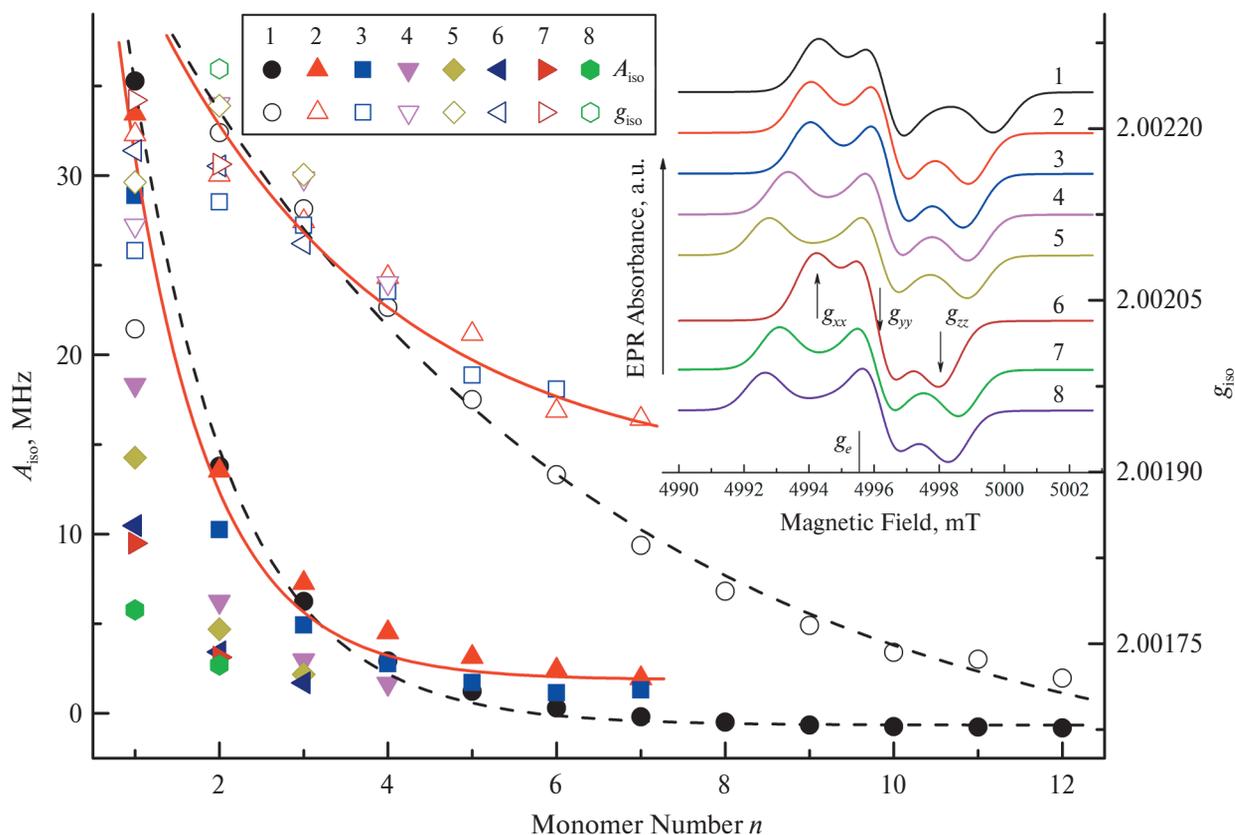
Анизотропные константы НФС и  $g$ -фактор, полученные для изученных олигомеров РЗАТ в пределе  $n \rightarrow \infty$ , были затем использованы при вычислении их спектров ЭПР высокого разрешения D-диапазона ( $\nu_e = 140$  ГГц,  $B_0 = 4996$  мТл) этих соединений с использованием программного пакета EasySpin. При этом учитывалась разная природа уширения спектров этих соединений. Как известно, уширение спектров может возникать за счет различных динамических и статических эффектов, возникающих вследствие ориентационного беспорядка и/или неразрешенного НФС. Такие эффекты инициируются структурными изменениями микроокружения поляронов, инициированных в неупорядоченной системе, и поэтому зависят от ориентации полярона относительно внешнего магнитного поля. Поэтому при расчете спектров ЭПР изученных соединений были использованы соответствующие тензоры  $A$  и  $g$ , характеризующееся т.н.  $B$ - и  $g$ -уширениями ( $B$ - and  $g$ -strains). Например, при вычислении ЭПР спектра хиноидного конформера олиго12мерного РЗНуТ были использованы матрицы  $[0.270 \ 1.178 \ 1.524]$  МГц и  $[0.0005 \ 0.0004 \ 0.0005]$  соответственно. Спектры ЭПР, рассчитанные для некоторых олигомеров РЗАТ с использованием данных, обобщенных в табл. 2, также представлены на вкладке рис. 4. Из приведенного рисунка следует монотонное уменьшение обоих параметров  $A_{\text{iso}}$  и  $g_{\text{iso}}$  изученных олигомеров при увеличении длины их боковых алкиль-

ных заместителей  $m$  и числа мономеров  $n$ . Однако такая монотонность не прослеживается в изменении формы спектров ЭПР этих соединений. Такое расхождение может быть результатом разной конформации их мономеров и, таким образом, разной конфигурации и/или плотности спинового облака их носителей заряда, происходящих в случае усиления межмолекулярного взаимодействия в реальных полимерах и их композитах. Рассчитанные магнитно-резонансные параметры отличаются от таковых, рассчитанных и полученных экспериментально для графена [23], тем не менее они оказались близки к определенным экспериментально для исходных и модифицированных РЗАТ [12, 18, 24–27].

*Расчет структурных и магнитных свойств олигомеров поли(3-алкилтиофенов), модифицированных молекулами полициклических ароматических углеводородов*

Предварительные исследования показали [8, 9], что добавки малых молекул с  $\pi$ -сопряженной структурой существенно улучшают структурные и электронно-динамические свойства полимерных композитов. Оказалось, что такие добавки играют роль точек роста кристаллической фазы полимерной матрицы композитов, что уменьшает количество инициированных в ней спиновых ловушек и вероятность рекомбинации спиновых носителей заряда. Ниже приведены результаты исследования возможности использования дополнительного контроля такими параметрами изученных олигомеров при использовании более протяженных Q1D полиаценов и Q2D графено-подобных полиароматических углеводородов.

В табл. 3 представлены основные энергетические параметры, НОМО, LUMO, и  $E_g$ , рассчитанные для композитов олиго7меров РЗНуТ и РЗМеТ с полициклическими ароматическими добавками РА и РН с разным числом бензольных колец  $n$  (см. рис. 1) при обеих ориентациях спина инициированного в них полярона относительно внешнего магнитного поля. Аналогичные параметры нейтральных добавок приведены в табл. 4. На рис. 4а в качестве примера показано изменение ширины запрещенной зоны композита РЗНуТ в зависимости от числа  $n$  обоих полициклических добавок. Из приведенных данных видно, что величина  $E_g$  олигомера ожидаемо монотонно уменьшается в случае его комплекса с РА при незначительном числе (2–3) его сопряженных колец. Ранее аналогичный эффект был зарегистрирован экспериментально при исследовании фотовольтаических комплексов на основе РЗDoТ [8, 9] и других сопряженных полимеров [28]. Поэтому вполне



**Рис. 4.** Зависимость изотропных константы спин-спинового сверхтонкого взаимодействия,  $A_{iso}$ , и  $g$ -фактора,  $g_{iso}$ , полярных носителей заряда, инициированных на цепях олигомеров РЗНуТ (1), РЗМеТ (2), РЗЕтТ (3), РЗБуТ (4), РЗНхТ (5), РЗОсТ (6), РЗДеТ (7) и РЗДоТ (8) от числа их мономерных единиц  $n$  и длины  $m$  их алкильных заместителей, оптимизированных и рассчитанных в среде программного пакета Огса согласно процедуре, описанной в Методическом разделе. Во вставке представлены спектры ЭПР D-диапазона полярнонов, рассчитанные с использованием программы EasySpin и констант  $A_{iso}$  и  $g_{iso}$  указанных олигомеров, собранных в табл. 2. Верхней и нижней сплошными линиями показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (1) с  $a_0=2.00162$ ,  $b=8.71 \cdot 10^{-4}$ ,  $c=5.31$  и  $a_0=0.471$  MHz,  $b=83.62$  MHz,  $c=1.17$  соответственно, а пунктирными верхней и нижней линиями показаны зависимости, рассчитанные из того же уравнения с  $a_0=2.00189$ ,  $b=6.41 \cdot 10^{-4}$ ,  $c=2.79$  и  $a_0=1.873$  MHz,  $b=81.31$  MHz,  $c=0.976$  соответственно.

логично можно было бы ожидать дальнейшее монотонное уменьшение энергии  $E_g$  в пределе  $n \rightarrow \infty$ . Однако это оказалось не так. Было обнаружено, что величина  $E_g$  композитов обоих олигомеров, содержащих добавки РА и РН, изменяется переменчивым образом при  $n > 3$  и обоих ориентациях спина полярнона относительно направления внешнего магнитного поля. Необходимо отметить более выраженное проявление такого эффекта при использовании РЗНуТ в качестве матрицы композита и РН в качестве Q2D нанодобавки. Анализируя полученные данные, представленные на рис. 5а, можно заметить наличие специфической периодичности изменения функции  $E_g(n)$  с “периодом”, близким к  $\Delta n \approx 4$ . Указанный “эффект” несколько снижается в комплексах с олигомером РЗМеТ в качестве матрицы. Незначительная девиация экстремумов указанной зависимости может быть вызвана разбросом ориен-

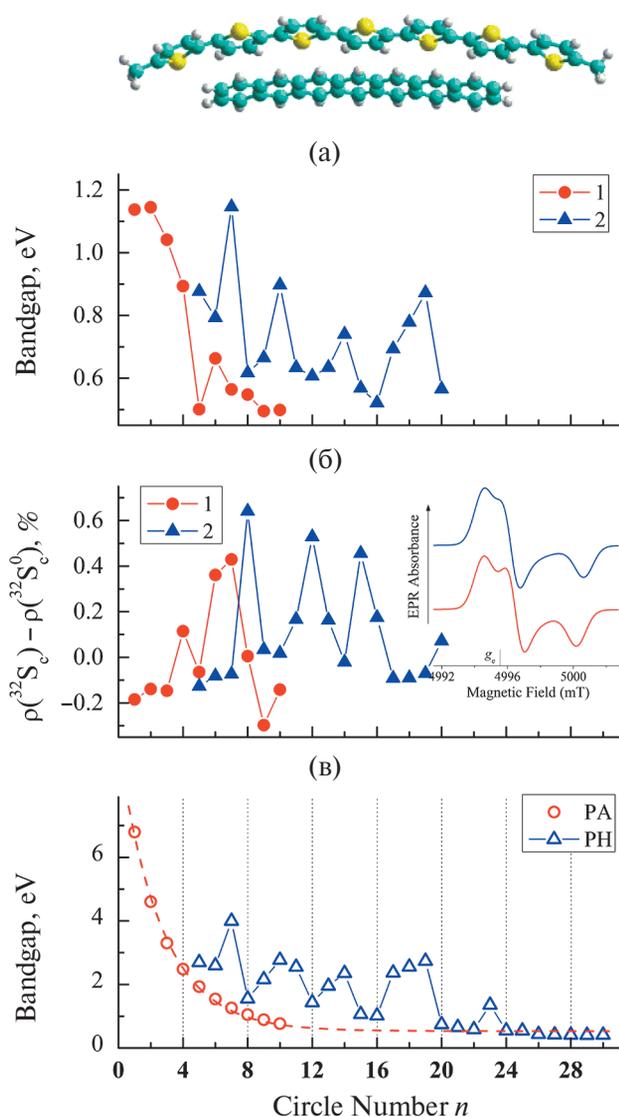
таций плоскостей полимерных цепей и добавок, а также структурной молекулярной асимметрией молекул РН. Можно предпринять попытку поиска возможной взаимосвязи структурных, электронных и спиновых параметров исследуемых комплексов. На рис. 5б приведены изменения спиновой плотности на атомах серы,  $\rho(^{32}S_c) - \rho(^{32}S_0)$ , этого же комплекса при варьировании числа сопряженных колец  $n$  полициклических ароматических добавок РА и РН. Выбор этого параметра для такого анализа обусловлен большей простотой его дальнейшей интерпретации из-за наименьшего взаимодействия атомов серы со своим микроокружением. Действительно, если бы спин полярнона взаимодействовал с ядром серы, аналогично тому, как это реализуется, например, в бензо-1,2,3-тригидрокси катион-радикалах, то  $g$ -фактор соответствующего соединения оказался бы равным  $g_s = 2.0144 - 2.0197$  [29], что су-

**Таблица 3.** Параметры НОМО, LUMO и  $E_g$  (все в эВ), рассчитанные для исходных олигомеров поли(3-гидротиофена) и поли(3-метилтиофена) (Init), а также модифицированных добавками (Adds)  $\pi$ -сопряженных полиаценов (PA*n*) и полициклических ароматических углеводородов (PH*n*) с разным числом бензольных колец *n*, рассчитанные в среде пакета Orca согласно процедуре, описанной в Методическом разделе

Adds	НОМО <sup>a</sup>	LUMO <sup>a</sup>	$E_g^a$	НОМО <sup>b</sup>	LUMO <sup>b</sup>	$E_g^b$	НОМО <sup>a</sup>	LUMO <sup>a</sup>	$E_g^a$	НОМО <sup>b</sup>	LUMO <sup>b</sup>	$E_g^b$
	Poly(3-Hydrothiophene)						Poly(3-Methylthiophene)					
Init	-6.961	-5.132	1.829	-7.194	-6.075	1.118	-6.672	-4.810	1.862	-6.900	-5.772	1.128
PA1	-6.918	-5.095	1.823	-7.163	-6.025	1.137	-6.637	-4.779	1.858	-6.876	-5.732	1.144
PA2	-6.875	-5.064	1.812	-7.131	-5.986	1.145	-6.609	-4.760	1.850	-6.860	-5.703	1.157
PA3	-6.867	-5.053	1.818	-7.012	-5.971	1.041	-6.593	-4.749	1.844	-6.841	-5.688	1.153
PA4	-6.712	-4.992	1.720	-6.792	-5.899	0.893	-6.530	-4.724	1.806	-6.665	-5.657	1.008
PA5	-6.409	-5.008	1.401	-6.400	-5.894	0.506	-6.346	-4.753	1.594	-6.342	-5.656	0.686
PA6	-6.562	-4.890	1.672	-6.472	-5.809	0.663	-6.398	-4.652	1.747	-6.366	-5.587	0.779
PA7	-6.383	-4.912	1.470	-6.387	-5.823	0.564	-6.338	-4.638	1.699	-6.262	-5.574	0.688
PA8	-6.375	-4.881	1.494	-6.332	-5.785	0.547	-6.285	-4.617	1.669	-6.271	-5.550	0.720
PA9	-6.329	-4.870	1.459	-6.258	-5.763	0.495	-6.256	-4.597	1.659	-6.257	-5.539	0.718
PA10	-6.286	-4.860	1.426	-6.257	-5.759	0.498	-6.017	-5.467	0.550	-6.250	-4.976	1.274
PH5	-6.810	-4.998	1.813	-6.798	-5.921	0.877	-6.602	-4.700	1.902	-6.758	-5.713	1.044
PH6	-6.737	-4.987	1.750	-6.728	-5.934	0.793	-6.542	-4.700	1.842	-6.690	-5.638	1.052
PH7	-6.811	-4.988	1.822	-7.059	-5.913	1.146	-6.559	-4.693	1.865	-6.786	-5.649	1.137
PH8	-6.514	-5.085	1.429	-6.405	-5.788	0.617	-6.369	-4.700	1.669	-6.357	-5.637	0.719
PH9	-6.564	-4.958	1.606	-6.547	-5.882	0.665	-6.459	-4.667	1.792	-6.454	-5.623	0.831
PH10	-6.774	-4.987	1.787	-6.780	-5.883	0.897	-6.540	-4.670	1.870	-6.718	-5.631	1.087
PH11	-6.497	-4.884	1.613	-6.462	-5.828	0.634	-6.488	-4.633	1.855	-6.638	-5.591	1.047
PH12	-6.464	-4.972	1.492	-6.380	-5.774	0.607	-6.204	-4.750	1.454	-6.190	-5.581	0.609
PH13	-6.497	-4.884	1.613	-6.462	-5.827	0.635	-6.352	-4.638	1.714	-6.352	-5.592	0.760
PH14	-6.583	-4.920	1.663	-6.584	-5.843	0.740	-6.508	-4.641	1.867	-6.551	-5.590	0.961
PH15	-6.349	-4.877	1.472	-6.323	-5.755	0.568	—	—	—	—	—	—
PH16	-6.323	-4.843	1.480	-6.311	-5.790	0.521	—	—	—	—	—	—
PH17	-6.542	-4.944	1.598	-6.534	-5.840	0.694	—	—	—	—	—	—
PH18	-6.620	-4.939	1.681	-6.614	-5.836	0.778	—	—	—	—	—	—
PH19	-6.657	-4.902	1.755	-6.695	-5.823	0.872	—	—	—	—	—	—
PH20	-6.291	-4.814	1.477	-6.313	-5.747	0.566	—	—	—	—	—	—

шественно выше аналогичного параметра спиновых носителей заряда исследованных олигомеров и других органических соединений. Анализ изменения спиновой плотности на атомах серы композита также обнаружил ее нетривиальную зависимость от размера обеих нанодобавок. Композит также характеризуется приблизительно эквидистантными экстремумами зависимостей параметра  $\rho(^{32}\text{S}_i)$  от величины *n* с расстоянием между ними  $\Delta n \approx 4$ . Однако “экстремумы” указанной зависимости не совпадают с таковыми  $E_g(n)$ . На рис. 5в приведены зависимости ширины запрещенной зоны нанодобавок PA и PH. Как известно, у Q2D графена априори отсутствует запрещенная зона, то есть  $E_g = 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Однако между валентной зоной и зоной проводимости некоторых графено-подобных Q2D пленок ограниченного размера может образовываться запрещенная

зона шириной, типичной для диэлектриков и широкозонных полупроводников. Например, величина  $E_g$  оксида графена в зависимости от глубины модификации может изменяться в пределах 1.7–2.7 эВ [30]. Кроме того, этот параметр может становиться отличным от нуля при изменении Q2D образца до конфигурации “кресло”. Экстраполяция этого параметра PA дает  $E_g = 0.53$  эВ при  $n \rightarrow \infty$  (см. рис. 5в), то есть конфигурация принимает промежуточное значение. Интересным оказался факт изменения  $E_g(n)$  изолированных молекул PH с периодичностью около 4 фенильных колец, возможно, вследствие их Q2D-структурной вырожденности, проявление которой не было отмечено в случае Q1D молекул PA. Отметим, что в настоящей работе проявление описанных необычных эффектов было подтверждено несколькими повторными расчетами.



**Рис. 5.** (а) Изменение ширины запрещенной зоны комплекса олигомера РЗНут:РА (1) и РЗНут:РН (2) в зависимости от числа фенильных колец  $n$ ; (б) спиновая плотность на ядрах серы  $^{32}\text{S}$  в пределах протяженного полярона композитов РЗНут:РА (1) и РЗНут:РН (2) как функция  $n$ . На вкладке верхней и нижней линиями показаны спектры ЭПР D-диапазона комплексов РЗНут:РА1 и РЗМеТ:РА1 соответственно, рассчитанные с использованием данных табл. 4; (в) ширина запрещенной зоны ароматических Q1D РА и Q2D РН молекул в зависимости от числа их фенильных колец  $n$ . Пунктирной линией показана зависимость, рассчитанная из уравнения (1) с  $a_0 = 0.532$  эВ,  $b = 8.968$  эВ и  $c = 2.647$ . В верхней части в качестве примера изображен структурно-оптимизированный комплекс РЗНут:РА7.

Из анализа рис. 5 можно сделать ряд важных заключений. Во-первых, низкоразмерные ароматические добавки действительно влияют конфигурацию спиновой плотности центральных поляронов,

и такое взаимодействие наиболее существенное в композитах на основе РЗНут. Указанный эффект объясняется экранированием  $\pi$ -взаимодействия молекулярных добавок с цепочками других олигомеров, боковые алкильные заместители которых играют роль ингибитора межмолекулярного взаимодействия. Во-вторых, как и в случае ширины запрещенной зоны, для изученных композитов также характерно специфическое “периодическое” изменение спиновой плотности  $\rho(^{32}\text{S}_0)$  при варьировании числа фенильных колец  $n$ . Сопоставление данных, приведенных на рис. 5, позволяет сделать третий, главный вывод о скоррелированном изменении ширины запрещенных зон полимерных композитов и Q2D нанодобавок, а также об их антибатном поведении с параметром  $\rho(^{32}\text{S}_0)$  полимерных композитов. Этот факт должен явно свидетельствовать о структурных и электронных перестройках, инициированных в олигомерах такими нанодобавками с периодической молекулярной  $\pi$ -сопряженной структурой. Такая особенность может быть использована, например, при разработке молекулярных спинтронных линейных (при малых значениях  $n$ ) и селективных (при  $n \geq 4$ ) сенсоров и фильтров со спин-зависимой внешней регулировкой электронных параметров.

В табл. 4 приведены главные значения  $A$ - и  $g$ -тензоров, а также их изотропные значения  $A_{\text{iso}}$  и  $g_{\text{iso}}$ , вычисленные для некоторых композитов, которые были использованы для расчета соответствующих спектров ЭПР в среде программного пакета EasySpin. На вкладке рис. 5б в качестве примера приведены спектры ЭПР D-диапазона композитов РЗНут:РА1 и РЗМеТ:РА1, рассчитанные с использованием полученных для них магнитно-резонансных параметров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе произведен расчет энергетических и спиновых параметров олигомеров РЗАТ с разными структурой, конформацией и спиновым состоянием полимерных цепей, а также их комплексов с различными ароматическими Q1D и Q2D полициклическими углеводородами. Полученные результаты позволили обнаружить экспоненциальное сужение запрещенной зоны олигомеров при увеличении степени полимеризации. Однако замещение атомов водорода в третьей позиции мономеров РЗАТ алкильными цепочками приводит к противоположному результату. Раздельно рассчитаны зарядовые и спиновые плотности на каждом атоме изученных олигомеров и их композитов. Идентифицирована

**Таблица 4.** Основные и усредненные/изотропные значения тензоров спин-спинового сверхтонкого взаимодействия  $A$  (все в МГц) и  $g$ -тензоров, рассчитанные для некоторых исходных олигомеров поли(3-гидроксибензофена) (P3HyT) и поли(3-метилтиофена) (P3MeT), а также их комплексов (Complex) с полиаценами (PA $n$ ) с использованием пакета программ Ogsa по методике, описанной в Методическом разделе

Complex	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$A_{iso}$	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$	$g_{iso}$
P3HyT	1.168	-0.743	-1.021	-0.199	2.002857	2.001999	2.000651	2.001836
P3HyT:PA1	1.244	-0.411	-0.822	0.004	2.002746	2.002058	2.000272	2.001692
P3HyT:PA2	1.186	-0.333	-0.629	0.075	2.002745	2.002050	2.000318	2.001705
P3HyT:PA3	1.164	-0.371	-0.689	0.035	2.002756	2.002049	2.000320	2.001708
P3MeT	1.953	1.566	2.320	1.946	2.002946	2.001946	2.000947	2.001946
P3MeT:PA1	1.293	0.827	0.897	1.005	2.002747	2.001948	2.000445	2.001713

локализация части спиновых топологических искажений вследствие специфичности их образования, релаксации и взаимодействия со своим микроокружением. Это позволило предположить сосуществование подвижных и захваченных поляронов в P3AT. Обнаружена взаимосвязь электронных и спиновых свойств композитов олигомеров с полиароматическими  $\pi$ -добавками с молекулярным строением последних. Показано, что взаимодействие Q1D-полимерных цепей с Q1D и Q2D нанодобавками инициирует молекулярную самопорядоченность композита. Это позволяет контролировать его морфологию и тем самым его электронные и спиновые свойства. Обнаружено дискретное изменение указанных параметров при варьировании числа колец ароматических Q2D-добавок. Получены полные наборы анизотропных параметров спиновых гамма-тонкианов изученных олигомеров и их композитов при разных степенях их полимеризации, а также структурах их боковых алкильных заместителей и ароматических нанодобавок. Рассчитаны спектры ЭПР высокого разрешения этих соединений.

Предложенные в работе методы и подходы настройки структурных и электронных параметров могут стать ключевыми при исследовании широкого круга полимерных донорно-акцепторных соединений и построения на их основе различных высокопроизводительных наноэлектронных устройств со спин-зависимыми электронными параметрами на графеновых подложках.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания, номер Госрегистрации № АААА-А19-119032690060-9 / FFSG-2024-0010.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu W., ed.* Organic Optoelectronics. 2013, Wiley-VCH Verlag Weinheim. 507.
2. *Khalifeh S.* Polymers in Organic Electronics. Polymer Selection for Electronic, Mechatronic, and Optoelectronic Systems. 1st - Toronto: ChemTec Publishing, 2020. 616.
3. *Szweda R., ed.* Third Generation Solar Cells. 2023, Routledge, Taylor & Francis Group. 162.
4. *Ganesamoorthy R., Sathiyar G., Sakthivel P.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 161. P. 102–148.
5. *Sauvé G.* // The Chemical Record. 2019. V. 19. № 6. P. 1078–1092.
6. *Krinichnyi V.I.* Multi Frequency EPR Spectroscopy of Conjugated Polymers and Their Nanocomposites. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. 314.
7. *Niklas J., Poluektov O.G.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 10. P. 1602226.
8. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N., Bogatyrenko V.R.* // Synth. Met. 2020. V. 267. P. 116462.
9. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N.* // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. № 9. P. 4495–4507.
10. *Neeze F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73–78.
11. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 23. № 12. P. 2343–2346.
12. *Van Landeghem M., Maes W., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // J. Magn. Reson. 2018. V. 288. P. 1–10.
13. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C. et al.* // J. Cheminform. 2012. V. 4. № 1. P. 17.
14. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42–55.
15. *Brédas J.L., Themans B., Fripiat J.G. et al.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6761–6773.
16. *Krinichnyi V.I.* // High Energ. Chem. 2023. V. 58. № 1. P. 166–173.
17. *Kim D.H., Park Y.D., Jang Y.S. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. № 1. P. 77–82.
18. *Sensfuss S., Al-Ibrahim M.* Optoelectronic properties of conjugated polymer/fullerene binary pairs with variety of LUMO level differences // Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) Sun S.S., Sariciftci N.S. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 529–557.

19. *Enengl C., Enengl S., Pluczyk S. et al.* // Chem-PhysChem. 2016. V. 17. № 23. P. 3836–3844.
20. *Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B.* On polaron and bipolaron formation in conducting polymers // *Electronic Properties of Conjugated Polymers* V. 76. Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987. P. 270–276.
21. *Kuroda S., Marumoto K., Sakanaka T. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 435. № 4–6. P. 273–277.
22. *Brazovskii S., Nattermann T.* // Adv. Phys. 2004. V. 53. № 2. P. 177–252.
23. *Shrestha A., Higuchi K., Yoshida S., Higuchi M.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. № 12.
24. *Bernier P.* The magnetic properties of conjugated polymers: ESR studies of undoped and doped systems // *Handbook of Conducting Polymers*, V. 2. Scothiem T.E. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. P. 1099–1125.
25. *Aguirre A., Gast P., Orlinskii S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 47. P. 7129–7138.
26. *Konkin A., Ritter U., Scharff P. et al.* // Synth. Met. 2010. V. 160. № 5–6. P. 485–489.
27. *Krinichnyi V.I.* EPR spectroscopy of polymer:fullerene nanocomposites // *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, Thomas S., Rouxel D., Ponnamma D. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 202–275.
28. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 22. P. 12224–12240.
29. *Krinichnyi V.I., Herrmann R., Fanghänel E. et al.* // Appl. Magn. Reson. 1997. V. 12. № 2–3. P. 317–327.
30. *Jeong H.K., Jin M.H., So K.P. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 6. P. 065418.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ АББРЕВИАТУРЫ / ABBREVIATIONS USED

поли(3-алкилтиофен)/poly(3-alkylthiophene) (P3AT)  
 поли(3-гидротиофен)/poly(3-hydrothiophene) (P3HyT)  
 поли(3-метилтиофен)/poly(3-methylthiophene) (P3MeT)  
 поли(3-этилтиофен)/poly(3-ethylthiophene) (P3EtT)  
 поли(3-бутилтиофен) /poly(3-buthylthiophene) (P3BuT)  
 поли(3-гексилтиофен) /poly(3-hexylthiophene) (P3HxT)  
 поли(3-октилтиофен) /poly(3-octylthiophene) (P3OcT),  
 поли(3-децилтиофен) /poly(3-decylthiophene) (P3DeT)  
 поли(3-додецилтиофен) /poly(3-dodecylthiophene) (P3DoT)  
 полиацены/polyacenes (PA)  
 полициклические углеводороды (PH)  
 теория функционала плотности/density functional theory (DFT)  
 электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)  
 квази-одномерный (Q1D)  
 квази-двумерный (Q2D)  
 наивысшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО)  
 наиминимальная свободная молекулярная орбиталь (ЛУМО)  
 олигоХмер - олигомер из X мономеров  
 сверхтонкое взаимодействие/hyperfine coupling (HFC)

## SPIN-DEPENDENT REGULATION OF THE ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLY(3-ALKYLTHIOPHENE) OLIGOMERS AND THEIR COMPOSITES WITH AROMATIC NANOADDITIVES

V. I. Krinichny

*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences (FRC PCP&MC RAS)*

*Chernogolovka, Russia*

*E-mail: kivi@icp.ac.ru*

The energy and spin parameters of poly(3-alkylthiophene) oligomers and their composites with aromatic hydrocarbons are calculated. The coexistence of polarons with different degrees of delocalization in the studied compounds has been identified. Periodic changes in the electronic and spin properties of composites were detected, initiated by the interaction of oligomers with aromatic nanoadditives. The anisotropic parameters of the spin Hamiltonians of the studied systems are obtained and their high-resolution EPR spectra are calculated.

**Keywords:** oligomer, polyaromatic nanoadditives, polaron, polythiophene, radical, hyperfine interaction, density functional theory (DFT), electron paramagnetic resonance (EPR)

## REFERENCES

31. *Hu W., ed.* Organic Optoelectronics. 2013, Wiley-VCH Verlag Weinheim. 507.
32. *Khalifeh S.* Polymers in Organic Electronics. Polymer Selection for Electronic, Mechatronic, and Optoelectronic Systems. 1st - Toronto: ChemTec Publishing, 2020. 616.
33. *Szweda R., ed.* Third Generation Solar Cells. 2023, Routledge, Taylor & Francis Group. 162.
34. *Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sakthivel P.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 161. P. 102–148.
35. *Sauvé G.* // The Chemical Record. 2019. V. 19. № 6. P. 1078–1092.
36. *Krinichnyi V.I.* Multi Frequency EPR Spectroscopy of Conjugated Polymers and Their Nanocomposites. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. 314.
37. *Niklas J., Poluektov O.G.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 10. P. 1602226.
38. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N., Bogatyrenko V.R.* // Synth. Met. 2020. V. 267. P. 116462.
39. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N.* // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. № 9. P. 4495–4507.
40. *Neeze F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73–78.
41. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 23. № 12. P. 2343–2346.
42. *Van Landeghem M., Maes W., Goovaerts E., Van Doorslaer S.* // J. Magn. Reson. 2018. V. 288. P. 1–10.
43. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C. et al.* // J. Cheminform. 2012. V. 4. № 1. P. 17.
44. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42–55.
45. *Brédas J.L., Themans B., Fripiat J.G. et al.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6761–6773.
46. *Krinichnyi V.I.* // High Energ. Chem. 2023. V. 58. № 1. P. 166–173.
47. *Kim D.H., Park Y.D., Jang Y.S. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. № 1. P. 77–82.
48. *Sensfuss S., Al-Ibrahim M.* Optoelectronic properties of conjugated polymer/fullerene binary pairs with variety of LUMO level differences // Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) Sun S.S., Sariciftci N.S. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 529–557.
49. *Enengl C., Enengl S., Pluczyk S. et al.* // Chem-PhysChem. 2016. V. 17. № 23. P. 3836–3844.
50. *Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B.* On polaron and bipolaron formation in conducting polymers // Electronic Properties of Conjugated Polymers V. 76. Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987. P. 270–276.
51. *Kuroda S., Marumoto K., Sakanaka T. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 435. № 4–6. P. 273–277.
52. *Brazovskii S., Nattermann T.* // Adv. Phys. 2004. V. 53. № 2. P. 177–252.
53. *Shrestha A., Higuchi K., Yoshida S., Higuchi M.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. № 12.
54. *Bernier P.* The magnetic properties of conjugated polymers: ESR studies of undoped and doped systems // Handbook of Conducting Polymers, V. 2. Scothiem T.E. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1986. P. 1099–1125.
55. *Aguirre A., Gast P., Orlinskii S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 47. P. 7129–7138.
56. *Konkin A., Ritter U., Scharff P. et al.* // Synth. Met. 2010. V. 160. № 5–6. P. 485–489.
57. *Krinichnyi V.I.* EPR spectroscopy of polymer:fullerene nanocomposites // Spectroscopy of Polymer Nanocomposites, Thomas S., Rouxel D., Ponnamma D. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 202–275.
58. *Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 22. P. 12224–12240.
59. *Krinichnyi V.I., Herrmann R., Fanghänel E. et al.* // Appl. Magn. Reson. 1997. V. 12. № 2–3. P. 317–327.
60. *Jeong H.K., Jin M.H., So K.P. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 6. P. 065418.

УДК 661.742.24; 54-126

## МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ *N,N*-ПРОИЗВОДНЫЕ *N,N*-ДИЭТИЛ-4-(ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ)АНИЛИНА КАК ИНИЦИАТОРЫ В ДВУХФОТОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2024 г. М. В. Арсеньев<sup>1</sup>, Э. Р. Жиганшина<sup>1,\*</sup>, Д. А. Колымагин<sup>2</sup>,  
В. А. Ильичев<sup>1</sup>, Р. С. Ковылин<sup>1</sup>, А. Г. Витухновский<sup>2,3</sup>, С. А. Чесноков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: zhiganshinae@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 17.12.2023 г.

Принята к публикации 18.12.2023 г.

Рассмотрена возможность использования ряда метакрилатсодержащих *N,N*-диэтил-4-(фенилдиазенил)анилинов с различными пара-заместителями по отношению к азогруппе (-Н, -Br, -NO<sub>2</sub>) в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации. Исследованы электрохимические и фотолюминесцентные свойства данных соединений. В присутствии азокрасителей осуществлена двухфотонная фотополимеризация триакрилата пентаэритрита сфокусированным излучением фемтосекундного лазера с длиной волны 780 нм. Методом DLW-наноитографии получены структуры с минимальными размерами линейных элементов 94 ± 5 нм, а также изготовлены 3D-микроструктуры сложной архитектуры.

**Ключевые слова:** азокрасители, метакрилат, фотоинициатор, фотополимеризация, циклическая вольтамперометрия, двухфотонная фотополимеризация

DOI: 10.31857/S0023119324030022 EDN: UUYGVO

### ВВЕДЕНИЕ

В последние 10 лет метод двухфотонной наноитографии, в частности метод прямой лазерной записи (DLW – direct laser writing), стал одним из наиболее используемых при изготовлении трехмерных микро- и наноструктур с субмикронным разрешением [1–3]. Данная технология широко применяется при создании элементов для микрофлюидики [4], изготовления метаструктур [5], фотонных кристаллов [6] и др. Основное применение нашли фотополимеризующиеся композиции (ФПК) на основе виниловых мономеров, отверждаемые по радикальному и ионному механизмам и содержащие инициаторы различной природы, способные под действием длинноволнового излучения (600–900 нм) за счет эффекта двухфотонного поглощения инициировать полимеризацию. По сравнению с традиционной полимеризацией, инициируемой УФ или видимым излучением (однофотонный процесс), метод DLW обладает двумя преимуществами. Во-первых, поскольку вероятность двухфотонного по-

глощения пропорциональна квадрату интенсивности излучения, то за счет его фокусировки и отсутствию поглощения компонентами ФПК есть возможность проводить процесс двухфотонной фотополимеризации в произвольном режиме в заданном объеме ФПК с использованием больших мощностей излучения [7]. При этом разрешение записи структур может превышать пределы оптической дифракции [2]. Во-вторых, энергия фотонов длинноволнового излучения намного ниже, по сравнению с фотонами УФ-излучения, поэтому использование такого источника излучения нивелирует его рассеяние образующимся полимером. В совокупности с высокой проникающей способностью это позволяет проводить процесс итографии под действием излучения, проходящего не только через ФПК, но и сквозь полимерные элементы формируемого 3D-объекта. Рассмотренные преимущества реализуются в первую очередь благодаря наличию в ФПК подходящего фотоинициатора. Среди большого разнообразия соединений, применяемых в качестве фотоинициа-

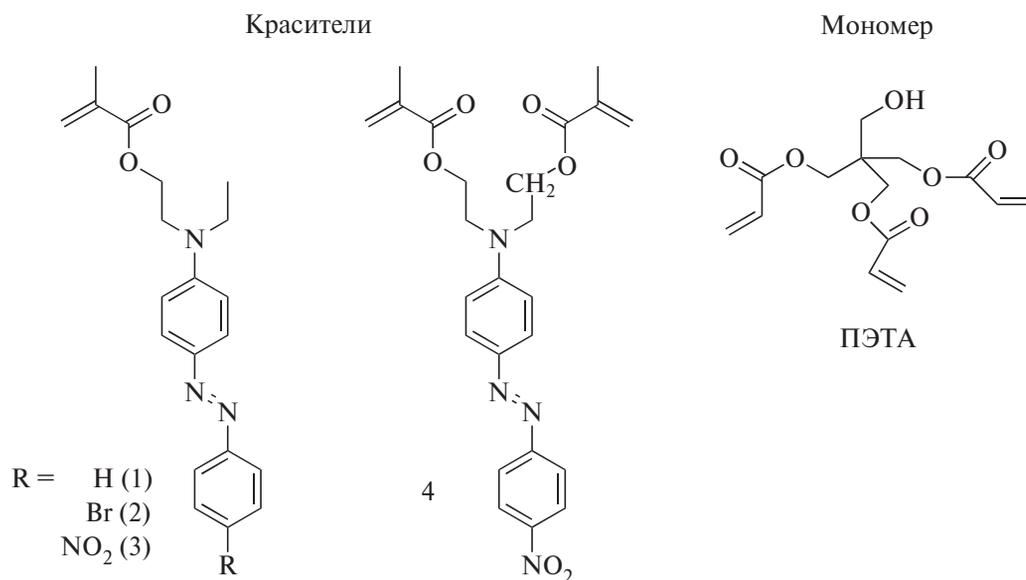


Схема 1

торов в двухфотонной нанолитографии, азобензолы и его производные (азокрасители) встречаются крайне редко. В литературе известен лишь один пример такого их применения [8]. В основном азокрасители используются для создания оптически переключаемых материалов (в том числе полимерных [9]) за счет их способности к обратимой фотоизомеризации *цис*- и *транс*-форм под действием излучения УФ [10] видимого [11] и ИК спектральных диапазонов [12]. Подобные материалы обладают нелинейно-оптическими свойствами, что делает их привлекательными для применения в оптических устройствах хранения данных [13], средствах связи [14], двухфотонных флуоресцентных микроскопах [15] и фотодинамической терапии [16]. Кроме того, введение донорных (NR<sub>2</sub>-группы) и акцепторных (-Cl, -NO<sub>2</sub>) фрагментов в структуру азобензола способствует усилению этих свойств [17]. В работах [18, 19] из ФПК, легированных подобным push-pull азокрасителем, методом двухфотонной фотополимеризации были изготовлены оптически активные полимерные 3D-структуры, и при действии на них излучения Ag<sup>+</sup> лазера (514.5 нм) полученные полимеры проявляли двойное лучепреломление. Однако известно, что при воздействии излучения высокой интенсивности на азокрасители есть большая вероятность расщепления связи N=N [20], что может привести к образованию радикалов, способных инициировать полимеризацию. В данном исследовании продемонстрирована возможность использования push-pull азокрасителей, содержащих в своей структуре метакрилатные группы, в качестве фотоинициаторов двухфотонной фотополимеризации пен-

таэритрита триакрилата (ПЭТА). Приведены спектральные, фотофизические и электрохимические характеристики этих красителей. Структурные формулы используемых в работе соединений и их обозначения приведены на Схеме 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(E)-2-(этил(4-(фенилдиазенил)фенил)амино)этил метакрилат (1), (E)-2-((4-((4-бромфенил)диазенил)фенил)(этил)амино)этил метакрилат (2) и (E)-((4-((4-нитрофенил)диазенил)фенил)азандиил)бис(этан-2,1-диил) бис(2-метакрилат) (4) получены по методикам, описанным в [21–23]. (E)-2-(этил(4-((4-нитрофенил)диазенил)фенил)амино)этил метакрилат (3) – disperse Red 1 methacrylate (Aldrich). Пентаэритритол триакрилат (ПЭТА) (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали по стандартной методике [24].

**УФ- и видимая спектроскопия:** электронные спектры поглощения и эмиссии записаны на спектрометрах СФ-56 (“ЛОМО”, Россия) и Perkin-Elmer Lambda UV-vis при комнатной температуре.

**Электрохимические исследования.** Окислительно-восстановительные потенциалы определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке (потенциостат-гальваностат PS-50 (SmartStat)) в атмосфере аргона. Рабочий электрод – неподвижный стеклоуглеродный электрод ( $d = 2$  мм), вспомогательный электрод – платиновая проволока. Электрод сравнения Ag/AgCl/KCl (нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорости развертки потенциала составили: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,

**Таблица 1.** Спектральные характеристики исследуемых азокрасителей 1–4

Краситель	$\lambda_{\max}$ (толуол), нм	$\lambda_{\max}$ (ДМСО), нм	$\epsilon$ (ДМСО), $M^{-1} \text{ см}^{-1}$
<b>1</b>	413	422	39900
<b>2</b>	425	435	46100
<b>3</b>	493	500	34100
<b>4</b>	467	472	37700

0.5 В  $\text{с}^{-1}$ . Растворитель – ацетонитрил. Фоновый электролит – 0.1 М  $(\text{NBu}_4)\text{ClO}_4$  (Aldrich), дважды перекристаллизованный из водного раствора этанола и высушенный в вакууме (48 ч) при 50°C.

**Термополимеризация ПЭТА в присутствии красителей.** Исследуемые красители (0.03 моль/л) и термоинициатор динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (0.03 моль/л) растворяли в ПЭТА. Композицию помещали в полость формы, образованной двумя силикатными стеклами с демпфирующей прокладкой между ними толщиной 1 мм и затем грели при 80°C в течение 3 ч.

**Фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия.** Образцы полимеров, содержащие азокрасители 1–4, возбуждали диодным лазером с длиной волны 405 нм мощностью 100 мВт и регистрировали фотолюминесценцию при температурах 298 и 77 К с помощью спектрофлуориметра OceanOptics USB2000. Кинетические исследования ФЛ образца полимера с азокрасителем 3 были проведены при 298 и 77 К с использованием в качестве источника возбуждения импульсного диодного лазера SSP-MD-NS-375-50-20M-2 компании CNI Laser (375 нм, 10 нс) при регистрации ФЛ сигнала на длине волны 680 нм при помощи ФЭУ детектора спектрофлуориметра Zolix OmniFluo 990LSP.

Исследования одно- и двухфотонной фотополимеризации красителей проводили согласно методикам, описанным в [3].

Изображения полимерных микроструктур, полученных на стеклянной подложке, фиксировали с использованием растрового электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Regulus SU8100 (Hitachi, Япония). Образцы исследовали без нанесения проводящего покрытия при ускоряющем напряжении от 0.7 до 1.0 кВ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

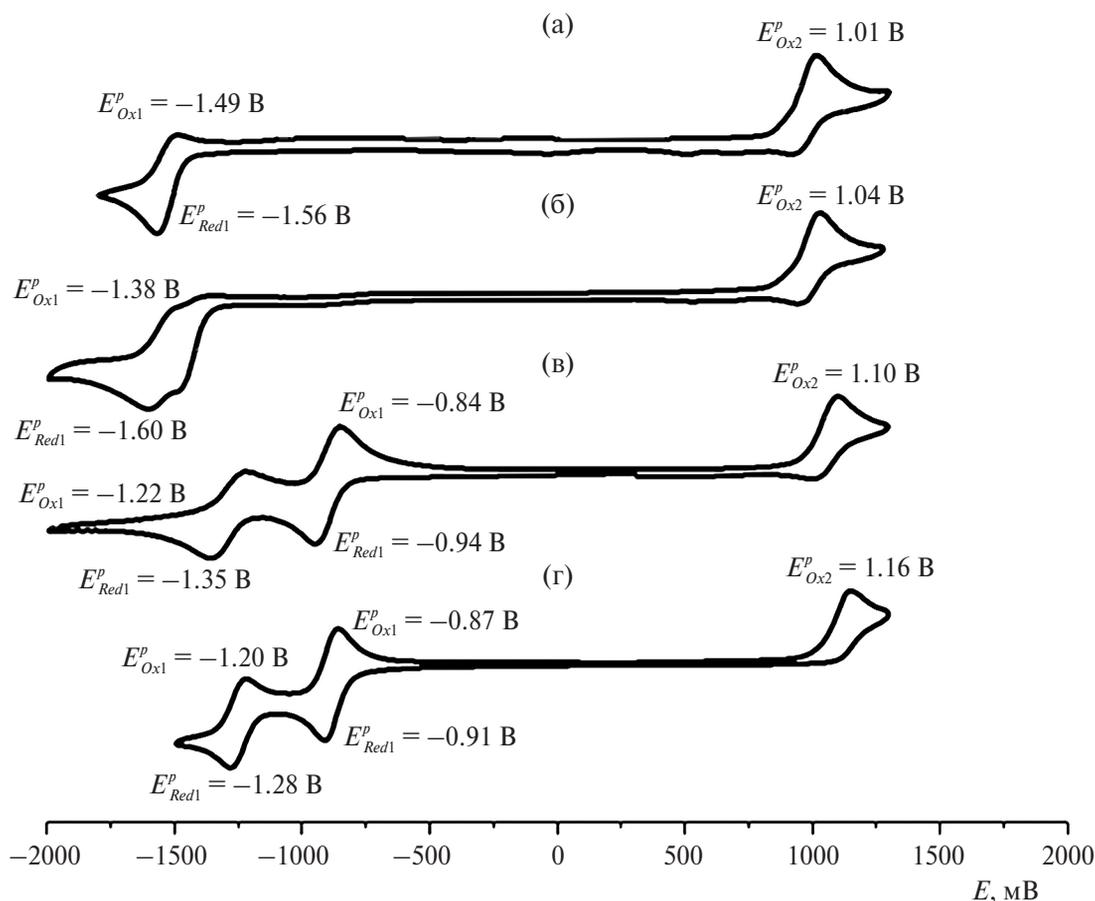
Были синтезированы четыре метакриловых аналога *n*-производных *N,N*-диэтил-4-(фенилдиазенил)анилина – три монометакрилата 1–3 и один диметакрилат 4 (Схема 1), содержащие различные пара-заместители по отношению к азогруппе.

В табл. 1 представлены спектральные характеристики азокрасителей 1–4.

Для всех соединений в электронных спектрах поглощения наблюдаются полосы в интервале 350–570 нм, свидетельствующие о внутримолекулярном переносе электронов от донорных фрагментов ( $\text{NR}_2$ -групп) к акцепторным ( $-\text{N}=\text{N}-$  и  $-\text{NO}_2$ -группы). Введение в структуру красителей метакрилатной группы не оказывает существенного влияния на вид и характер электронного спектра поглощения по сравнению со спектрами исходных соединений [22]. В ряду азокрасителей 1–3 с увеличением акцепторности заместителя смещается максимум длины волны поглощения с 413 до 493 нм в толуоле и с 422 до 500 нм в ДМСО. При введении второй метакрилатной группы (краситель 4) положение максимума, напротив, сдвигается на 26 нм в синюю область спектра. При регистрации спектров поглощения в ДМСО наблюдается положительный сольватохромизм, особенно заметный в случае красителя 2. Молярные коэффициенты экстинкции для всех указанных соединений близки по значению (табл. 1).

Электрохимические характеристики азокрасителей в растворах ацетонитрила исследованы методом ЦВА. Кривые ЦВА для красителей 1–4 приведены на рис. 1. Для соединений 1 и 2 кривые ЦВА имеют аналогичный вид: квазиобратимая волна восстановления в области  $-1.60$ – $-1.38$  В соответствует восстановлению азобензольного фрагмента, необратимая волна окисления в области  $1.01$ – $1.04$  В – окисление третичных аминов. В то же время для  $\text{NO}_2$ -производных азокрасителей наблюдается появление еще одной волны восстановления, свидетельствующей о восстановлении также и нитрогруппы. Кроме того, введение сильноакцепторной группы приводит к смещению потенциалов восстановления в анодную область.

Азокрасители 1–4 не обладают ФЛ в растворах ДМСО и толуола при комнатной температуре при возбуждении длиной волны, соответствующей максимуму их поглощения (422 и 472 нм). Однако при возбуждении светом длины волны 405 нм в полимерных образцах на основе ПЭТА, полученных термополимеризацией и содержащих встроенные в них

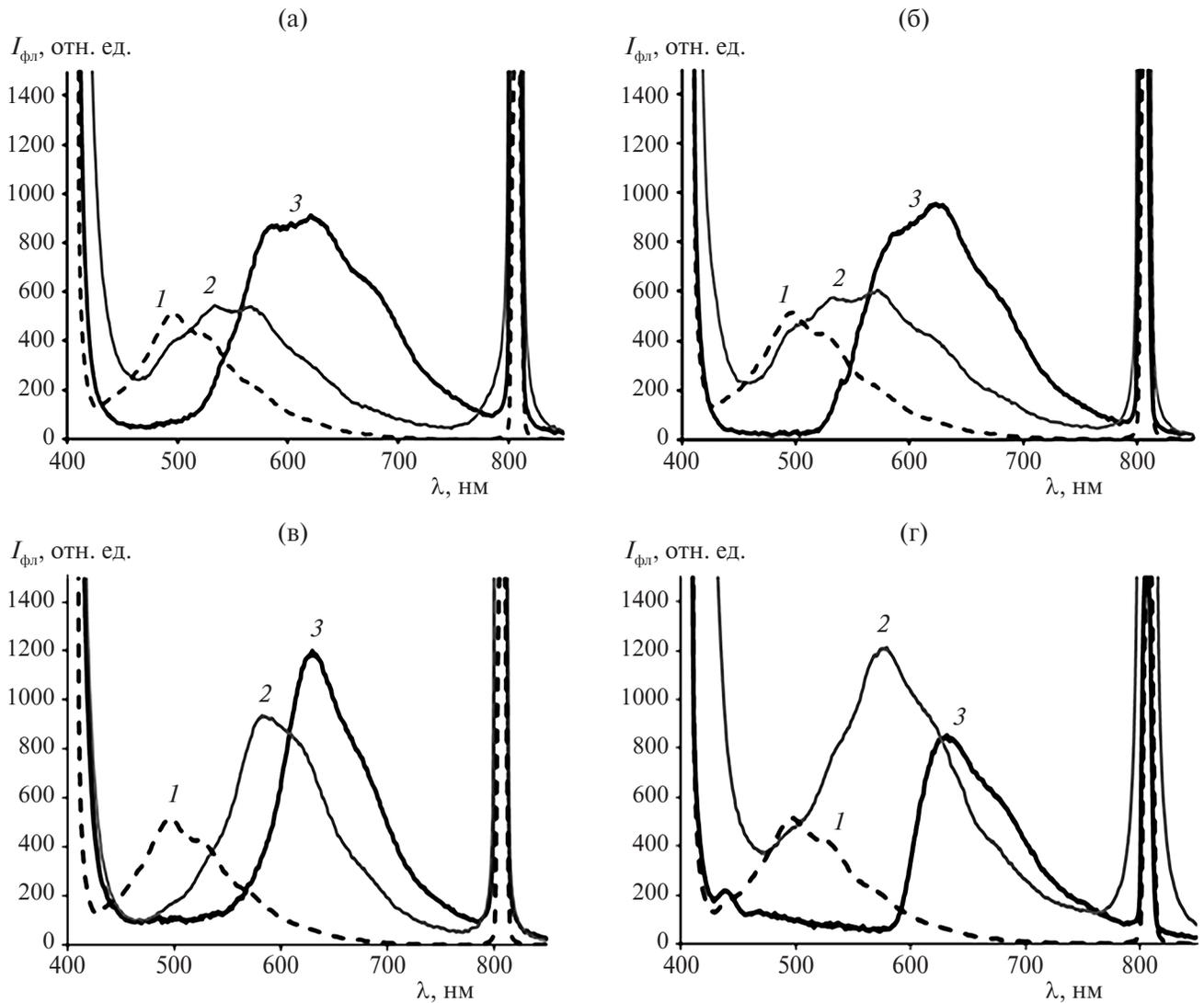


**Рис. 1.** Кривые ЦВА азокрасителей 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г). MeCN, Ag/AgCl/KCl(нас.), 0.1 М (NBu<sub>4</sub>)ClO<sub>4</sub>, скорость сканирования – 200 мВ с<sup>-1</sup>.

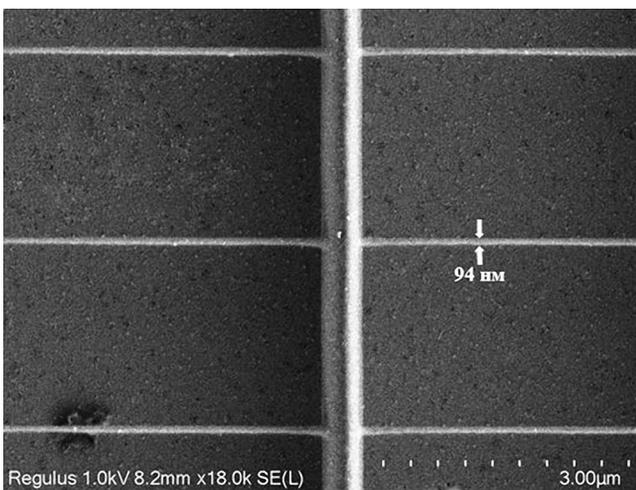
красители 1–4, при комнатной температуре была обнаружена умеренная ФЛ активность (рис. 2, кривые 3 на всех графиках) – спектр флуоресценции состоит из широкой полосы в области 500–700 нм и отличен от содержащихся в чистом полиПЭТА люминесцентных примесей (рис. 2, кривая 1). При понижении температуры до 77 К интенсивность ФЛ образцов увеличивается, а максимум спектра ФЛ сдвигается в красную область (рис. 2, кривые 3 на всех графиках). Кинетические исследования ФЛ образца полимерной матрицы на основе ПЭТА, содержащей встроенный краситель 3, проведенные при импульсном возбуждении диодным лазером с длиной волны 375 нм, показали, что при 298 К демонстрирует только флуоресценцию на длине волны 680 нм, описываемую биэкспоненциальной функцией затухания с временами жизни 3 (22.5 %) и 13.5 нс (77.5 %). Тогда как при 77 К в кинетике ФЛ того же образца наряду с флуоресцентной компонентой присутствует и фосфоресценция, которая также соответствует биэкспоненциальной функции с микросекундным порядком времен затухания – 1 (28%) и 8.3 мкс (72%) соответственно. Фосфоресценция

образца красителя 3 в матрице ПЭТА, вероятно, обусловлена эмиссией его триплетных возбужденных состояний, а увеличение интенсивности ФЛ и сдвиг спектра ФЛ в красную область иммобилизованных в ПЭТА красителей 1–4 связаны с увеличением доли такого свечения при охлаждении до 77 К. Таким образом, релаксация красителей 1–4 представляет собой сложный процесс, включающий образование нескольких синглетных и триплетных возбужденных состояний.

Исследуемые азокрасители были протестированы в условиях одно- и двухфотонной фотополимеризации. Были приготовлены ФПК на основе ПЭТА К1–К5 и содержащие данные красители в качестве фотоинициаторов (табл. 2). Установлено, что данные соединения практически не инициируют однофотонную фотополимеризацию ПЭТА (по данным ИК-спектроскопии степень превращения С=C связей даже при максимальной мощности LED-излучения установки 48 мВт 395 нм не превышала 5%). Кроме того, облучение тех же ФПК светом ртутной лампы разной мощности не приводит к образованию полимера.

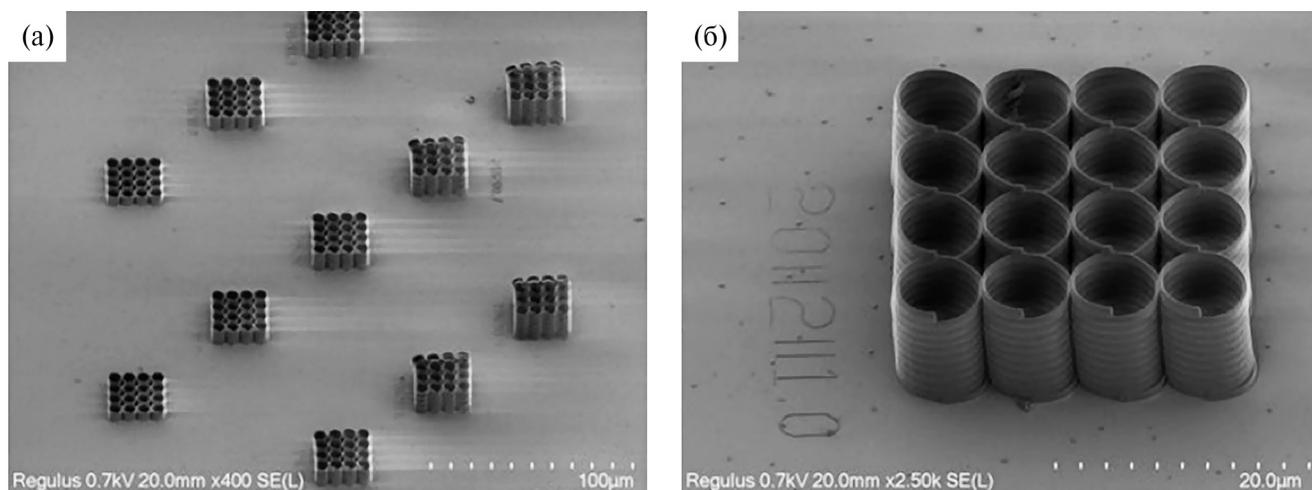


**Рис. 2.** Спектры люминесценции полимерных образцов на основе ПЭТА и азокрасителей 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г). На всех графиках: кривая 1 – полиПЭТА без азокрасителя; кривая 2 – спектр полиПЭТА с красителем, зарегистрированный при комнатной температуре; 3 – спектр полиПЭТА с красителем, зарегистрированный при 77 К. Длина волны возбуждения – 405 нм, мощность излучения – 100 мВт.



**Рис. 3.** СЭМ-изображение линейных элементов из композиции K5 при увеличении  $\times 18000$  крат.

С другой стороны, облучение подготовленных ФПК, содержащих азокрасители, сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением инициирует двухфотонную фотополимеризацию ПЭТА, в отличие от однофотонного процесса. Пороговые значения мощности излучения при использовании объектива  $\times 20$  ( $NA = 0.5$ ) для всех композиций (K1-K4) с концентрацией азокрасителей 2.5 ммоль/л составляет 17–18 мВт (табл. 2). Увеличение концентрации инициатора 4 до 25 ммоль/л (композиция K5) приводит к снижению величины пороговой мощности до 13 мВт. Для композиции K5 были проведены эксперименты по достижению наименьшего размера линейного элемента литографии. В ходе экспериментов были получены линейные элементы с шириной линии 94 нм (рис. 3). Их отличительной осо-



**Рис. 4.** СЭМ-изображения цилиндрических спиралевидных 3D-микроструктур, полученных на композиции K5 при увеличении  $\times 400$  (а) и  $\times 2500$  (б) крат.

**Таблица 2.** Используемые композиции на основе ПЭТА и пороговая мощность для них в условиях двухфотонной фотополимеризации

Обозначение ФПК	Краситель	Концентрация инициатора, ммоль/л	Пороговая мощность, мВт
K1	1	2.5	17
K2	2	2.5	18
K3	3	2.5	17
K4	4	2.5	17
K5	4	25	13

бенностью, по сравнению со структурами, полученными на композициях с известными (мет)акрилатсодержащими инициаторами, является более равномерное формирование линий вблизи опорных элементов (рис. 3). Кроме того, данная композиция пригодна и для создания наноразмерных объектов сложной формы (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Азокрасители являются многочисленными и доступными соединениями – на их долю приходится более 50% выпускаемых марок красителей [25]. В данной работе азокрасители, содержащие метакрилатную группу, были успешно использованы в качестве фотоинициаторов двухфотонной фотополимеризации ПЭТА. Наличие метакрилатной группы увеличивает растворимость данных соединений в среде олигомера до 25 ммоль/л. На примере композиции с диметакрилатным азокрасителем методом двухфотонной нанолиографии получены структуры с минимальным размером линейных элементов  $94 \pm 5$  нм и изготовлены 3D-микроструктуры сложной архитектуры. Кроме того, продемонстрирована умеренная люминесцентная активность полимерных образцов полиПЭТА, содержащих исследуемые азокрасители, что в совокупности может

найти применение при создании композиций для печати единичных источников излучения методом DLW.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173-П). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaiswal A., Rastogi C. K., Rani S., Singh G. P. et al. // iScience. 2023. V. 26. № 106374.
2. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A. // Polym. Sci., B. 2023. V. 65. P. 247.
3. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A. et al. // Eur. Polym. J. 2021. V. 162. P. 110917.
4. Liu Y.J., Yang J.Y., Nie Y.M. et al. // Microfluid Nanofluidics. 2015. V. 18. P. 427.

5. Sakellari I., Yin X., Nesterov M.L., Terzaki K. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2017. V. 5. № 1700200.
6. Rakhymzhanov A., Gueddida A., Alonso-Redondo E., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V.108. № 201901.
7. Zheng C., Jin F., Zhao Yu. et al. // *Sens. Actuators B Chem.* 2020. V. 304. № 127345.
8. Otuka A.J.G., Torres B.B.M., Dipold J. et al. // *Opt. Mater. Express.* 2020. V. 10. № 8. P. 1792.
9. Fominykh O.D., Sharipova A.V., Balakina M.Yu. // *Comput. Mater. Sci.* 2019. V. 168. P. 32.
10. Lu Y., Hasegawa F., Goto T. et al. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 14. P. 75.
11. Beharry A.A., Sadowski O., Woolley G.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 19684.
12. Vivas M.G., Silva D.L., De Boni L. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 14677.
13. Zhou L., Mao J., Ren Y. et al. // *Small.* 2018. V. 14. № 1703126.
14. Ghanavatkar C.W., Mishra V.R., Nagaiyan S. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 191. № 109367.
15. Xu L., Zhang J., Yin L. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. P. 6342.
16. McKenzie L.K., Bryant H.E., Weinstein J.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 379. P. 2.
17. Balakina M.Yu., Shalin N.I., Sharipova A.V., Fominykh O.D. // *Mol. Phys.* 2020. V. 118. № 21–22. P. 1.
18. Mendonca C.R., Baldacchini T., Tayalia P., Mazur E. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. № 1. P. 013109.
19. Tribuzi V., Fonseca R.D., Correa D.S., Mendonca C.R. // *Opt. Mater. Express.* 2013. V. 3. № 1. P. 21.
20. Turro N.J. *Modern Molecular Photochemistry.* University Science Books, 1991. P. 628.
21. Vijayakumar C., Balan B., Kim M.-J., Takeuchi M. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 4533.
22. Lim S.L., Li N.-J., Lu J.-M. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1. № 1. P. 60.
23. Qiu F.X., Zhang Q., Yang D.Y. // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 663–665. P. 645.
24. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals.* Amsterdam: Elsevier Inc. Butterworth-Heinemann, 2003.
25. Eltaboni F., Bader N., El-Kailany R. et al. // *J. Chem. Rev.* 2022. V. 4. № 4. P. 313.

## METHACRYLATE-CONTAINING *n*-DERIVATIVES OF N,N-DIETHYL-4-(PHENYLDIAZENYL)ANILINE AS INITIATORS IN TWO-PHOTON POLYMERIZATION

M. V. Arseniev<sup>a</sup>, E. R. Zhiganshin<sup>a, \*</sup>, D. A. Kolymagin<sup>b</sup>, V. A. Ilyichev<sup>a</sup>,  
R. S. Kovylin<sup>a</sup>, A. G. Vitukhnovskiy<sup>b, c</sup>, S. A. Chesnokov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Federal State Budgetary Institution of Science G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>b</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Moscow Institute  
of Physics and Technology (National Research University)”, Dolgoprudny, Russia

<sup>c</sup>Federal State Budgetary Institution of Science P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy  
of Sciences, Moscow, Russia

\*E-mail: zhiganshinae@mail.ru

The possibility of using a number of methacrylate-containing N,N-diethyl-4-(phenyldiazenyl)anilines with various para-substituents with respect to the azo group (-H, -Br, -NO<sub>2</sub>) as photoinitiators of radical polymerization is considered. The electrochemical and photoluminescent properties of these compounds have been studied. In the presence of azo dyes, two-photon photopolymerization of pentaerythritol triacrylate was carried out by focused radiation from a femtosecond laser with a wavelength of 780 nm. Structures with minimum linear element sizes of 94 ± 5 nm were obtained by DLW nanolithography, as well as 3D microstructures of complex architecture.

**Keywords:** azo dyes, methacrylate, photoinitiator, photopolymerization, cyclic voltammetry, two-photon photopolymerization

### REFERENCES

26. Jaiswal A., Rastogi C. K., Rani S., Singh G. P. et al. // *iScience.* 2023. V. 26. № 106374.
27. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A. // *Polym. Sci., B.* 2023. V. 65. P. 247.
28. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A. et al. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 162. P. 110917.
29. Liu Y.J., Yang J.Y., Nie Y.M. et al. // *Microfluid Nanofluidics.* 2015. V. 18. P. 427.
30. Sakellari I., Yin X., Nesterov M.L., Terzaki K. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2017. V. 5. № 1700200.
31. Rakhymzhanov A., Gueddida A., Alonso-Redondo E., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V.108. № 201901.
32. Zheng C., Jin F., Zhao Yu. et al. // *Sens. Actuators B Chem.* 2020. V. 304. № 127345.

33. *Otuka A.J.G., Torres B.B.M., Dipold J. et al.* // Opt. Mater. Express. 2020. V. 10. № 8. P. 1792.
34. *Fominykh O.D., Sharipova A.V., Balakina M.Yu.* // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 168. P. 32.
35. *Lu Y., Hasegawa F., Goto T. et al.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 14. P. 75.
36. *Beharry A.A., Sadowski O., Woolley G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19684.
37. *Vivas M.G., Silva D.L., De Boni L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 14677.
38. *Zhou L., Mao J., Ren Y. et al.* // Small. 2018. V. 14. № 1703126.
39. *Ghanavatkar C.W., Mishra V.R., Nagaiyan S.* // Dyes Pigm. 2021. V. 191. № 109367.
40. *Xu L., Zhang J., Yin L. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 6342.
41. *McKenzie L.K., Bryant H.E., Weinstein J.A.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 379. P. 2.
42. *Balakina M.Yu., Shalin N.I., Sharipova A.V., Fominykh O.D.* // Mol. Phys. 2020. V. 118. № 21–22. P. 1.
43. *Mendonca C.R., Baldacchini T., Tayalia P., Mazur E.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 1. P. 013109.
44. *Tribuzi V., Fonseca R.D., Correa D.S., Mendonca C.R.* // Opt. Mater. Express. 2013. V. 3. № 1. P. 21.
45. *Turro N.J.* Modern Molecular Photochemistry. University Science Books, 1991. P. 628.
46. *Vijayakumar C., Balan B., Kim M.-J., Takeuchi M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 4533.
47. *Lim S.L., Li N.-J., Lu J.-M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 1. P. 60.
48. *Qiu F.X., Zhang Q., Yang D.Y.* // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 663–665. P. 645.
49. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of laboratory chemicals. Amsterdam: Elsevier Inc. Butterworth-Heinemann, 2003.
50. *Eltaboni F., Bader N., El-Kailany R. et al.* // J. Chem. Rev. 2022. V. 4. № 4. P. 313.

УДК 544.08

## УВЕЛИЧЕНИЕ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ С КУКУРБИТУРИЛАМИ

© 2024 г. Н. Х. Петров<sup>1,2</sup>, А. А. Иванов<sup>1,3</sup>, Д. А. Иванов<sup>1,\*</sup>,  
А. Б. Федотов<sup>3</sup>, А. А. Ланин<sup>3</sup>, А. С. Чеботарев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии Российской академии наук Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Московская область, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Физический факультет, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

Методами флуоресцентной спектроскопии были измерены сечения двухфотонного поглощения водных растворов стирилового красителя иодида транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния (DASPI) и его комплексов включения с кукурбит[*n*]урилами (CB[*n*] *n* = 6–8). Обнаружена немонотонная зависимость величины сечения от длины волны возбуждения и от размеров полости кавитандов. По сравнению со свободным красителем, семикратное увеличение двухфотонного сечения поглощения наблюдалось в комплексах включения DASPI с CB[8] при длине волны возбуждения 980 нм.

**Ключевые слова:** двухфотонное поглощение, стироловые красители, кукурбитурилы, комплексы включения

DOI: 10.31857/S0023119324030033 EDN: UUSJPZ

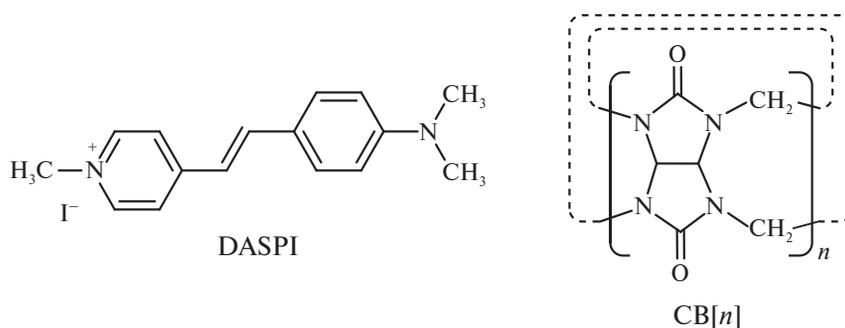
### ВВЕДЕНИЕ

В 1931 г. Гёпперт-Майер теоретически предсказала явление двухфотонного поглощения (далее – ДФП) [1], и уже почти сто лет этот эффект нелинейной оптики интенсивно изучается как теоретически, так и экспериментально во многом благодаря тому, что двухфотонное поглощение широко используется в различных приложениях в физике, химии, биомедицине и т.д. В связи с этим в последние время появилось большое количество публикаций, посвященных исследованию связи эффективности двухфотонного поглощения и химического строения органических флуорофоров (см., например, [2] и ссылки в ней).

ДФП с регистрацией возбуждаемой люминесценции находит широкое применение при трех- и двухмерном сканировании объектов с регистрацией двухфотонно возбуждаемой люминесценции (далее – ДФВЛ) и позволяет наблюдать объекты с высоким пространственным разрешением, иными словами, создавать нелинейно оптические микроскопы, которые широко используются в биологических и медицинских исследованиях [3–5] и могут

применяться в других областях, где требуется высокое пространственное разрешение или невозможно использование однофотонного возбуждения люминесценции.

Другим важным примером использования явления ДФП является двухфотонная полимеризация [6], где требуются органические молекулы, инициаторы, с большой величиной поперечного сечения двухфотонного поглощения. Недавно Ченг (Zheng) с соавт. [7] использовали в качестве фотоинициатора двухфотонной полимеризации в водной фазе комплексы диодида 3,6-бис[2-(1-метилпиридиний)винил]-9-пентилкарбазола с кавитандом кукурбит [7]урилом (CB[7]), присутствие которого увеличивает поперечное сечение поглощения приблизительно в пять раз. В работе использовался фотоинициатор, двухвалентный молекулярный катион, состоящий из двух одинаковых субъединиц близких аналогов типичного стирилового красителя иодида транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния (DASPI), структура которого показана на рис. 1. Субъединицы, связанные стироловыми хвостами, способны образовывать комплекс включения



**Рис. 1.** Структурные формулы стирилового красителя DASPI и кукурбит[*n*]урилы.

с CB[7]. Влияние комплексообразования на двухфотонное поглощение здесь наблюдалось, по-видимому, впервые, и механизм такого эффекта остается неясным.

Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из *n* гликольбурильных звеньев (обычно *n* = 5–8), связанных парами метиленовых групп (см. рис. 1) [8]. В торцах молекул кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это способствует связыванию кукурбитурилов с подходящими по размеру органическими катионами, в результате которого образуются комплексы включения типа “гость–хозяин”.

Инкапсулирование молекулы “гостя” в полость кукурбитурилы приводит, как правило, к значительным изменениям фотофизических свойств “гостя” [9], в частности к увеличению интенсивности флуоресценции.

Особенностью молекулярных катионов стироловых красителей является то, что они представляют собой внутримолекулярные донорно-акцепторные системы A<sup>+</sup>–π–D, где пиридиниевое звено A<sup>+</sup> является акцептором электронов, а диметиламинофенил D – донором, связанные π-электронно-сопряженным мостиком. Положительный заряд, который в основном состоянии локализован на акцепторной пиридиниевой группе, при возбуждении перемещается в сторону донорной диметиланилино-группы [10]. Известно, что существует корреляция между нелинейными свойствами молекулы и внутримолекулярным переносом заряда. Увеличение длины π-сопряжения, когда простые связи чередуются с двойными, ведет к увеличению поперечного сечения двухфотонного поглощения флуорофора.

В данном сообщении приводятся результаты по влиянию размеров полости кукурбитурилы на сечение двухфотонного поглощения комплексов вклю-

чения на примере DASPI как относительно простой модельной молекулы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовалась вода Millipor Simplicity. Кукурбитурилы, CB[6], CB[7], CB[8] и стироловый краситель иодид транс-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-метилпиридиния (DASPI), (все вещества Sigma-Aldrich) использовались без дальнейшей очистки. Структурные формулы используемых в работе молекул показаны на рис. 1. Однофотонные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Shimadzu UVmini 1240, однофотонные спектры флуоресценции – на спектрофлуорометре Fluorolog 3 Tau.

Квантовый выход флуоресценции определялся известным методом эталонного флуорофора. В качестве образца сравнения использовался стироловый краситель перхлорат 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этилпиридиния], квантовый выход которого равен 0.026 [11].

Исследования по влиянию кукурбитурилов на интенсивность флуоресценции красителя DASPI при двухфотонном возбуждении проводились на оптическом стенде, позволяющем регистрировать спектры люминесценции и измерять сечение двухфотонного возбуждения растворов красителей при сравнении с эталонным образцом в диапазоне длин волн 750–1000 нм [12]. Основным лазерным источником стенда служит генератор сверхкоротких импульсов на кристалле титан–сапфир Mira HP (Coherent, США), генерирующий фемтосекундные импульсы с энергией до 40 нДж на длинах волн от 750 до 940 нм с частотой следования 78 МГц. Большая часть мощности излучения направлялась на синхронную накачку параметрического генератора импульсов на кристалле калий–титанил–фосфата с периодической доменной структурой, что позволяло формировать перестраиваемые по длине волны от 970 до 1550 нм сверхкороткие импульсы. Динамика

двухфотонного ответа красителя DASPI на наличие кукурбитурилов исследовалась на центральных длинах волн 790 и 980 нм накачки. Длительности импульсов измерялись при помощи метода оптического стробирования с разрешением по частоте и составляли 110 и 130 фс на длинах волн 790 и 980 нм. Лазерное излучение заводилось в собранный микроскоп, оборудованный высокоапертурным ИК объективом XLUMPLFLN 20×/1.00 (Olympus, Япония) с водной иммерсией, для возбуждения и сбора флуоресценции. Выделение флуоресценции осуществлялось системой дихроичных зеркал и фильтров, после чего она направлялась на световодный вход компактного спектрометра HR4000 (OceanOptics, США). Мощности лазерного излучения составляли до 30 мВт в фокусе образца, при этом деградация сигнала при измерении не наблюдалась. Для определения абсолютной яркости двухфотонного ответа DASPI записываемый сигнал сравнивался с полученным эталонным от раствора родамина 6G в этаноле с концентрацией  $9 \times 10^{-6}$  моль/л, обладающий известными нелинейно-оптическими свойствами на данных длинах волн и перекрывающимся спектром люминесценции с DASPI [13–15]. Раствор красителя помещался в сферическое углубление предметного стекла микроскопа. Толщина раствора красителя в мениске предметного стекла микроскопа была одинаковой во всех экспериментах благодаря фиксированному положению предметного стекла на платформе микроскопа и составляла примерно 0.5 мм. Сигнал слабо зависел от положения фокуса объектива и записывался с глубины 200 мкм от поверхности через покровное стекло толщиной 170 мкм. Время экспозиции на спектрометре устанавливалось от 20 до 400 мс в зависимости от яркости сигнала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

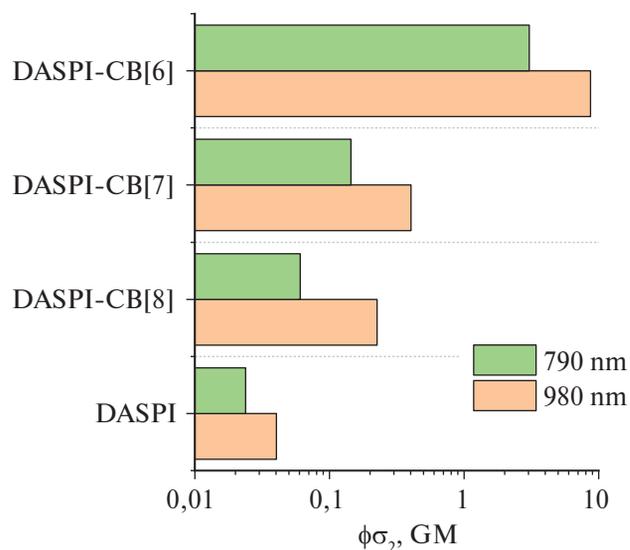
Для оценки относительной величины двухфотонного сечения поглощения удобно использовать измерение флуоресценции, возбуждаемой при двухфотонном поглощении [16]. Число поглощаемых в единицу времени фотонов равно

$$N_{abs} = \int_V dV \sigma_2 c I^2, \quad (1)$$

где  $\sigma_2$  – сечение двухфотонного поглощения,  $c$  – концентрация красителя,  $V$  – облучаемый объем. Число испущенных фотонов, по определению, дается уравнением (2):

$$F = \phi N_{abs} \propto \phi \sigma_2. \quad (2)$$

Здесь  $\phi$  – квантовый выход флуоресценции.



**Рис. 2.** Яркость возбуждаемой на 790 нм и 980 нм флуоресценции водных растворов свободного DASPI и его комплексов с кукурбитурилами.

При уменьшении размера полости кавитанда, который определяется количеством гликольурильных звеньев  $n$ , квантовые выходы флуоресценции комплексов DASPI-CB[ $n$ ] при однофотонном возбуждении резко возрастают (их значения представлены в табл. 1). Увеличение флуоресценции приписывается затруднению внутримолекулярных вращений катиона красителя при образовании комплекса включения [17].

На рис. 2 показаны величины яркости, т.е. произведение сечения двухфотонного поглощения и квантового выхода флуоресценции, для свободного DASPI и его комплексов с кукурбитурилами CB[6], CB[7], и CB[8] при возбуждении на 790 и 980 нм. Используя эти данные, на основе формулы (2) можно определить сечение двухфотонного поглощения в предположении, что квантовый выход флуоресценции не зависит от способа создания электронно-возбужденного состояния. Величины двухфотонного сечения поглощения представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Квантовые выходы флуоресценции  $\phi$  и величины двухфотонного поглощения  $\sigma_2$  при возбуждении DASPI и его комплексов с кукурбитурилами на длине волны 790 и 980 нм

	$\phi$ , %	$\sigma_2(980 \text{ нм})$ , GM	$\sigma_2(790 \text{ нм})$ , GM
DASPI	0.15	26.87	15.93
DASPI+CB[8]	0.12	188.5	50.67
DASPI+CB[7]	8.22	4.90	1.76
DASPI+CB[6]	40.72	21.32	7.50

Из таблицы видно, что величина двухфотонного поглощения DASPI зависит от длины волны возбуждения: заметно больше на 980, чем на 790 нм. При этом в обоих случаях обнаружилась немонотонная зависимость от размера кукурбитурила при максимуме для СВ[8]. При возбуждении на длине волны 980 нм для СВ[8] сечение поглощения увеличивается в 7 раз по сравнению со свободным DASPI.

Таким образом, образование супрамолекулярных комплексов хромофоров с кукурбитурилами при удачном выборе размера кавитанда может быть эффективным инструментом увеличения двухфотонного сечения молекулы-“гостя”.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00234.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Göppert-Mayer M. // Ann. Phys. 1931. V. 401. P. 273–294.
2. Collini E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3725–3736.
3. Tsai T.-H., Lin C.-Y., Tsai H.J. et al. // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 7. P. 930–932.
4. Wiedenmann J., Oswald F., Nienhaus G. // IUBMB life. 2009. V. 61. № 11. P. 1029–1042.

5. Chudakov D.M., Matz M.V., Lukyanov S., Lukyanov K.A. // Physiol. Rev. 2010. V. 90. P. 1103–1163.
6. Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28.
7. Zheng Y.-C., Zhao Y.-Y., Zheng M.-L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 1782–1789.
8. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
9. Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7941–7980.
10. Иванов Д.А., Свирида А.Д., Петров Н.Х. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 171–180.
11. Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 4505.
12. Lanin A.A., Chebotarev A.S., Pochechuev M.S. et al. // J. Biophotonics. 2019. V. 13.
13. Chebotarev A.S., Lanin A.A., Raevskii R.I. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2021. V. 52. P. 1552–1560.
14. Makarov N.S., Drobizhev M., Rebane A. // Optics express. 2008. V. 16. P. 4029–4047.
15. Reguardati S., Pahapill J., Mikhailov A. et al. // Optics Express. 2016. V. 24. P. 9053–9066.
16. Xu Ch., Webb W.-W. // J. Opt. Soc. Am. B. 1996. V. 13. P. 481–491.
17. Свирида А.Д., Иванов Д.А., Петров Н.Х., Ведерников А.В., Громов С.П., Алфимов М.В. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 23–28.

#### AN INCREASE IN THE CROSS-

### SECTION OF TWO-PHOTON ABSORPTION OF STYRENE DYE IN SUPRAMOLECULAR COMPLEXES WITH CUCURBITURILES

N. H. Petrov<sup>a, b</sup>, A. A. Ivanov<sup>a, c</sup>, D. A. Ivanov<sup>a, \*</sup>,  
A. B. Fedotov<sup>c</sup>, A. A. Lanin<sup>c</sup>, A. S. Chebotarev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>RAS Center of Photochemistry of the Federal Research Center “Crystallography and Photonics”  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

<sup>c</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

\*E-mail: ivanovd@photonics.ru

Two-photon absorption cross sections of aqueous solutions of the styryl dye trans-4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide (DASPI) and its inclusion complexes with cucurbit[*n*]urils (CB[*n*] *n* = 6–8) were measured using fluorescence spectroscopy. A nonmonotonic dependence of the cross-section size on the excitation wavelength and on the cavitand cavity size was found. Compared with a free dye, a sevenfold increase in the two-photon absorption cross section was observed in DASPI inclusion complexes with CB[8] at an excitation wavelength of 980 nm.

**Keywords:** two-photon absorption, styrene dyes, cucurbituriles, inclusion complexes

#### REFERENCES

1. Göppert-Mayer M. // Ann. Phys. 1931. V. 401. P. 273–294.
2. Collini E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3725–3736.
3. Tsai T.-H., Lin C.-Y., Tsai H.J. et al. // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 7. P. 930–932.
4. Wiedenmann J., Oswald F., Nienhaus G. // IUBMB life. 2009. V. 61. № 11. P. 1029–1042.
5. Chudakov D.M., Matz M.V., Lukyanov S., Lukyanov K.A. // Physiol. Rev. 2010. V. 90. P. 1103–1163.

6. *Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S.* // Chem. Eur. J. 2022. V. 28.
7. *Zheng Y.-C., Zhao Y.-Y., Zheng M.-L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 1782–1789.
8. *Lee J.W., Samal S., Selvapalam N. et al.* // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
9. *Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7941–7980.
10. *Ivanov D.A., Svirida A.D., Petrov N.H.* // Chemistry of high energies. 2022. V. 56. № 3. P. 171–180.
11. *Ivanov D.A., Petrov N.Kh., Nikitina E.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 4505.
12. *Lanin A.A., Chebotarev A.S., Pochechuev M.S. et al.* // J. Biophotonics. 2019. V. 13.
13. *Chebotarev A.S., Lanin A.A., Raevskii R.I. et al.* // J. Raman Spectroscopy. 2021. V. 52. P. 1552–1560.
14. *Makarov N.S., Drobizhev M., Rebane A.* // Optics express. 2008. V. 16. P. 4029–4047.
15. *Reguardati S., Pahapill J., Mikhailov A. et al.* // Optics Express. 2016. V. 24. P. 9053–9066.
16. *Xu Ch., Webb W.-W.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1996. V. 13. P. 481–491.
17. *Svirida A.D., Ivanov D.A., Petrov N.H. et al.* // Chemistry of high energies. 2016. V. 50. № 1. P. 23–28.

УДК 535.376 + 544.522.123

## О СПЕЦИФИЧЕСКОМ ТУШЕНИИ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Tb<sup>3+</sup> В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АТОМОМ ВОДОРОДА

© 2024 г. Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов\*, Б. М. Гареев, Л. Р. Якшембетова

*Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук, Уфа, Россия*

\*E-mail: abdr-73@ya.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Рассмотрено влияние акцепторов первичных продуктов радиолиза воды  $e_{aq}^-$  и атома H на спектры и интенсивность радиolumинесценции и фотolumинесценции иона Tb<sup>3+</sup> в водных растворах TbCl<sub>3</sub> и Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Выявлен эффект активирования радиolumинесценции Tb<sup>3+</sup> в присутствии акцепторов H, свидетельствующий о наличии реакции специфического тушения (Tb<sup>3+</sup>)\* этим продуктом радиолиза, ингибируемой его акцепторами. Найдено усиление активирования при совместном присутствии в растворе акцепторов H и  $e_{aq}^-$ , для акцепторов которого ранее установлен аналогичный эффект активирования радиolumинесценции Tb<sup>3+</sup>.

*Ключевые слова:* ионы тербия(III), радиolumинесценция, атом водорода, гидратированный электрон, тушение и активация люминесценции

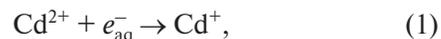
DOI: 10.31857/S0023119324030049 EDN: UUQAWT

### ВВЕДЕНИЕ

Радиolumинесценция (РЛ) ионов лантанидов Ln<sup>3+</sup> (Ln = Ce, ..., La) возникает в растворах соединений этих ионов под действием ионизирующих излучений [1, 2]. Полосы этой РЛ, обусловленные радиационно-иницируемыми разрешенными (время жизни  $\tau \sim 10^{-8}$  с) электронными переходами  $5d \rightarrow 4f$  для Ce<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> и запрещенными ( $\tau \sim 10^{-4}$  с) переходами  $4f \rightarrow 4f$  для других Ln<sup>3+</sup>, расположены от УФ до ближней ИК области спектра [3]. Кроме теоретической важности для выяснения механизмов преобразования энергии ионизирующего излучения в световое, исследования РЛ лантанидов имеют и прикладное значение. Данную РЛ применяют в устройствах для детектирования ионизирующих излучений и мониторинга состояния окружающей среды [4], сцинтилляторах, используемых в медицинской диагностике и терапии [5], а также для разработки лазеров на накачке ионизирующими излучениями [2, 6].

Важное значение для этих применений имеют выходы РЛ (количество фотонов, излучаемых на 100 эВ поглощаемой в среде энергии ионизирующего излучения). Эти выходы могут снижаться вследствие так называемого специфического тушения РЛ, отсутствующего при фотolumинесценции (ФЛ) [7]. В случае водных растворов оно обусловлено совместным образованием в треках ионизирующих частиц наряду с возбужденными частицами также

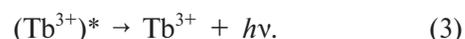
и первичных радикальных продуктов сонолиза воды: H, OH,  $e_{aq}^-$ , которые могут тушить возбужденные частицы [8]. В области РЛ водных растворов ионов лантанидов наличие подобного тушения впервые было показано на примере тушения РЛ Tb<sup>3+</sup> гидратированным электроном ( $e_{aq}^-$ ) [9]. В данной работе это тушение было обосновано наличием эффекта активирования (увеличения выхода) РЛ иона тербия в присутствии акцепторов  $e_{aq}^-$ . Такие акцепторы, например Cd<sup>2+</sup>, захватывают гидратированный электрон:



и ингибируют реакцию специфического тушения:



тем самым увеличивая выход РЛ по реакции излучательной дезактивации возбужденных ионов:

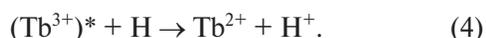


Таким образом, добавляя в раствор акцепторы  $e_{aq}^-$ , можно добиться двухкратного увеличения выхода РЛ Tb<sup>3+</sup> [1]. Недавно существование специфического тушения и возможности повышения выхода РЛ добавлением акцепторов гидратированных электронов было показано также и для водных растворов Gd<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> [10].

Следует отметить, что наличие специфического тушения РЛ по реакции (2) обусловлено двумя фак-

торами. Во-первых,  $e_{\text{aq}}^-$  – сильнейший восстановитель. Его стандартный потенциал  $E_{\text{ок}}$  один из самых высоких и равен 2.9 В [11]. Однако даже его недостаточно для восстановления  $\text{Tb}^{3+}$ . Стандартный потенциал  $E_{\text{вос}}$  для пары  $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{2+}$  равен 3.7 В [11], а значение свободной энергии для реакции восстановления  $\text{Tb}^{3+}$  по формуле  $\Delta G = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} - e^2/\epsilon r$  [12], без учета малого [13] последнего члена<sup>1</sup>, равно 0.8 эВ и является положительным. Таким образом, данная реакция эндотермическая и восстановление  $\text{Tb}^{3+}$  фактически невозможно. Однако восстанавливаемый реагент является возбужденным и здесь играет роль второй фактор, а именно: потенциал  $E_{\text{вос}}$  для него повышается на величину энергии его возбужденного состояния  $E_{\text{воз}}$  [13]. Поэтому для расчета свободной энергии реакции (2) используют модифицированную формулу  $\Delta G = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} - e^2/\epsilon r - E_{\text{воз}}$ . В итоге, с учетом энергии  $E_{\text{воз}} = 2.54$  эВ [3] для  $\text{Tb}^{3+}$  имеем  $\Delta G = -2.9 + 3.7 - 2.54 = -1.74$  эВ и действие двух факторов – экзотермических членов  $E_{\text{ок}}$  и  $E_{\text{воз}}$ , обеспечивает высокую экзотермичность реакции восстановления – специфического тушения РЛ иона тербия. Эта экзотермичность предопределяет большую и, вероятно, даже приближающуюся к диффузионному пределу ( $\sim 10^{10}$  л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>) величину константы скорости данной реакции, которая необходима для эффективного специфического тушения, имеющего место в ограниченных областях пространства – треках ионизирующих частиц, диффузионно расползающихся с быстрым (в наносекундном интервале времени [7, 8]) уменьшением концентрации тушителя и действия тушения.

Анализируя причины и возможные источники специфического тушения РЛ, мы обратили внимание на возможность тушения еще одним первичным восстановительным продуктом радиолиза воды – атомом Н. Стандартный потенциал  $E_{\text{ок}}$  для пары  $\text{H}^+/\text{H}$  меньше, чем у  $e_{\text{aq}}^-$ , и равен 2.3 В [11]. Тем не менее это позволяет достичь значения  $\Delta G = -1.14$  эВ, что, по нашему мнению, должно быть достаточным для наличия заметного тушения возбужденного иона тербия по реакции:



Настоящая работа посвящена доказательству существования данного канала специфического тушения РЛ иона тербия в водных растворах методом активирования РЛ акцепторами радикалов.

<sup>1</sup> Кулоновский член, учитывающий энергию реорганизации среды, где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная растворителя,  $r$  – расстояние между донором и акцептором электрона в ионной паре [13].

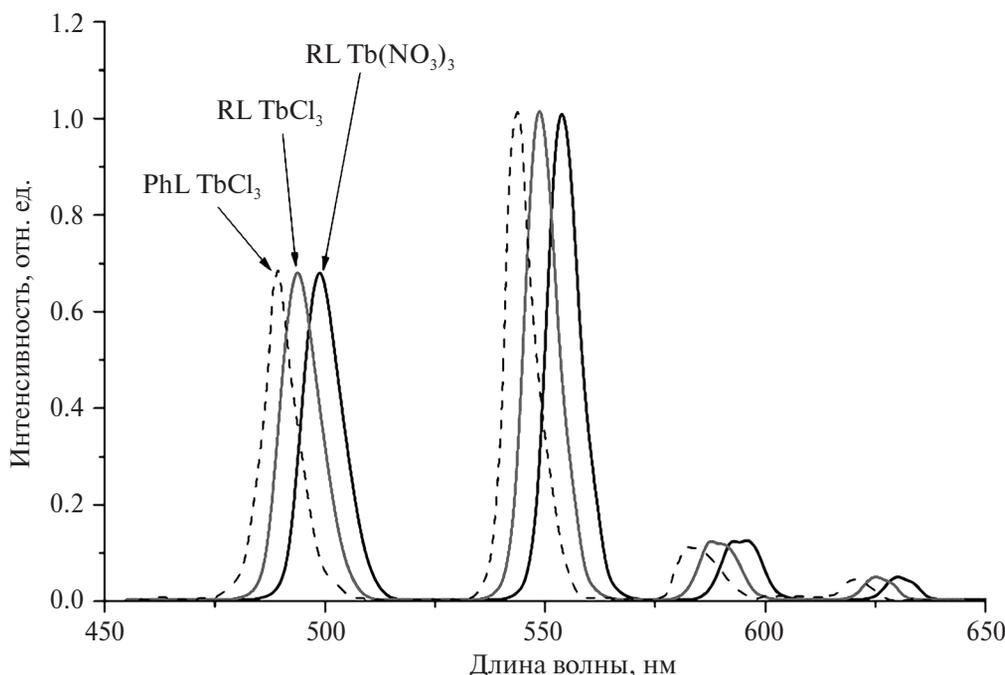
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали без дальнейшей очистки бидистиллированную воду и соли  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Lanhit LTD),  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$  марки “хч”. Радиолюминесценцию возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Свет РЛ для регистрации его спектра поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, детектором свечения служил счетчик фотонов РСУ-100. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) растворов для сравнения со спектрами РЛ регистрировали также с помощью монохроматора МДР-23 и детектора РСУ-100, источником возбуждающего света служила лампа ДДС-30 в комбинации с монохроматором МУМ-1 ( $\lambda^* = 219$  нм). Среднее время жизни  $\tau$  возбужденных ионов при ФЛ и спектры ФЛ для оценки влияния добавок акцепторов на фотолюминесценцию растворов регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3 ( $\lambda^* = 369$  нм), спектры поглощения – на спектрофотометре Shimadzu 1800.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние примененных в ней акцепторов  $e_{\text{aq}}^-$  и Н на спектры и интенсивность РЛ и ФЛ иона  $\text{Tb}^{3+}$  в водных растворах  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ . Ион  $\text{Tb}^{3+}$  существует в этих растворах в форме акваиона  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ , где  $x$  – число молекул воды в первой координационной сфере центрального иона металла. Полагают, что  $x = 8$  или 9 [14]. Установлено, что все использованные акцепторы:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , не являющиеся акцепторами  $e_{\text{aq}}^-$  и Н, не оказывают существенного влияния на форму спектров и интегральную интенсивность ФЛ, а также среднее время жизни  $\tau$  возбужденных ионов тербия при импульсном возбуждении ФЛ при использованных в работе концентрациях добавок.

Для всех растворов  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  с добавками акцепторов и без них  $\tau$  составило  $420 \pm 20$  мкс. На рис. 1 приведены спектры РЛ 0.005 моль/л водных растворов хлорида и нитрата тербия, а также нормированный по максимальной интенсивности РЛ спектр ФЛ раствора  $\text{TbCl}_3$ . Все эти спектры зарегистрированы в одинаковых условиях с помощью монохроматора МДР-23 и, как видно из рисунка, совпадают по спектральному распределению. Спектры ФЛ растворов  $\text{TbCl}_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  с исследуемыми



**Рис. 1.** Спектр ФЛ раствора хлорида тербия в  $H_2O$  ( $\lambda^* = 365$  нм, пунктирная линия, спектр нормирован по максимальной интенсивности спектров РЛ) и спектры РЛ хлорида и нитрата тербия в  $H_2O$  ( $C = 0.005$  моль/л) без добавок. Для наглядности сравнения спектры РЛ сдвинуты на 5 и 10 нм соответственно относительно спектра ФЛ. Все спектры зарегистрированы в одинаковых условиях (МДР-23).

добавками регистрировались также на спектрофлуориметре Fluorolog-3, и было установлено, что эти спектры практически не изменяются ни по интенсивности, ни по спектральному распределению в присутствии исследованных добавок. Очевидно, что все добавки не входят в первую координационную сферу акваиона тербия и не влияют на вероятности излучательных и безизлучательных переходов из возбужденного  $^5D_4$  состояния на подуровни основного состояния  $^7F_j$  ( $j = 0-6$ , на рис. 1 видны максимумы полос для переходов в видимой области спектра при  $j = 6-4$ , остальные максимумы, расположенные в ближней ИК области, не регистрируются в связи с их небольшой интенсивностью относительно других максимумов, малой чувствительностью системы регистрации в ИК области и низкой общей интенсивностью свечения вследствие использования малой концентрации  $TbCl_3$  и  $Tb(NO_3)_3$ . Использование такой концентрации (не более 0.005 моль/л по тербию) было продиктовано необходимостью минимизировать возможное влияние на выход РЛ иона  $NO_3^-$ , вносимого в раствор вместе с  $Tb^{3+}$  в составе соли  $Tb(NO_3)_3$ .

Отсутствие влияния акцепторов на выход ФЛ позволяет полагать, что их активирующее действие на выход РЛ (увеличение интенсивности в максимумах полос и интегральной интенсивности свечения в присутствии акцепторов, см. рис. 2, 3) связано

с подавлением акцепторами радикальных продуктов радиолитической реакции специфического тушения, возбужденного акваиона тербия. Как видно из рисунков, такое действие характерно для всех изученных акцепторов.

В соответствии с гипотезой о подавлении реакций тушения в треках ионизирующих частиц, зависимости величины эффекта активирования от концентрации акцепторов представляют собой характерные кривые с достижением насыщения при больших концентрациях (более 0.3 моль/л) эффективных акцепторов, что подтверждается известным из радиационной химии эффектом практически полного захвата доступных радикалов акцепторами при таких концентрациях [11]. Активирование имеет равную эффективность для растворов  $TbCl_3$  и  $Tb(NO_3)_3$ , в то же время эффект активирования более выражен для сильных акцепторов, имеющих большую величину константы скорости их реакции с радикалами (см. табл. 1), так как чем выше скорость реакции акцептирования, тем больше количество доступных для акцептора радикалов при наличии других, кроме акцептирования, реакций их гибели.

В данной таблице приведены константы скорости реакций с  $e_{aq}^-$  и  $H$  для использованных в работе акцепторов. Эти константы варьируются в широком интервале значений от  $10^5$  до  $10^{10}$  л · моль $^{-1}$  · с $^{-1}$ . Необходимо отметить, что для эффективного

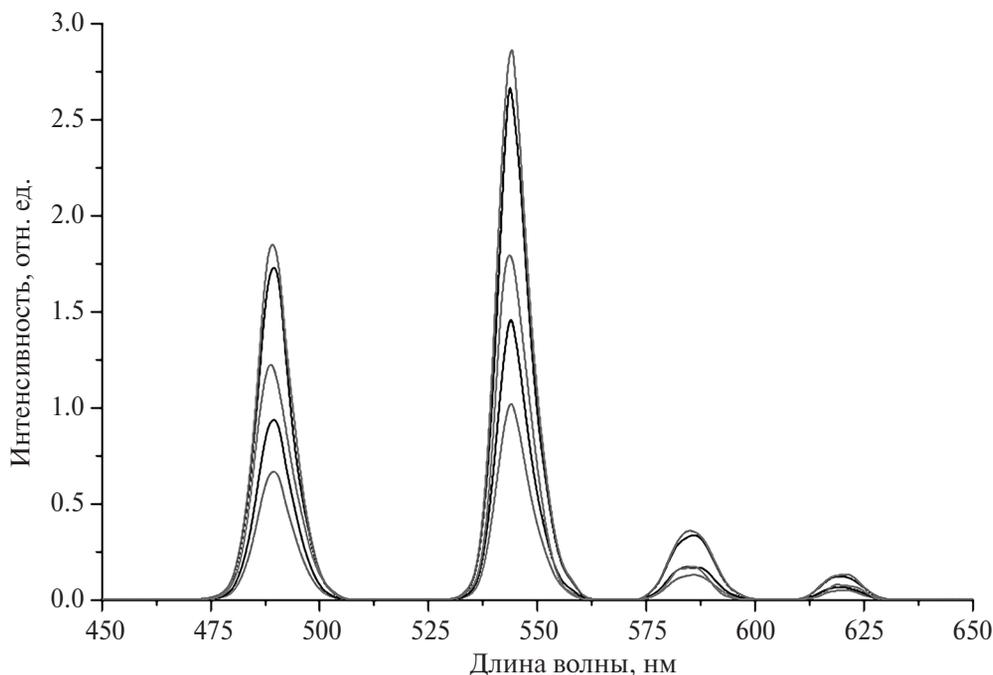


Рис. 2. Спектры РЛ нитрата тербия в  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C = 0.005$  моль/л) снизу вверх: без добавок, в присутствии добавок ( $C = 0.25$  моль/л)  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , совместно  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в равных концентрациях,  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$ .

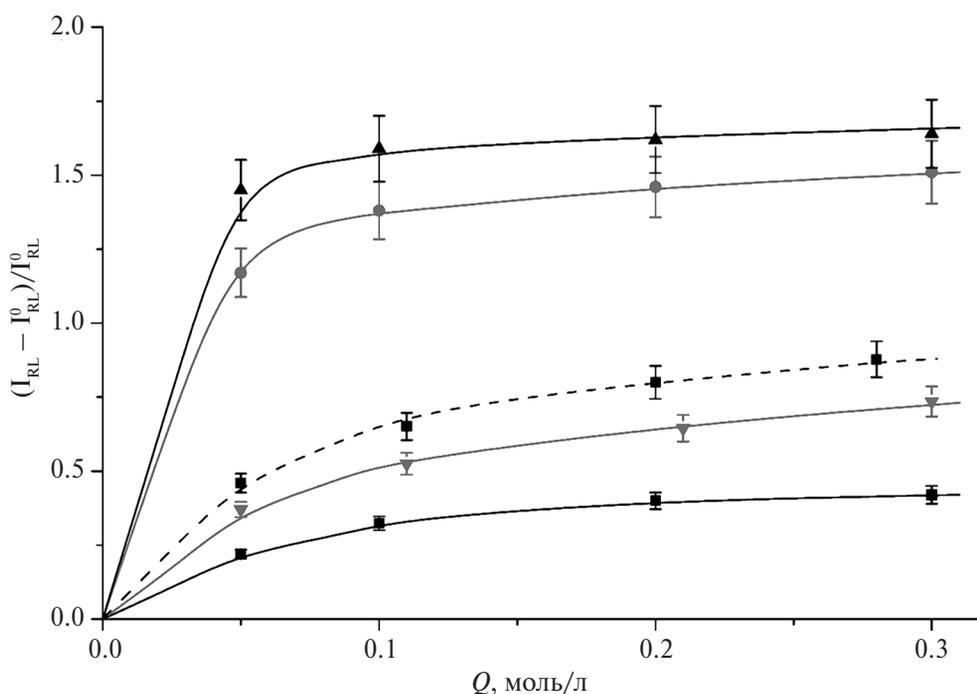


Рис. 3. Влияние акцепторов  $Q$  на интенсивность РЛ нитрата тербия ( $C = 0.005$  моль/л). Снизу вверх:  $Q \equiv \text{NO}_3^-$  ( $\text{NaNO}_3$ ),  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), совместно  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NaNO}_3$ ) и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) в равных концентрациях,  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{CdCl}_2$ ) и  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ ).

акцептирования радикальных продуктов и способности влиять на выходы РЛ в результате подавления реакций специфического тушения значения констант должны быть не менее  $10^9$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . В противном случае скорости реакций акцептирования не смогут оказать значительную конкуренцию ско-

ростям снижения концентраций тушащих РЛ радикалов, погибающих в реакциях между собой (константы скорости для этих реакций порядка  $2 \cdot 10^{10}$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [11, 15]), а также в результате диффузионного расплзания трековых зон тушения. В указанном смысле эффективности подавления

**Таблица 1.** Константы скорости (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) реагирования акцепторов с e<sub>aq</sub><sup>-</sup> и Н в водных растворах [15]

Акцептор	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	Н
Cd <sup>2+</sup>	5.8 × 10 <sup>10</sup>	< 3 × 10 <sup>5</sup>
Ag <sup>+</sup>	(3.7–4.5) × 10 <sup>10</sup>	(1.2–2.8) × 10 <sup>10</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.6 × 10 <sup>9</sup>	6.0 × 10 <sup>6</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(7.6–15.0) × 10 <sup>7</sup>	2.0 × 10 <sup>10</sup>

специфического тушения РЛ, из указанных в табл. 1 акцепторов, Cd<sup>2+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> являются акцепторами e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> – это акцептор Н, а Ag<sup>+</sup> является акцептором как e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, так и Н. Из полученных данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что эффект активирования РЛ имеет место как в случае Cd<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (акцепторов e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) и S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (акцептора Н), так и в случае Ag<sup>+</sup> (акцептора e<sub>aq</sub><sup>-</sup> и Н). Причем в последнем случае достигнуто наибольшее значение для предельного уровня эффекта активирования, превышающего уровень для эффекта в случае Cd<sup>2+</sup>, наиболее “сильного” акцептора e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. Это можно связать с действием ингибирования ионом серебра двух реакций специфического тушения – атомом Н и e<sub>aq</sub><sup>-</sup> – на эффект активирования РЛ. Подобное действие имеет место и при совместном применении NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, селективных акцепторов e<sub>aq</sub><sup>-</sup> и Н (рис. 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлен эффект активирования (увеличения интенсивности) радиолюминесценции иона тербия(III) в водных растворах в присутствии акцепторов атома водорода, свидетельствующий о наличии реакции специфического тушения возбужденного иона Tb<sup>3+</sup> этим первичным продуктом радиолиза воды, ингибируемой акцепторами Н. Найдено усиление эффекта активирования при совместном присутствии в растворе акцепторов Н и гидратированного электрона, для акцепторов которого ранее установлен аналогичный эффект активирования радиолюминесценции. Установлено, что для получения максимальной величины светового выхода радиолюминесценции иона тербия желательна совместное присутствие в растворе акцепторов гидратированного электрона и атома Н в высокой концентрации (до 0.3 моль/л) с наиболее высокими значениями константы скорости реакции акцепторов с радикалами, а именно: Cd<sup>2+</sup> или Ag<sup>+</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> в виде растворимых солей CdCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00112, <https://rscf.ru/project/23-23-00112/>, на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.П., Шарунов Г.Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
2. Серёгина Е.А., Серёгин А.А., Тихонов Г.В. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 440; <https://doi.org/10.7868/S0023119714060118>
3. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
4. Kukinov A.A., Balashova T.V., Ilichev V.A., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. 16288; <https://doi.org/10.1039/C9CP03041G>
5. Cooper D.R., Capobianco J.A., Seuntjens J. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 7821; <https://doi.org/10.1039/C8NR01262H>
6. Seregina E.A., Dyachenko P.P., Tikhonov G.V. // Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis / VI Europ. Conf. On Accelerators in Applied Research and Technology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. V. 161–163. P. 1022.
7. Кулин С.Ф., Розман И.М. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. № 4. С. 494.
8. Stein G., Tomkiewicz M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 582. P. 1678; <https://doi.org/10.1039/TF9716701678>
9. Шарунов Г.Л., Казаков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 254; <https://doi.org/10.1007/BF00925442>
10. Шарунов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 4. С. 22; <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29>
11. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актининов. М.: Наука, 1983. 240 с.
12. Weller A., Zachariasse K. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4984; <https://doi.org/10.1063/1.1840667>
13. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986. V. 86. № 2. P. 401; <https://doi.org/10.1021/cr00072a005>
14. Shiery R.C., Fulton J.L., Balasubramanian M., et al. // Inorganic Chemistry. 2021. V. 60. № 5. P. 3117; <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03438>
15. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 513; <https://doi.org/10.1063/1.555805>

## ON SPECIFIC QUENCHING OF Tb<sup>3+</sup> IONS RADIOLUMINESCENCE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY HYDROGEN ATOM

G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov\*, B. M. Gareev, L. R. Yakshembetova

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

\*E-mail: abdr-73@ya.ru

The influence of acceptors of the water radiolysis primary products of the H atom and  $e_{aq}^-$  on the spectra and intensity of the Tb<sup>3+</sup> ion radioluminescence and photoluminescence in aqueous solutions of TbCl<sub>3</sub> and Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> is considered. The activation effect of Tb<sup>3+</sup> radioluminescence in the presence of H acceptors was revealed, indicating the presence of a specific quenching reaction (Tb<sup>3+</sup>)\* by this radiolysis product, inhibited by its acceptors. An increase in activation was found in the joint presence of H and hydrated electron acceptors in the solution; for acceptors of the latter, a similar activation effect of Tb<sup>3+</sup> radioluminescence was established earlier.

**Keywords:** terbium(III) ions, radioluminescence, hydrogen atom, hydrated electron, quenching and activation of luminescence.

### REFERENCES

1. Kazakov V.P., Sharipov G.L. Radioluminescence of aqueous solutions. M.: Nauka, 1986. 136 p.
2. Seregina E.A., Seregin A.A., Tikhonov G.V. // High Energy Chem. 2014. V. 48. P. 440; <https://doi.org/10.7868/S0023119714060118>
3. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efrushina N.P., Beltyukova S.V. Spectrophotometric and luminescent methods for the determination of lanthanides. Kiev: Naukova Dumka, 1989. 256 p. (in Russian).
4. Kukinov A.A., Balashova T.V., Ilichev V.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 16288; <https://doi.org/10.1039/C9CP03041G>
5. Cooper D.R., Capobianco J.A., Seuntjens J. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 7821; <https://doi.org/10.1039/C8NR01262H>
6. Seregina E.A., Dyachenko P.P., Tikhonov G.V. // Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis / VI Europ. Conf. On Accelerators in Applied Research and Technology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. P. 161–163.
7. Kilin S.F., Rozman I.M. // Optika i spektroskopiya. 1963. V. 15. № 4. P. 494 (in Russian).
8. Stein G., Tomkiewicz M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 1678; <https://doi.org/10.1039/TF9716701678>
9. Sharipov G.L., Kazakov V.P. // Russ. Chem. Bull. 1979. V. 28. P. 239; <https://doi.org/10.1007/BF00925442>
10. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. // Izvestia Ufimskogo Nauchnogo Tsentra RAN. 2021. № 4. P. 22 (in Russian); <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29>
11. Pikayev A.K., Shilov V.P., Spitsyn V.I. Radiolysis of aqueous solutions of lanthanides and actinides. M.: Nauka, 1983. 240 p. (in Russian).
12. Weller A., Zachariasse K. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4984; <https://doi.org/10.1063/1.1840667>
13. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 401; <https://doi.org/10.1021/cr00072a005>
14. Shiery R.C., Fulton J.L., Balasubramanian M. et al. // Inorganic Chem. 2021. V. 60. P. 3117; <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03438>
15. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513; <https://doi.org/10.1063/1.555805>

УДК 54.057

## ПРЯМОЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2024 г. Л. А. Мочалов<sup>1</sup>, М. А. Кудряшов<sup>1</sup>, М. А. Вшивцев<sup>1,\*</sup>,  
Ю. П. Кудряшова<sup>1</sup>, И. О. Прохоров<sup>1</sup>, А. В. Князев<sup>1</sup>, А. В. Алмаев<sup>2</sup>,  
Н. Н. Яковлев<sup>2</sup>, Е. В. Черников<sup>2</sup>, Н. Н. Ерзакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>ООО “Фокон”, г. Калуга

\*E-mail: mvshivtcev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

Впервые наноструктурированные тонкие пленки системы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) на подложках из с-сапфира. Металлический высокочистый галлий, а также высокочистые газообразные азот и кислород использовали в качестве источников макрокомпонентов. Низкотемпературная неравновесная плазма индуктивно-связанного ВЧ (40.68 МГц) разряда при пониженном давлении (0.01 Торр) являлась инициатором химических превращений между исходными веществами. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь кислорода и азота. Плазмохимический процесс был изучен с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС). Полученные тонкие пленки системы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaN с содержанием фазы GaN от 2 до 7% были охарактеризованы различными аналитическими методами.

*Ключевые слова:* тонкие пленки, газовые сенсоры, оксид галлия

DOI: 10.31857/S0023119324030055 EDN: UUOVPB

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря достижениям в области получения полупроводниковых материалов широкое развитие получили газовые сенсоры резистивного и диодного типов на основе оксида галлия [1, 2]. По сравнению с другими металлооксидными полупроводниками (SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> и ZnO) использование  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве чувствительного материала позволяет создавать газовые сенсоры, которые обладают стабильными характеристиками при высоких рабочих температурах и низких концентрациях кислорода и слабо подвержены влиянию окружающей среды [1, 3–5]. Эти преимущества являются определяющими при разработке высокотемпературных газовых сенсоров [6, 7]. Принято считать газовые сенсоры высокотемпературными, если их рабочие температуры выше 600°C.

Газочувствительные свойства  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, особенно легированного различными примесями, исследованы значительно слабее других металлооксидных полупроводников. Первые упоминания об резистивных сенсорах на основе этого материала появились на рубеже 80–90 гг. прошлого столетия, в которых

пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом магнетронного распыления [4, 8]. Позже оксид галлия стали получать с использованием метода Чохральского [9], термического испарения [10], спрей-пиролиза [11] и золь-гель метода [12].

Необходимость оптимизации электропроводящих, оптических или газочувствительных свойств  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> требует развития новых методов получения этого материала с возможностью точного задания толщины, стехиометрии и концентрации допирующего агента. С этой точки зрения наиболее привлекательным и перспективным считается плазмохимический метод получения пленок полупроводников (PECVD) [13, 14], который позволяет получать материалы различного фазового состава в условиях гетероэпитаксиального роста, а также легировать тонкие пленки непосредственно в процессе осаждения без потери вакуума. Для  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одной из легирующих примесей может являться азот, который способен замещать кислородные вакансии в исходном оксиде галлия. В современной литературе пока опубликовано немного сообщений о легировании тонких пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> азотом. Например, авторам

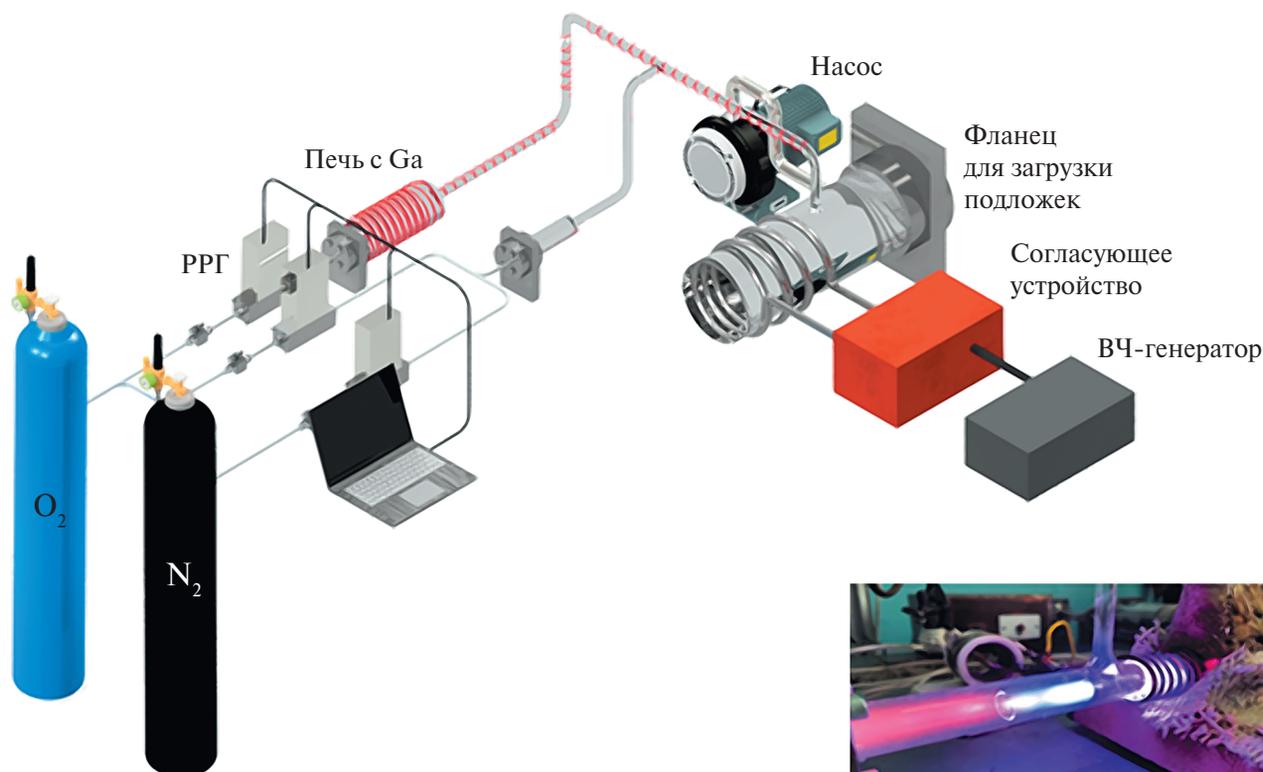


Рис. 1. Схематическое изображение плазмохимической установки синтеза тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$ .

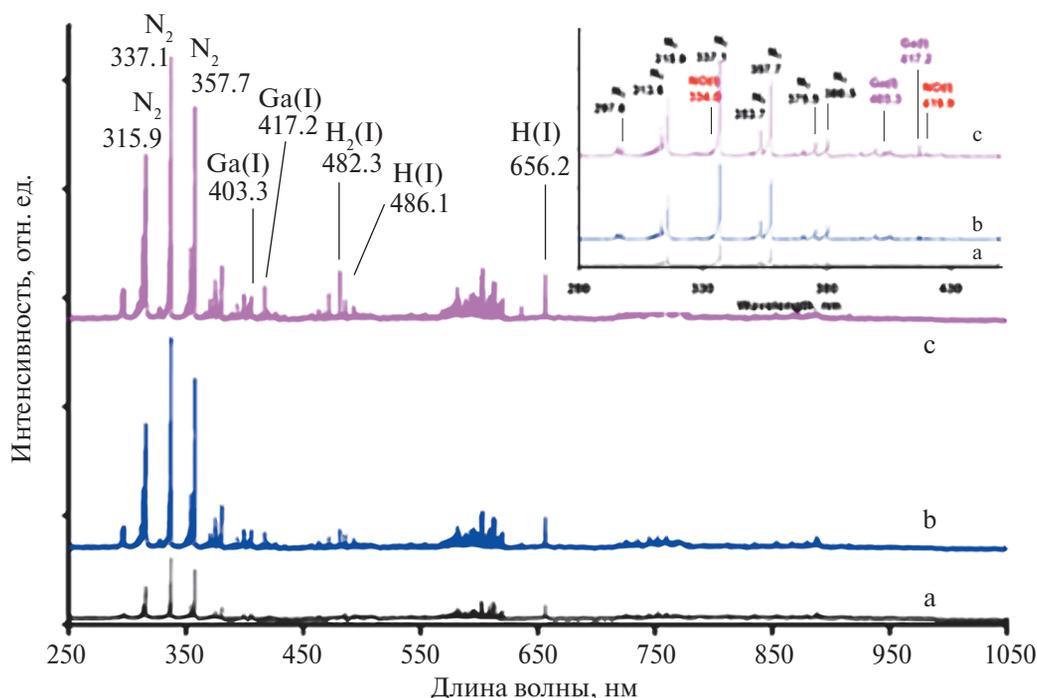
работы [15] удалось достичь эффекта внедрения атомов азота в структуру  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  за счет длительного отжига в атмосфере  $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ . Установлено, что инкорпорированный азот улучшает качество кристаллической структуры пленок. В работе [16] тонкие пленки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  были допированы азотом методом ионной имплантации. Методом CVD, используя аммиак в качестве источника легирующей примеси, были получены наноструктуры оксида галлия, легированные азотом [17], морфология которых сильно зависела от степени легирования. Также пленки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированные азотом, могут быть выращены методом ВЧ-магнетронного распыления с использованием либо азота [18], либо аммиака [19]. В работе [20] приводится пример аммонолиза смеси порошков оксида галлия различных фаз аммиаком. Вышеупомянутые способы допирования материалов и структур на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  обладают существенными недостатками, а именно: многостадийность и длительность процессов, низкая производительность, необходимость контролирования профиля легирования и т.д.

Целью данной работы является прямой одностадийный плазмохимический синтез наноструктурированных тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных азотом, изучение влияния содержания азота на структуру пленок системы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение установки синтеза тонких пленок системы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$  приведено на рис. 1. Детальное описание установки также приводится нами в работах [21, 22].

Пары высокочистого галлия 5 N в элементарном виде доставлялись потоком газа-носителя (высокоочищенный водород (99.9999 об. %) по нагреваемой кварцевой линии в крестообразное устройство смешения из высокочистого кварца, снабженное внешним нагревателем. Газообразный высокочистый  $\text{N}_2$  (99.999 об. %) в смеси с кислородом (99.999 об. %) подавался непосредственно в плазмообразующую смесь. Иницирование реакции взаимодействия элементов происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до  $350^\circ\text{C}$  подложку, выполненную из высокочистого ориентированного полированного сапфира. Таким образом были синтезированы тонкие пленки системы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$  с содержанием фазы GaN от 2 до 7%. Исследования неравновесной плазмы осуществляли методом ОЭС при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Морфологическое состояние поверхности пленок изучали



**Рис. 2.** Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> при различном содержании азота: а – 1%; б – 3%; с – 7%. Во вставке представлен участок спектра в диапазоне 280–1100 нм.

методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в контактном режиме с применением кремниевых кантилеверов с высоким аспектным отношением Etalon Premium PHA\_NC (TipsNano, Эстония) с коэффициентом жесткости 3.5 Н/м и типичным радиусом острия не более 5 нм (гарантированно – не более 8 нм). Исследования методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеновским микроанализом были выполнены на установке СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой X-MaxN 20 (Oxford Instruments). Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием системы конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR (WiTec, Германия). Твердотельный лазер с рабочей длиной волны 488 нм фокусировался на поверхность образца объективом ×100 (ЧА = 0,75). Рассеянный свет собирался тем же объективом в геометрии обратного рассеяния.

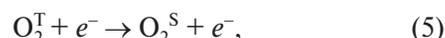
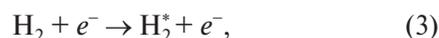
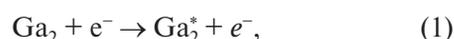
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса*

Для определения возбужденных частиц в плазме, а также предположения возможного механизма плазмохимического процесса была выполнена оптическая эмиссионная диагностика. Эмиссионные спектры плазмы смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> при различ-

ном содержании азота: а – 1%; б – 3%; в – 7% представлены на рис. 2. Во вставке представлен участок спектра в диапазоне 280–1100 нм.

В диапазоне 450–900 нм наблюдаются молекулярные и атомарные линии возбужденных частиц водорода и кислорода. Достаточно интенсивные эмиссионные линии атомов галлия Ga(I) наблюдаются при 403.30, 417.20 нм. Ранее было показано [23–25], что в условиях плазменного разряда протекают следующие элементарные реакции (1)–(9):



При добавлении азота к смеси Ga-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> в спектре плазмы наблюдаются эмиссионные линии N<sub>2</sub> (296.71, 313.62, 315.90, 337.11, 353.74, 357.71 и 380.51 нм). Возбуждение молекулы азота электронным ударом протекает по реакции:

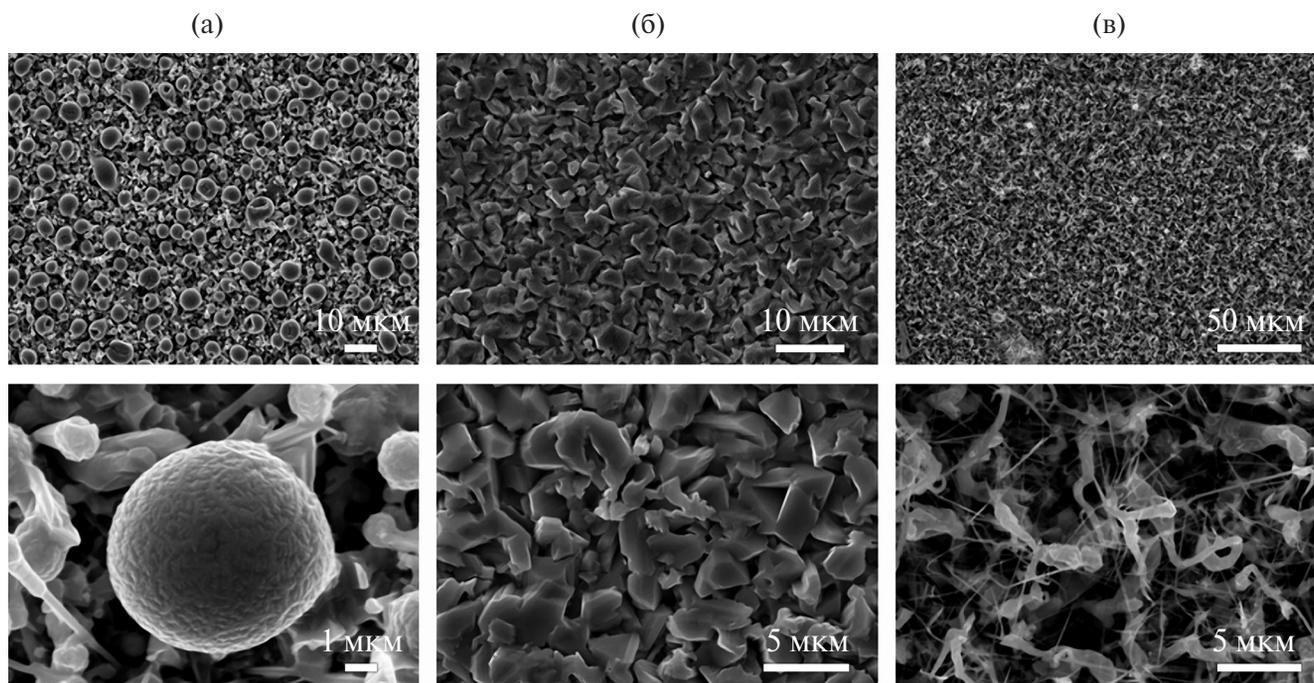
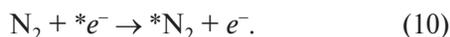


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов оксида галлия, легированных нитридом галлия. Верхний ряд шкала – 1 мкм, нижний ряд шкала – 100 нм.



Кроме того, в спектре присутствуют слабые линии при 334.01 и 419.93 нм, отнесенные к возбужденным молекулам NO, и очень слабые – линии при 388.43 и 391.44 нм (переходы  $\text{N}_2(\text{B}^2\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^2\Sigma_g^+)$ ), характерные для катионов  $\text{N}_2^+$ . Поскольку в спектре плазмы отсутствуют характерные интенсивные линии при 745.82 и 869.01 нм, можно заключить, что в наших условиях не происходит диссоциации азота на атомы. Образование окиси азота является результатом протекания следующих реакций (11), (12):



Высоко реакционноспособные радикалы атомов азота могут взаимодействовать с другими компонентами плазмообразующей смеси с образованием, в том числе фазы нитрида галлия (13):



Таким образом, образование оксида галлия в смеси ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ) возможно как минимум по двум механизмам – непосредственным окислением кислородом, а также оксидом азота. На подложках из с-сапфира были получены образцы тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных азотом, при этом содержание GaN варьировалось от 0 до 7 ат. %.

#### Сканирующая электронная микроскопия

Морфология поверхности образцов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученные СЭМ-изображения приведены на рис. 3. Можно отметить, что размер и форма структурных фрагментов существенно различны. Поверхность образца с минимальным содержанием GaN 2% (рис. 3а) образована мелкими кристаллами с размерами от нескольких сотен нанометров до 1 мкм и сферическими частицами с размерами в несколько микрон. Увеличение содержания нитрида галлия до 5% (рис. 3б) приводит к существенному изменению морфологии поверхности, структура которой сформирована главным образом из поликристаллических “чешуек” со средним размером 1–3 мкм. Дальнейшее увеличение содержания нитрида галлия до 7% (рис. 3с) приводит к образованию нитевидных нанокристаллических структур толщиной несколько десятков нанометров в окружении поликристаллических фрагментов с размерами от одного до нескольких микрон.

#### Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Образцы полученных материалов были изучены методом АСМ, данные представлены на рис. 4.

Ввиду высокой шероховатости поверхности удалось получить изображение только одного образца состава ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 - 95\% - \text{GaN} - 5\%$ ), при этом  $R_a$  —

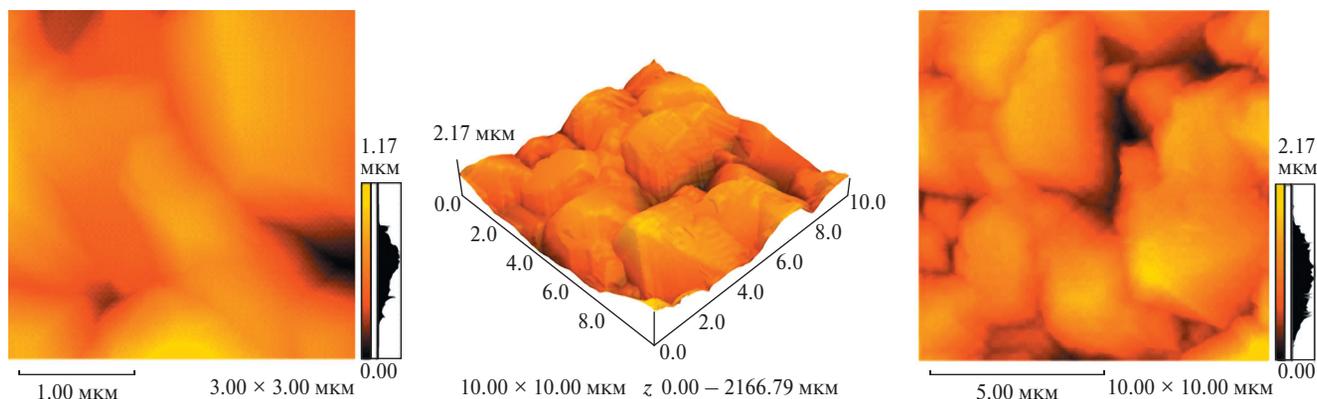


Рис. 4. АСМ-изображение поликристаллического образца оксида галлия, легированного нитридом галлия ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-95\% - GaN-5\%$ ).

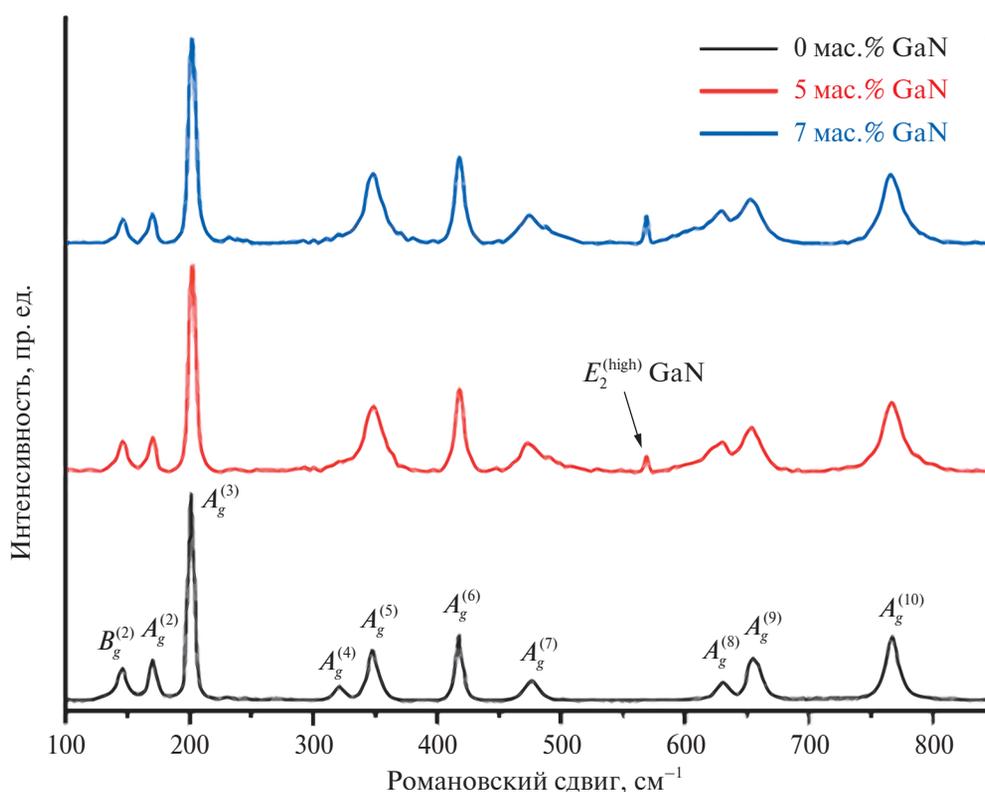


Рис. 5. Спектры КРС пленок оксида галлия, допированных GaN с разной концентрацией легирования.

средняя арифметическая шероховатость поверхности составила 144.34 нм,  $R_q$  — средняя квадратичная шероховатость 179.70 нм и  $R_z$  — шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин) — 576.57 нм. Таким образом данные, полученные методом АСМ, еще раз косвенно подтверждают, что осажденные пленки имеют поликристаллическую структуру с высокой шероховатостью.

### РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Спектры комбинационного рассеяния света пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , легированных нитридом галлия, показаны на рис. 5. Комбинационно-активные моды у  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  следующие: моды растяжения и изгиба тетраэдра  $\text{GaO}_4$  на высоких частотах ( $770\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ), моды деформации октаэдра  $\text{GaO}_6$  на средних частотах ( $480\text{--}310\text{ см}^{-1}$ ) и колебательные и трансляционные моды цепочек тетраэдров и октаэдров на низких частотах ( $200\text{ см}^{-1}$  и менее) [26].

Из рис. 5 видно, что пики комбинационного рассеяния от оксида галлия почти не изменяются после введения азота в плазмообразующую смесь за исключением моды  $A_g^{(4)}$ . Однако на спектрах КРС для пленок, легированных нитридом галлия, отчетливо наблюдается полоса вблизи  $569\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к высокочастотной фононной моде  $E_2^{(\text{high})}$  от GaN [27]. Таким образом, появление фазы GaN практически не оказывает влияния на кристаллическую решетку  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

### ВЫВОДЫ

Методом плазмохимического осаждения из газовой фазы получены наноструктурированные тонкие пленки системы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GaN}$  с содержанием фазы GaN от 2 до 7%. Материалы охарактеризованы методами СЭМ, АСМ и КРС. Показано, что морфология поверхности существенно меняется при увеличении содержания фазы GaN – от сферических частиц с размерами в несколько микрон (2% GaN) до нитевидных нанокристаллических структур толщиной несколько десятков нанометров в окружении поликристаллических фрагментов с размерами от одного до нескольких микрон (7% GaN). Согласно рамановским спектрам появление фазы GaN не оказывает существенного влияния на кристаллическую решетку  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Показано, что пленки представляют интерес для разработки на их основе сенсоров различных газов.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-13-00053 “Разработка научных основ технологии получения хеморезистивных материалов для электронного носа на основе сложных наноструктурированных оксидных матриц”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afzal A. // J. Materiomics. 2019. V. 5. № 4. P. 542.
2. Jang S., Jung S., Kim J. et al. // ECS J Solid State Sci Technol. 2018. V. 7. № 7. P. 3180.
3. Hoefler U., Frank J., Fleischer M. // Sens. Actuators B Chem. 2001. V. 78. № 1. P. 6.
4. Lampe U., M. Fleischer M., Meixner H. // Sens. Actuators B Chem. 1994. V. 17. P. 187.
5. Fleischer M., Hanrieder W., Meixner H. // Thin Solid Films. 1990. V. 190. P. 93.
6. Liu Y., Parisi J., Sun X., Lei Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2 P.9919.
7. Ghosh A., Zhang C., Shi S.Q., Zhang H. // Clean – Soil, Air, Water. 2019. V. 47. P. 1800491.
8. Fleischer M., Giber J., Meixner H. // Appl. Phys. 1992. V. 54. P. 560.
9. Bartic M. // Phys Status Solidi. 2016. V. 213. P. 457.
10. Liu Z., Yamazaki T., Shen Y. et al. // Sens Actuators B Chem. 2008. V. 129. P. 666.
11. Pandeeswari R., Jeyaprakash B.G. // Sens Actuators B Chem. 2014. V. 195. P. 206.
12. Li Y., Trinchì A., Włodarski W. et al. // Sens Actuators B Chem. 2003. V. 93. P. 431.
13. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 073002.
14. Mochalov L.A., Logunov A.A., Prokhorov I.O. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 1967. P. 012036.
15. Zhang H., Deng J.X., Kong L. et al. // Micro & Nano Lett. 2019. V. 14. P. 62.
16. Suzhen L., Linpeng D. Xiaofan M. J. // J. Alloys Compd. 2020. V. 812. P. 1520262.
17. Liu L.L., Li M.K., Yu D.Q. // Appl. Phys. A. 2010. V. 98. P. 831.
18. Sun R., Zhang H.-Y., Wang G.-G. et al. // Superlattices Microstruct. 2014. V. 65. P. 146.
19. Zhang Y., Yan J., Li Q. et al. // Physica B. V. 406. P. 3079.
20. Roehrens D. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 532.
21. Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 1967. P. 012037.
22. Mochalov L., Logunov A., Gogova D. et al. // Opt Quantum Electron. 2020. V. 52. P. 510.
23. Bagolini A., Gaiardo A., Crivellari M. et al. // Sens Actuator B Chem. 2019. V. 292. P. 225.
24. Mochalov L., Logunov A., Vorotyntsev V. // Sep. Purif. Technol. 2021 V. 258. P. 118001.
25. Mochalov L., Logunov A., Kitnis A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P.116446.
26. Logunov A., Mochalov L., Gogova D., Vorotyntsev V. // International Conference on Transparent Optical Networks. 2019. P. 8840331.
27. Yanyan Z., Ray L. Frost. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. P. 1494.

## DIRECT ONE-STAGE PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED THIN FILMS OF THE SYSTEM $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -GAN OF DIFFERENT COMPOSITION

L. A. Mochalov<sup>a</sup>, M. A. Kudryashova<sup>a</sup>, M. A. Vshivtsev<sup>a,\*</sup>,  
Yu. P. Kudryashov<sup>a</sup>, I. O. Prokhorov<sup>a</sup>, A.V. Knyazev<sup>a</sup>, A.V. Almaev<sup>b</sup>,  
N. N. Yakovlev<sup>b</sup>, E. V. Chernikov<sup>b</sup>, N. N. Erzakova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Lobachevsky Nizhny Novgorod State University

<sup>b</sup>Focon LLC, Kaluga

\*E-mail: mvshivtcev@mail.ru

For the first time, nanostructured thin films of the  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -GaN system were obtained by plasma chemical deposition from the gas phase (PECVD) on c-sapphire substrates. High-purity metallic gallium, as well as high-purity gaseous nitrogen and oxygen were used as sources of macro components. The low-temperature nonequilibrium plasma of an inductively coupled HF (40.68 MHz) discharge at a reduced pressure (0.01 Torr) was the initiator of chemical transformations between the starting substances. A mixture of oxygen and nitrogen was used as a plasma-forming gas. The plasma chemical process was studied using the optical emission spectroscopy (OES) method. The obtained thin films of the  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -GaN system with a GaN phase content of 2 to 7% were characterized by various analytical methods.

*Keywords:* thin films, gas sensors, gallium oxide

### REFERENCES

1. Afzal A. // J. Materiomics. 2019. V. 5. № 4. P. 542.
2. Jang S., Jung S., Kim J. et al. // ECS J Solid State Sci Technol. 2018. V. 7. № 7. P. 3180.
3. Hoefer U., Frank J., Fleischer M. // Sens. Actuators B Chem. 2001. V. 78. № 1. P. 6.
4. Lampe U., M. Fleischer M., Meixner H. // Sens. Actuators B Chem. 1994. V. 17. P. 187.
5. Fleischer M., Hanrieder W., Meixner H. // Thin Solid Films. 1990. V. 190. P. 93.
6. Liu Y., Parisi J., Sun X., Lei Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2 P.9919.
7. Ghosh A., Zhang C., Shi S.Q., Zhang H. // Clean – Soil, Air, Water. 2019. V. 47. P. 1800491.
8. Fleischer M., Giber J., Meixner H. // Appl. Phys. 1992. V. 54. P. 560.
9. Bartic M. // Phys Status Solidi. 2016. V. 213. P. 457.
10. Liu Z., Yamazaki T., Shen Y. et al. // Sens Actuators B Chem. 2008. V. 129. P. 666.
11. Pandeewari R., Jeyaprakash B.G. // Sens Actuators B Chem. 2014. V. 195. P. 206.
12. Li Y., Trinchì A., Wlodarski W. et al. // Sens Actuators B Chem. 2003. V. 93. P. 431.
13. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 073002.
14. Mochalov L.A., Logunov A.A., Prokhorov I.O. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 1967. P. 012036.
15. Zhang H., Deng J.X., Kong L. et al. // Micro & Nano Lett. 2019. V. 14. P. 62.
16. Suzhen L., Linpeng D. Xiaofan M. J. // J. Alloys Compd. 2020. V. 812. P. 1520262.
17. Liu L.L., Li M.K., Yu D.Q. // Appl. Phys. A. 2010. V. 98. P. 831.
18. Sun R., Zhang H.-Y., Wang G.-G. et al. // Superlattices Microstruct. 2014. V. 65. P. 146.
19. Zhang Y., Yan J., Li Q. et al. // Physica B. V. 406. P. 3079.
20. Roehrens D. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 532.
21. Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 1967. P. 012037.
22. Mochalov L., Logunov A., Gogova D. et al. // Opt Quantum Electron. 2020. V. 52. P. 510.
23. Bagolini A., Gaiardo A., Crivellari M. et al. // Sens Actuator B Chem. 2019. V. 292. P. 225.
24. Mochalov L., Logunov A., Vorotyntsev V. // Sep. Purif. Technol. 2021 V. 258. P. 118001.
25. Mochalov L., Logunov A., Kitnis A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P.116446.
26. Logunov A., Mochalov L., Gogova D., Vorotyntsev V. // International Conference on Transparent Optical Networks. 2019. P. 8840331.
27. Yanyan Z., Ray L. Frost. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. P. 1494.

УДК 544.653.3

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАЛОСЛОЙНЫХ ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ЧЕРНОГО ФОСФОРА

© 2024 г. В. К. Кочергин<sup>1, \*</sup>, Р. А. Манжос<sup>1</sup>, Н. С. Комарова<sup>1</sup>, А. С. Коткин<sup>1</sup>,  
А. Г. Кривенко<sup>1</sup>, И. Н. Крушинская<sup>2</sup>, А. А. Пельменёв<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

\*E-mail: kochergin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Проведено сравнительное исследование спектров излучения катодной электролизной плазмы при плазмоэлектрохимическом расщеплении черного фосфора и графита в максимально идентичных экспериментальных условиях. Установлена существенно меньшая концентрация активных интермедиатов (ОН-радикалов и атомов О) в электролизной плазме при расщеплении черного фосфора по сравнению с графитовым электродом. Предполагается, что этот эффект обусловлен значительно большей скоростью взаимодействия указанных интермедиатов с синтезированными фосфореновыми структурами, чем с графеноподобными частицами. Подтверждением этого служит обнаруженное гораздо большее содержание кислорода в продуктах расщепления черного фосфора, чем в синтезированных углеродных наночастицах.

**Ключевые слова:** электролизная плазма, черный фосфор, малослойные графеновые структуры, электрохимическое расщепление графита, электрохимическое расщепление черного фосфора

**DOI:** 10.31857/S0023119324030069 **EDN:** UUGJUA

### ВВЕДЕНИЕ

По сравнению с другими аллотропами фосфора слоистый черный фосфор (ЧФ) является наиболее термодинамически стабильным и обладает относительно высокой проводимостью. На сегодняшний день в литературе описано большое количество способов расщепления ЧФ на монослойные “гофрированные” листы, называемые по аналогии с графеном фосфореном, состоящие из двухслойных шестичленных колец, которые за счет  $sp^3$ -гибридизации в вертикальной проекции выглядят как соевые графеноподобные структуры [1–3]. При этом, по мнению многих исследователей, наиболее простым и эффективным способом синтеза фосфорена является электрохимическое расщепление ЧФ [4]. Уникальная особенность этого аллотропа фосфора заключается в наличии у атомов фосфора по одной неподделенной паре электронов, которая может служить активным центром для химических и электрохимических реакций. В настоящее время общепринято, что фосфорен имеет большие перспективы при использовании в электрокатализе органических и неорганических соединений и

в этом направлении ведутся работы во многих лабораториях мира (см., например, обзоры [5–7]). Однако в реальной практике исследователи, как правило, имеют дело с малослойными фосфореновыми структурами (МФС) – частицами толщиной от 3–5 до нескольких десятков слоев. В представленной работе были исследованы особенности синтеза МФС в сравнении с синтезом малослойных графеновых структур (МГС) при воздействии электролизной плазмы на электроды из ЧФ и графита соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЧФ получали из красного фосфора сольвотермальным методом по методике, близкой к описанной в [8]. Для этого 1–2 г порошка, очищенного от оксидов красного фосфора, диспергировали в этилендиамина и деаэрированную суспензию помещали в тefлоновый автоклав и выдерживали при 190°C в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный порошок ЧФ тщательно промывали водой и спиртом. Расщепление ЧФ под действием электролизной плазмы

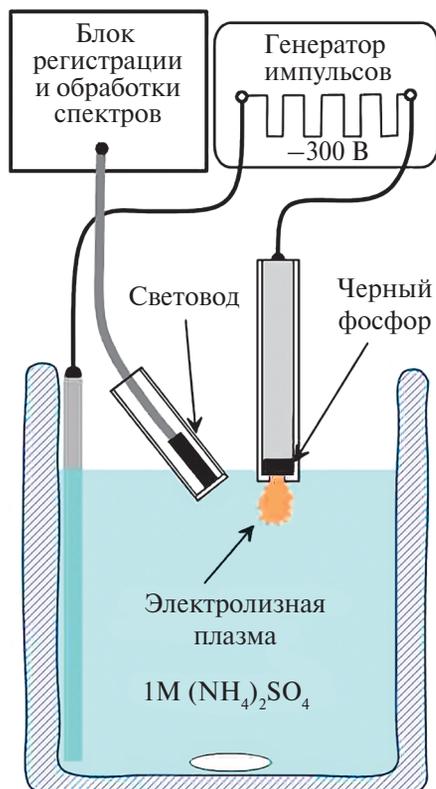


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза МФС.

проводили в тефлоновом реакторе, который представлял собой полый цилиндр с отверстием в торцевой стенке для проникновения электролита (рис. 1). В реактор помещали ~ 50 мг порошка черного фосфора и прижимали ко дну реактора плотно прилегающим к внутренним стенкам цилиндра графитовым стержнем, служащим подводящим электродом. Процесс проводили в водном растворе 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в режиме катодной плазмы при подаче на электрод импульсов напряжением – 300 В с высокой скоростью их нарастания (~500 нс). Расщепление графита на МГС производилось в тех же экспериментальных условиях с заменой тефлонового реактора на графитовый электрод. Излучение из разрядной области без какой-либо системы сбора напрямую попадало в оптоволоконный световод, помещенный в электролит в защитном стакане с торцом из кварцевого стекла. Запись спектров люминесценции осуществлялась спектрометром AvaSpec-ULS2048XL-USB2 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала, работающим в накопительном режиме. Спектральное разрешение составляло 2.4 нм. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Подробное описание экспериментальной установки приведено в [9, 10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены два обзорных спектра свечения катодной плазмы с графитовыми и фосфорными электродами в водном растворе электролита 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , полученные с одинаковым временем выдержки 200 мс. При расшифровке спектров использовались справочные данные из [11–14].

Самые интенсивные линии в спектре плазмы для электрода из черного фосфора – это две группы полос монооксида фосфора: PO  $\beta$ -bands ( $\text{B}^2\text{S}^+ \rightarrow \text{X}^2\text{P}$ ) ( $\Delta v = 0, -1, -2$ ) (с максимумом около 325 нм) и PO  $\gamma$ -bands ( $\text{A}^2\text{S}^+ \rightarrow \text{X}^2\text{P}$ ) ( $\Delta v = +2, +1, 0, -1, -2$ ) (с максимумом около 246 нм) [13, 14] и неразрешенные дублеты атомарных линий нейтрального фосфора P (253 и 255 нм) и (213 и 215 нм). На врезке рис. 2 представлена область спектра в ближнем инфракрасном диапазоне, где можно выделить пять слабых линий нейтрального фосфора. Кроме этого, из рисунка видно, что спектры содержат и линии, и полосы, соответствующие интермедиатам электролизной плазмы: полоса радикала  $\cdot\text{OH}$  (309), атомарные линии кислорода O (777 и 844 нм), линии водорода  $\text{H}_\alpha$  (656 нм) и  $\text{H}_\beta$  (486 нм).

В отличие от спектра ЧФ, в спектре излучения плазмы при расщеплении графитового электрода наиболее интенсивными являются линии и полосы, характерные для электролизной плазмы в водных растворах – ультрафиолетовая полоса радикала  $\cdot\text{OH}$  ( $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$ ,  $\Delta v = 0$ ) при 309 нм и ( $\Delta v = -1$ ) при 283 нм, атомарные линии водорода  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$  и кислорода O (777 и 844 нм) (рис. 2, кривая 2). Отметим, что аналогичные линии присутствуют и в спектре плазмоэлектрохимического расщепления ЧФ, однако их интенсивность существенно ниже. Кроме этого, идентифицированы линии атомов C (247 и 909 нм) и эмиссии фиолетовой системы цианогена (CN violet,  $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\Delta v = 0, -1, +1$ ), имидогена NH (336 нм) ( $\text{A}^3\Pi_i \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-$ ,  $\Delta v = 0$ ). Свойственные углеродсодержащим объектам полосы Свана молекул углерода ( $\text{C}_2$  Swan,  $\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$ ,  $\Delta v = 0, -1, +1, +2$ ) в области 450–610 нм имеют небольшую интенсивность. Присутствующую на обоих спектрах линию при 588 нм вероятнее всего можно отнести к излучению ионизированных атомов Na, содержащихся в следовых количествах в растворах электролита.

Как известно, электролизная плазма создается в парогазовой оболочке вблизи поверхности электрода, образующейся в объеме жидкости в результате испарения воды в окрестности электрода из-за его нагрева электрическим импульсом [15]. Этим

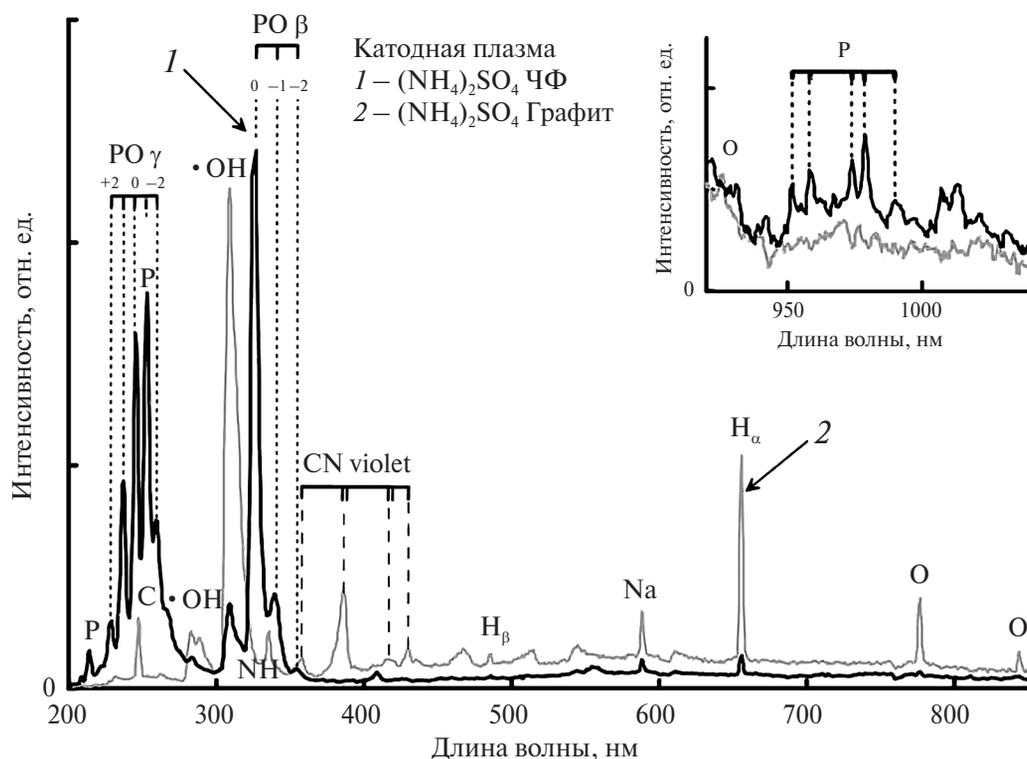


Рис. 2. Обзорные спектры катодной электролизной плазмы, зарегистрированные при расщеплении ЧФ – 1 (линия черного цвета) и графита – 2 (линия серого цвета). На врезке ИК-часть спектра в увеличенном масштабе.

нагревом можно объяснить и наблюдаемый широкополосный континуум на спектрах.

Относительно низкое разрешение полученных экспериментальных спектров усложняет диагностику плазмы. Кроме этого, близость к УФ-границе рабочего диапазона спектрометра наиболее чувствительной линии атома P (213 нм) и затенение второй атомной линии P (253 нм) PO  $\gamma$ -bands ( $\Delta v = -1$ ) вносят заметные искажения в соотношение интенсивностей, которое используется для расчета температуры [13]. Ввиду этого оценка температуры производилась для обоих электродов по отношению интенсивностей двух спектральных линий  $\text{H}_\alpha$  и  $\text{H}_\beta$ , принадлежащих одному и тому же атому. При этом предполагается, что используемая в данной работе экспериментальная конфигурация обеспечивает выполнение необходимых для этого метода условий: оптически тонкая плазма в локальном термодинамическом равновесии без самопоглощения [13]. Интенсивности линий были скорректированы с учетом спектральной чувствительности прибора. Значения используемых в расчетах величин для излучательных переходов взяты из онлайн-базы NIST [11]. Для фосфорного электрода температура составила  $\sim 4020 \pm 600$  К, а для графитового –  $\sim 3580 \pm 500$  К, что близко к результатам для высокочастотного разряда в работе [16], несмотря на

небольшую точность нахождения температуры всего по двум неинтенсивным линиям. Метод относительных интенсивностей позволяет определить температуру возбуждения, а следовательно, и электронную температуру, которую принимают за температуру газа плазмы. Важно отметить, что эти оценки температуры электролизной плазмы достаточно близки для обоих электродов. Как было сказано выше, в представленной работе синтез МГС и МФС проводился в максимально близких экспериментальных условиях – величины налагаемых на электроды импульсов напряжения, состав электролита, геометрические параметры электрохимической ячейки и системы наблюдения были полностью идентичны. По этой причине можно предположить, что существенно более низкая интенсивность линий OH-радикалов, атомов кислорода и водорода, наблюдаемых в электролизной плазме при расщеплении ЧФ по сравнению с графитом при близких значениях температуры, обусловлена в первую очередь значительно большей скоростью взаимодействия этих интермедиатов с МФС, чем с МГС. Такой вывод не представляется удивительным, так как общепринято, что наличие неподеленной пары электронов на поверхности фосфоренных структур приводит к их высокой реакционной способности, в отличие от графеноподобных частиц, базальная

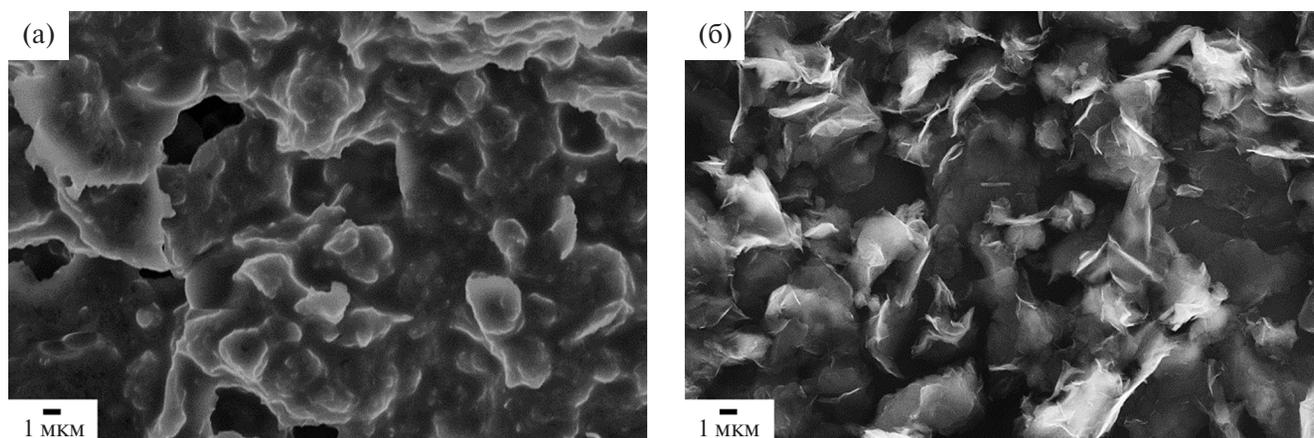


Рис. 3. СЭМ-изображения фосфореновых (а) и графеновых (б) структур.

плоскость которых характеризуется относительно высокой химической стабильностью [4, 17]. Определенным доводом в пользу этого предположения служат результаты EDX-анализа содержания кислорода в синтезированных фосфореновых и графеновых структурах (23.9 и 2.7 ат. % соответственно), СЭМ-изображения которых приведены на рис. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В идентичных экспериментальных условиях проведено катодное плазмоэлектрохимическое расщепление электродов из черного фосфора и графита, а также получены и исследованы спектры излучения электролизной плазмы. Выявлено, что при расщеплении черного фосфора в электролизной плазме наблюдается заметно меньшая концентрация ОН-радикалов и атомов О по сравнению с результатами, полученными при расщеплении графитового электрода. Это объясняется существенно большей скоростью взаимодействия активных интермедиатов с фосфореновыми структурами в сравнении с графеноподобными частицами.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00774) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Измерения спектров излучения электролизной плазмы выполнены по программе фундаментальных исследований № 122040500073-4 и по теме госзадания № FFSG-2024-006.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiouitchi G., El Manjli F., Mounkachi O. et al.* // *Jordan J. Phys.* 2020. V. 13. P. 149.
2. *Zhang Y., Jiang Q., Lang P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 850. P. 156580.
3. *Goswami A., Gawande M.B.* // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2019. V. 13. P. 296.
4. *Shu C., Zhou J., Jia Z. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022, V. 28. P. e202200857.
5. *Srivastava R., Nouseen S., Chattopadhyay J. et al.* // *Energy Technol.* 2021. V. 9. P. 2000741.
6. *Valappi M.O., Alwarappan S., Pillai V.K.* // *Nanoscale.* 2022. V. 14. P. 1037.
7. *Xue X-X., Shen S., Jiang X. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. P. 3440.
8. *Wang Y., He M., Ma S., Yang C. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 2708.
9. *Kochergin V.K., Manzhos R.A., Komarova N.S. et al.* // *High Energ. Chem.* 2022. V. 56. P. 487.
10. *Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al.* // *High Energ. Chem.* 2019. V. 53. P. 254.
11. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team.* NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>
12. *Hubner K.P., Herzberg G.* *Molecular Spectra and Molecular Structure, V. IV: Constants of Diatomic Molecules.* New York: Van Northland, 1979. parts 1, 2.
13. *Очкин В.Н.* *Спектроскопия низкотемпературной плазмы.* М.: Физматлит, 2006.
14. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Сафьянов А.Д.* // *Оптика атмосферы и океана.* 2022. Т. 35. № 8. С. 613.
15. *Belkin P.N., Kusmanov S.A.* // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021. V. 57. №. 1. P. 19.
16. *Dittrich K., Fuchs H.* // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 39.
17. *Ambrosi A., Bonanni A., Pumera M.* // *Nanoscale.* 2011. V. 3. № 5. P. 2256.

## FEATURES OF THE SYNTHESIS OF FEW-LAYER PHOSPHORENE STRUCTURES DURING PLASMA ELECTROCHEMICAL CLEAVAGE OF BLACK PHOSPHORUS

**V. K. Kochergin<sup>a,\*</sup>, R. A. Manzhos<sup>a</sup>, N. S. Komarov<sup>a</sup>, A. S. Kotkin<sup>a</sup>,  
A. G. Krivenko<sup>a</sup>, I. N. Krushinskaya<sup>b</sup>, A. A. Pelmenev<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

<sup>b</sup>*Branch of N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

\*E-mail: [kochergin@icp.ac.ru](mailto:kochergin@icp.ac.ru)

A comparative study of the emission spectra of cathode electrolysis plasma during plasma electrochemical cleavage of black phosphorus and graphite under maximally identical experimental conditions has been carried out. A significantly lower concentration of active intermediates (OH radicals and O atoms) in the electrolysis plasma during the cleavage of black phosphorus was found compared with a graphite electrode. It is assumed that this effect is due to a significantly higher rate of interaction of these intermediates with synthesized phosphorene structures than with graphene-like particles. This is confirmed by the detection of a much higher oxygen content in the products of black phosphorus cleavage than in synthesized carbon nanoparticles.

**Keywords:** electrolytic plasma, black phosphorus, few-layer graphene structures, electrochemical cleavage of graphite, electrochemical cleavage of black phosphorus

### REFERENCES

1. *Tiouitchi G., El Manjli F., Mounkachi O. et al. // Jordan J. Phys. 2020. V. 13. P. 149.*
2. *Zhang Y., Jiang Q., Lang P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156580.*
3. *Goswami A., Gawande M.B. // Front. Chem. Sci. Eng. 2019. V. 13. P. 296.*
4. *Shu C., Zhou J., Jia Z. et al. // Chem. Eur. J. 2022, V. 28. P. e202200857.*
5. *Srivastava R., Nouseen S., Chattopadhyay J. et al. // Energy Technol. 2021. V. 9. P. 2000741.*
6. *Valappi M.O., Alwarappan S., Pillai V.K. // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 1037.*
7. *Xue X-X., Shen S., Jiang X. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 3440.*
8. *Wang Y., He M., Ma S., Yang C. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 2708.*
9. *Kochergin V.K., Manzhos R.A., Komarova N.S. et al. // High Energ. Chem. 2022. V. 56. P. 487.*
10. *Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al. // High Energ. Chem. 2019. V. 53. P. 254.*
11. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>*
12. *Hubner K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, V. IV: Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Northland, 1979. parts 1, 2.*
13. *Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006.*
14. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Сафьянов А.Д. // Оптика атмосферы и океана. 2022. Т. 35. № 8. С. 613.*
15. *Belkin P.N., Kusmanov S.A. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V. 57. №. 1. P. 19.*
16. *Dittrich K., Fuchs H. // J. Anal. Atom. Spectrom. 1990. V. 5. P. 39.*
17. *Ambrosi A., Bonanni A., Pumera M. // Nanoscale. 2011. V. 3. № 5. P. 2256.*

УДК 537.523, 662.766.4

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ИЗ МЕТАНА В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

© 2024 г. И. В. Билера, Ю. А. Лебедев\*, А. Ю. Титов, И. Л. Эпштейн

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Москва, Россия**\*E-mail: lebedev@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 09.12.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята в печать 18.01.2024 г.

Настоящая работа посвящена численному моделированию реакции конверсии метана в ацетилен в условиях плазмоструйного пиролиза и сравнению полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными. Расчеты проводились в рамках модели реактора идеального вытеснения для атмосферного давления. Проведен анализ основных процессов разложения метана и образования ацетилена в случаях, когда в качестве плазмообразующего газа использовался либо водород, либо метан. Результаты расчетов основных продуктов разложения метана (водорода и ацетилена) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* термическая плазма, моделирование, кинетика, метан, ацетилен

**DOI:** 10.31857/S0023119324030071 **EDN:** UUBYAY

### ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  – простейший углеводород с тройной углерод-углеродной связью. Ацетилен находит широкое применение в химической промышленности, в резке и сварке металлов, в строительстве и других отраслях [1–4].

До конца 60-х годов XX в. ацетилен оставался ключевым компонентом в основном органическом синтезе, но затем на первые роли выдвинулись олефины, в первую очередь этилен. Ацетилен и его гомологи (побочные продукты его промышленного производства) имеют большой потенциал для получения различных ценных продуктов [2, 3], и в настоящее время интерес к промышленному применению ацетилена растет [4–6]. Для увеличения потребления ацетилена необходимо снижение стоимости его производства относительно этилена [2, 3]. За более чем 120-летнюю историю промышленного производства ацетилена было предложено множество способов его получения, но к началу XXI в. из всего разнообразия методов экономически оправданными остались: карбидный метод, окислительный пиролиз и разложение в электрической дуге углеводородного сырья, также ацетилен выделяют из продуктов высокотемпературного пиролиза углеводородов [3, 4]. Улучшению экономики производства ацетилена из углеводородного сырья будет способствовать использование побочных продуктов, например водорода [1, 5] и синтез-газа [1, 2], высших гомологов ацетилена [1, 2, 7, 8].

Метансодержащие газы природного происхождения – традиционное сырье промышленного производства ацетилена при окислительном пиролизе и в электродуговом процессе [1, 3, 4]. Целевые продукты реакции разложения метана – ацетилен и водород:



Для количественного протекания этой реакции ее необходимо осуществлять при высоких температурах (более  $1500^\circ\text{C}$ ), в результате существенным становится протекание побочных реакций, приводящих к образованию продуктов, как ценных, например диацетилен [7, 8], так и нежелательных, например сажа.

Кинетическому моделированию получения ацетилена и водорода (а также водорода и сажи) из метана в термической плазме посвящено некоторое количество работ. Д.И. Словецкий с соавт. предложили математическую модель пиролиза метана в плазменной струе водорода [9]. Кинетический механизм состоял из 87 реакций и включал в себя молекулы, атомы, радикалы и возбужденные частицы. Предложенная модель удовлетворительно описывала экспериментальные данные по пиролизу метана в струе плазмы (плазмоструйный пиролиз [10, 11]), в частности выход основных продуктов ( $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{H}_2$ ), побочных продуктов ( $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ), а также предсказывала резкое увеличение образования полиацетиленов, рассматриваемых в качестве предшественников образования сажи [9].

В работе [12] было проведено математическое моделирование пиролиза метана в микроволновой плазме при атмосферном давлении. Кинетический механизм состоял из 47 реакций. Он был основан на механизме окисления метана, разработанном в Университете г. Лидс (The Leeds methane oxidation mechanism, Version 1.5) [13]. Были подготовлены 0D-модель для реактора постоянного объема и 1D-модель для проточного реактора и для связки реактора постоянного объема и проточного реактора. Обе модели показали удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами.

Моделирование кинетики образования и убыли ацетилена в условиях термической плазмы было проведено в серии работ [14, 15]. Кинетический механизм был составлен из двух частей. Для образования газофазных продуктов применяли кинетический механизм USC Mech Version II, разработанный Вангом (Hai Wang) с соавт. [16]. Реакции образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) были основаны на механизме Аппеля–Бокхорна–Френклаха [17]. Результаты расчетов по объединенному кинетическому механизму находятся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Кинетическое моделирование пиролиза пропана в условиях термической водородной плазмы было выполнено в работе [18]. В ней применяли модель реактора идеального вытеснения и кинетический механизм, разработанный Мариновым и др. [19]. Для образования твердого углерода использовали механизм, предложенный Холменом и др. [20]. Результаты расчетов по модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

В работе [21] было проведено исследование конверсии метана в плазмохимическом реакторе с вращающейся скользящей дугой. Было получено удовлетворительное согласие результатов расчетов по 0D-модели (кинетический механизм состоял из 286 реакций и включал в себя реакции с участием электронов, атомов, молекул, радикалов, ионов и возбужденных частиц) с экспериментальными данными. Показано, что в распаде  $\text{CH}_4$  определяющую роль играют электроны и возбужденные азотсодержащие частицы (в основном  $\text{N}_2(\text{A})$ ). Большое значение также имеет реакция  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ , которая вносит основной вклад в убыль  $\text{CH}_4$  и образование  $\text{H}_2$ . Установлено, что образование углеводородов  $\text{C}_2$  происходит в основном по пути  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ .

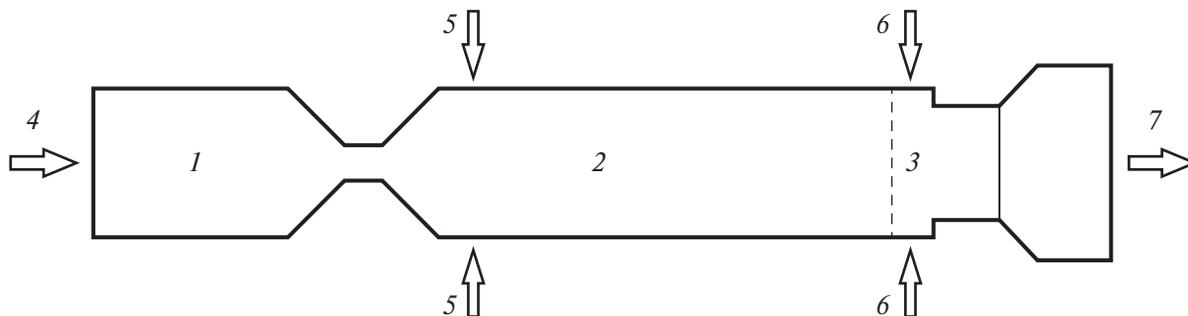
В работе [22] рассмотрено превращение метана в высшие углеводороды и  $\text{H}_2$  в различных плазмохи-

мических реакторах и создана кинетическая модель, которая была использована для расчетов в барьерном разряде, в микроволновой плазме и в реакторе с вращающейся скользящей дугой. Для проверки модели было проведено сравнение рассчитанных значений степени превращения  $\text{CH}_4$ , селективностей образования продуктов реакции и затрат энергии. Было получено удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментальными данными. При расчетах по модели было показано, что определяющее значение на превращение оказывает температура, а колебательно-поступательная неравновесность пренебрежимо мала во всех исследованных метановых плазмах. Повышение температуры приводит к увеличению селективности образования ненасыщенных углеводородов (в основном  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) вследствие разложения  $\text{CH}_4$  и последующих процессов дегидрирования. Для низкотемпературной плазмы характерно тримолекулярные реакции рекомбинации с образованием насыщенных углеводородов (в основном  $\text{C}_2\text{H}_6$ , но также и других алканов). Определяющее влияние температуры на конверсию метана в углеводороды  $\text{C}_2$  и водород в неравновесной плазме (в частности, в атмосферных импульсных разрядах) подтверждено в работе [23]. Было установлено, что высокая энергоэффективность требует высокой локальной температуры газа. В работе [23] были предложены критерии для улучшения энергетических показателей плазменной конверсии метана.

В литературе также известны детальные кинетические схемы пиролиза углеводородов, применимые для описания образования сажи, например [24, 25], однако они достаточно громоздки.

Цель данной работы – провести численное моделирование реакции конверсии метана в ацетилен в условиях плазмоструйного пиролиза и сравнить полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными [26, 27]. В этих работах экспериментально изучены процессы получения ацетилена в плазменной струе водорода [26] и в плазменной струе природного газа [27]. Схема реактора плазмоструйного пиролиза представлена на рис. 1.

В плазмотроне достигается температура в пределах 3000–8000 К, струя высокоэнтальпийного газа попадает во вторую камеру (реактор) где встречается с потоками “холодного” метана. В данной работе предполагается, что химический состав газового потока, выходящего из плазмотрона при таких температурах, можно считать равновесным. Смешение газовых потоков из плазмотрона и подаваемого в реактор происходит в начале реактора и считается мгновенным. Закалка продуктов реакции эффек-



**Рис. 1.** Схема плазмохимического реактора. 1 – плазмотрон, 2 – реактор, 3 – зона закаливания, 4 – подача водорода или метана (природного газа), 5 – подача дополнительного потока метана (природного газа), 6 – закаливание водой, 7 – поток продуктов реакции в узел разделения.

тивно охлаждает реакционную смесь до температур, при которых химическими реакциями можно пренебречь.

В работе была использована разработанная ранее кинетическая схема пиролиза *n*-гептана [28]. Она состояла из подмеханизмов (блоков) пиролиза алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> [29], ацетилена [30], *n*-гептана [31, 32], образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [33, 34].

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Использовалась модель реактора идеального вытеснения (plug flow) [35]. В этой модели предполагается, что все химические и физические параметры зависят только от направления *Z*. Диффузией, теплопроводностью и вязкостью в направлении *Z* пренебрегается. Давление считается постоянным. Решаются уравнения баланса массы для концентраций всех компонент

$$\frac{dJ_i}{dV_r} = \sum_j W_{i,j} \quad (1)$$

и уравнение баланса энергии

$$\sum_i C_{p,i} J_i \frac{dT}{dV_r} = \sum_j Q_j - \sum_i Q_{\text{cond}} \quad (2)$$

Здесь  $J_i$  – молярный расход *i*-ой компоненты [моль/с],  $J_i = c_i \cdot v$ ,  $V_r$  – реакционный объем [м<sup>3</sup>],  $T$  – газовая температура [К],  $c_i$  – объемная концентрация *i*-ой компоненты [моль/м<sup>3</sup>],  $v$  – объемная скорость протока [м<sup>3</sup>/с],  $W_{i,j}$  – скорость рождения и гибели частиц *i*-го сорта в *j*-ой реакции,  $C_{p,i}$  – теплоемкость при постоянном давлении *i*-ой компоненты [Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>],  $Q_j$  – тепловой эффект *j* реакции [Вт/м<sup>3</sup>],  $Q_{\text{cond}}$  – вклад в уменьшение температуры за счет процесса теплопроводности вдоль радиуса реактора. Для  $Q_{\text{cond}}$  использовалось приближенное выражение (3) [36]:

$$Q_{\text{cond}} = -6\lambda(T - T_w) / R^2 \quad (3)$$

Здесь  $\lambda$  – теплопроводность газа,  $T_w$  – температура стенки реактора,  $R$  – радиус реактора.

Теплоемкость  $C_{p,i}$  вычисляется на основе термодинамических полиномов (4):

$$C_{p,i} = R(a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4) \quad (4)$$

Тепловой эффект реакций определялся из выражения (5):

$$Q_j = -r_j H_j \quad (5)$$

Здесь  $r_k$  – скорость *k*-й химической реакции [моль/(м<sup>3</sup>·с)].

$$H_k = -\sum_{l=1}^L \nu_{lk} h_l$$

– энтальпия *k*-й реакции [Дж/моль], где  $\nu_{lk}$  – стехиометрический коэффициент *l*-й компоненты в *k*-й реакции, определяемый как положительный для реагентов и отрицательный для продуктов. Энтальпия *i*-й компоненты газовой смеси  $h_i$  [Дж/моль] связана с температурой [К] термодинамическим полиномом (6):

$$h_i = R \left( a_{1i}T + \frac{a_{2i}}{2}T^2 + \frac{a_{3i}}{3}T^3 + \frac{a_{4i}}{4}T^4 + \frac{a_{5i}}{5}T^5 + a_{6i} \right) \quad (6)$$

Кроме того, используется уравнение состояния совершенного газа (7):

$$\rho = \frac{P}{RT \sum_i \frac{Y_i}{\mu_i}} \quad (7)$$

Здесь  $R$  – газовая постоянная,  $\mu_i$  – молекулярный вес *i*-й компоненты,  $\rho$  – плотность потока,  $Y_i$  – весовая доля *i*-й компоненты.

Время протекания процесса  $t$  определяется через координату  $V_r$  из уравнения (8):

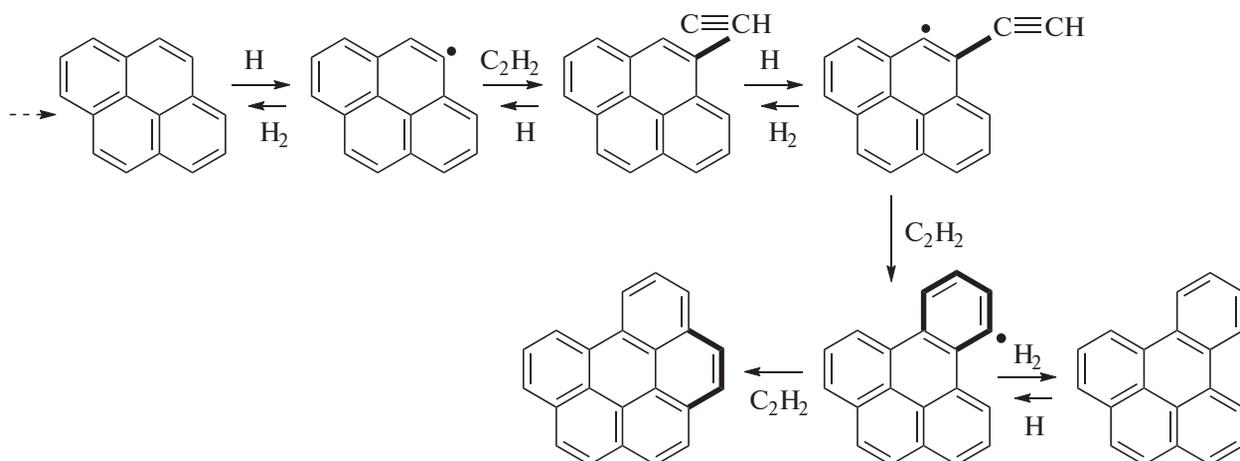


Рис. 2. Механизм образования молекулы зародыша частиц сажи.

$$t = \int_0^x \frac{dx}{v}. \quad (8)$$

Начальные значения газовой температуры, скорости протока и концентраций всех компонент определялись из следующих предположений.

В реактор подаются два потока: горячий из плазмотрона с температурой 3500 К и холодный поток метана. Состав горячего газа определялся из термодинамического расчета для  $T = T_1$ , К и  $p = 1$  атм. Величины массового расхода горячего  $G_1$  и холодного  $G_2$  газов задаются из экспериментальных данных. Перемешивание этих потоков считалось мгновенным. Для определения параметров полученной смеси использовалась система уравнений сохранения массы и энергии (9):

$$\begin{cases} \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 = \rho_s v_s = G = \text{const}, \\ p = RT_s \rho_s \sum_i (Y_{i,s} / \mu_i) = \text{const}, \\ G(\sum_i Y_{i,1} H_i(T_1) + H_{CH_4}(T_2)) = \\ = L = \text{const} = G \sum_j Y_{j,s} H_j(T_s), \\ Y_{i,s} = \frac{Y_{i,1} G_1}{G}; \quad Y_{CH_4,s} = \frac{G_2}{G}. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь  $\rho_1, T_1, v_1, \rho_2, T_2, v_2, \rho_s, T_s, v_s$  – плотности, температура и объемная скорость горячего, холодного потоков и потока после смешения,  $H_i(T)$  – энтальпия  $i$ -й компоненты при температуре  $T$ ,  $Y_{i,1}, Y_{i,s}$  – весовая доля  $i$ -й компоненты в горячем потоке и в потоке после смешения.

За основу кинетической схемы нами были взят механизм пиролиза ацетилена Ванга и Френклаха [30]. Для  $C_1, C_2$  химии эта схема исходит из механизма

GRI-Mech 3.0. Для более высокомолекулярных углеводородов в нем используются данные работы [32]. Кроме того, на основе модели, разработанной в работах [28, 37], учитывалось образование сажи.

Остановимся на основных чертах этой модели. Она включает в себя процессы зародышеобразования, поверхностный рост твердых частиц и их коагуляцию. Для образования и поверхностного роста зародышей использовалась полиароматическая модель. На первой стадии происходит рост полиароматических углеводородов от пирена до молекулы-зародыша, состоящей из 8 бензольных колец. Механизм образования зародыша твердой частицы состоит из повторяющейся последовательности присоединения новых ароматических колец в реакции с ацетиленом и водородом (механизм НАСА) [38].

На рис. 2 показан этот переход от пирена к 1,12-бензоперилену. Этот переход описывается брутто-реакцией:  $A_i + 3C_2H_2 \rightarrow A_{i+2} + 2H_2$ . Здесь  $i$  – число бензольных колец в молекуле. Константы реакций взяты из работы [30].

Принимая во внимание, что диапазон размеров частиц сажи достаточно широк (частицы могут содержать до  $10^6$  атомов углерода в частице), подмодели сажеобразования должны описывать кинетику роста частиц сажи в широком диапазоне размеров. Чтобы упростить описание кинетики роста частиц используется функция распределения частиц  $F_i$  по группам, которые содержат определенное количество ароматических колец. Эти требования к подмоделям удовлетворяются, если положить средний размер их групп, равным  $2^m$  ( $m = 4, 5, \dots, N$ ), где  $N$  – номер группы с наибольшим размером). В этой модели  $N$  полагается равным 20. Это позволяет учесть весь диапазон размеров частиц аэрозолей и сажи, а

именно: изменение концентрации частиц, содержащих до 2<sup>20</sup> ароматических колец, или примерно 4 × 10<sup>6</sup> атомов углерода.

Еще одним процессом, влияющим на образование сажи, является коагуляция твердых частиц. В нашем случае режим коагуляции – свободно-молекулярный (число Кнудсена Kn ≥ 100), где Kn = l/a. Здесь l – длина свободного пробега молекул газа, а a – максимальный радиус твердых частиц. В этом случае константа коагуляции K<sub>mi</sub> для частиц из двух групп, характеризующихся количеством ароматических колец 2<sup>m</sup> и 2<sup>i</sup>, равна

$$K_{mi} = \left[ 2^{\frac{m}{3}} + 2^{\frac{i}{3}} \right]^2 \cdot \left[ \frac{1 + 2^{i-m}}{2^i} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left[ \left( \frac{9}{\rho^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{2m_{ar}}{\pi} \right)^{\frac{1}{6}} (k_B T)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (10)$$

где ρ = 1.8 × 10<sup>-3</sup> кг/м<sup>3</sup> – плотность сажевых частиц, m<sub>ar</sub> – масса одного ароматического кольца; k<sub>B</sub> – постоянная Больцмана [39].

Система уравнений, описывающая изменение концентрации частиц сажи представляет из себя сумму изменения концентрации частиц сажи за счет поверхностного роста и процесса коагуляции.

Наша кинетическая схема была дополнена реакциями для следующих заряженных частиц: n<sub>e</sub>, CH<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Эти реакции приводятся в табл. 1. Учитывались процессы ионизации и диссоциации прямым электронным ударом и реакции ионного обмена.

Для расчета концентрации электронов на входе в реактор использовались соотношения

$$P_{уд} = jE, \quad (11)$$

$$j = e n_e e E, \quad (12)$$

где P<sub>уд</sub> – удельная мощность [Вт/м<sup>3</sup>], j – плотность тока [А/м<sup>2</sup>], μ<sub>e</sub> – коэффициент подвижности электронов. В анализируемых нами экспериментах полная мощность плазмотрона менялась в интервале 13–30 кВт, а сила тока в интервале 150–300 А. Функция распределения электронов f считалась Максвелловской.

Константа процесса i считается по формуле:

$$k_i(T_e) = \left( \frac{2e}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{u_i}^{\infty} \epsilon \sigma_i(\epsilon) f^M(\epsilon, T_e) d\epsilon. \quad (13)$$

Здесь ε – энергия электронов, e, m – заряд и масса электрона, σ<sub>i</sub>(ε) – сечение столкновений электронов

Таблица 1. Процессы с электронами и ионами в реакторе

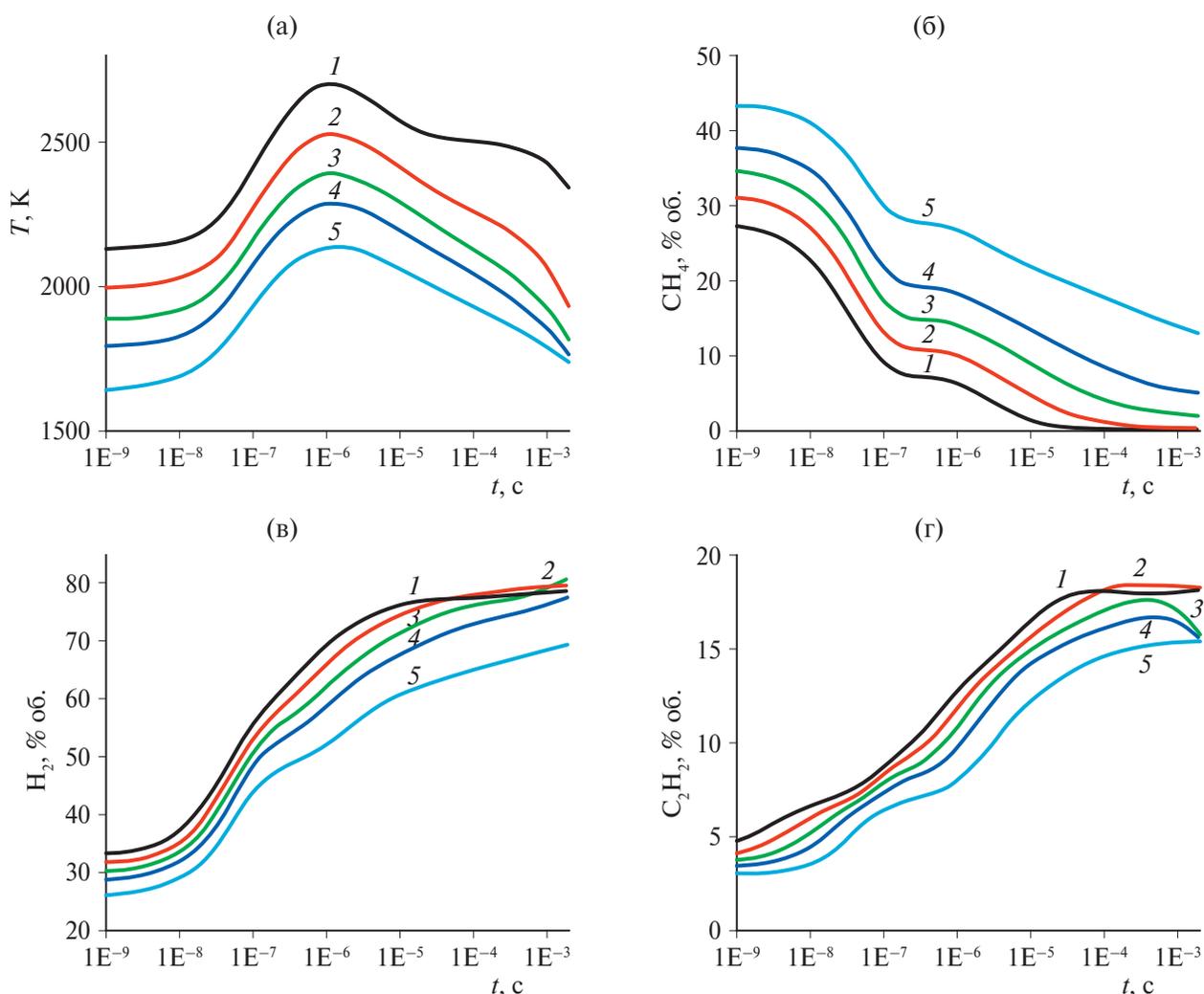
№	Реакции	Константы скоростей реакций см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Лит-ра
Диссоциация электронным ударом			
1	CH <sub>4</sub> + e → CH <sub>3</sub> + H + e	k(T <sub>e</sub> )	[40]
2	H <sub>2</sub> + e → H + H + e	k(T <sub>e</sub> )	[41]
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + e → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H + e	k(T <sub>e</sub> )	[42]
4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> H + H + e	k(T <sub>e</sub> )	[42],
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> + e	k(T <sub>e</sub> )	[43]
Ионизация прямым электронным ударом			
5	CH <sub>4</sub> + e → CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + e + e	k(T <sub>e</sub> )	[44]
6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + e → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e + e	k(T <sub>e</sub> )	[44]
Ион-молекулярные реакции			
7	CH <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	6.57 × 10 <sup>14</sup>	[45]
8	CH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H	7.236 × 10 <sup>14</sup>	[45]
9	C <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H	6.63 × 10 <sup>14</sup>	[45]
10	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	4.1 × 10 <sup>13</sup>	[45]
11	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.37 × 10 <sup>14</sup>	[45]
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> + H → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	6.03 × 10 <sup>13</sup>	[45]
13	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	1.81 × 10 <sup>14</sup>	[45]
14	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	2.47 × 10 <sup>15</sup>	[45]
15	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H	6.03 × 10 <sup>12</sup>	[45]
16	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + H	9.65 × 10 <sup>14</sup>	[45]
17	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	7.236 × 10 <sup>14</sup>	[45]
18	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub>	8.92 × 10 <sup>14</sup>	[45]
19	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub>	2.11 × 10 <sup>14</sup>	[45]
Электрон-ионная рекомбинация			
20	e + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H	8.08 × 10 <sup>15</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.74</sup>	[45]
21	e + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> H + H	1.13 × 10 <sup>16</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.74</sup>	[45]
22	e + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> + H + H	6.75 × 10 <sup>15</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.74</sup>	[45]
23	e + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> → CH + CH	2.94 × 10 <sup>15</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.74</sup>	[45]
24	e + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> → C <sub>2</sub> H + H + H	1.65 × 10 <sup>16</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.74</sup>	[45]
25	e + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> → CH + H	6 × 10 <sup>15</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.5</sup>	[45]
26	e + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C + H <sub>2</sub>	2.9 × 10 <sup>15</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.5</sup>	[45]
27	e + CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> → C + H + H	1.53 × 10 <sup>16</sup> /T <sub>e</sub> <sup>0.5</sup>	[45]

с тяжелой компонентой плазмы в процессе i, u<sub>i</sub> – порог i-го неупругого процесса.

Моделирование проводилось при помощи программы Comsol 3.5a, использующей метод конечных элементов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [26, 27] на лабораторной установке изучены процессы получения ацетилен в плазменной струе природного газа и в плазменной струе водорода при атмосферном давлении. Проведем

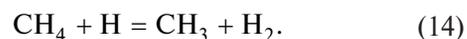


**Рис. 3.** Зависимость газовой температуры (а), объемных концентраций метана (б), молекулярного водорода (в) и ацетилена (г) от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана  $F_2$  для случая  $F_1 = 50$  л/мин,  $T_1 = 3500$  К,  $T_2 = 300$  К,  $p = 1$  атм.  $F_2/F_1 = 1.0$  (1),  $F_2/F_1 = 1.2$  (2),  $F_2/F_1 = 1.4$  (3),  $F_2/F_1 = 1.6$  (4),  $F_2/F_1 = 2.0$  (5).

сравнение результатов расчетов по нашей модели с этими данными.

В работе [27] в качестве плазмообразующего газа использовался природный газ, содержащий 97.9% метана. Поэтому без потери точности в расчете мы в качестве плазмообразующего газа использовали чистый метан. Среднемассовая температура плазменной струи, согласно экспериментальным данным, бралась равной 3500 К. При этой температуре в рассчитанном нами равновесном составе смеси основными компонентами являются молекулярный и атомарный водород, а из углеродсодержащих компонентов основное значение имеют ацетилен и ди-ацетилен, радикал  $C_2H$  и дикарбен  $C_3$ . Отличие наших расчетов от расчетов, выполненных ранее [10], состоит в том числе в использовании в начальный момент в качестве потока высокоэнтальпийного газа равновесного состава  $C/H = 1/4$  вместо метана.

В расчетах варьировались величина потока холодного метана. Результаты расчетов показаны на рис. 3, 4. На малых временах наблюдается рост температуры. Он связан с реакцией отрыва:

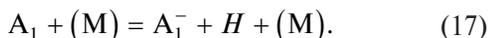


Данная реакция имеет достаточно большой тепловой эффект, что приводит к разогреву реагирующей смеси на временах  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  с. Кроме того, эта реакция приводит к образованию метильного радикала  $CH_3$ , наличие которого, в свою очередь, приводит к реакции рекомбинации



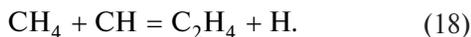
и подъему температуры.

Дальнейшее понижение температуры обусловлено реакциями (15)–(17):

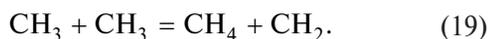


Здесь  $A_1$  – молекула бензола, а  $A_1^-$  – фенильный радикал.

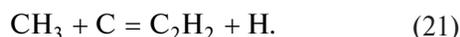
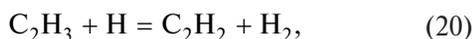
Из графика 3б видно, что разложение метана характеризуется наличием двух участков. На временах до  $10^{-7}$  с разложение метана связано в основном с реакцией (14). Затем наряду с этой реакцией становятся важными реакции (15) и (18):



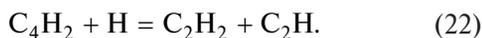
Образование метана происходит в процессах (15) и (19):



Наибольший выход водорода и ацетилена наблюдается при отношении потоков  $F_2/F_1 = 1.2$  на временах около  $10^{-3}$  с. Здесь  $F_1$  и  $F_2$  – объемные потоки высокоэнтальпийного газа из плазмотрона и “холодного” метана соответственно [л/мин]. Проведенный нами кинетический анализ показал, что на малых временах ( $\approx 10^{-7}$  с) основными процессами, приводящими к образованию ацетилена, являются реакции (20)–(21):



На больших временах становится существенной реакция



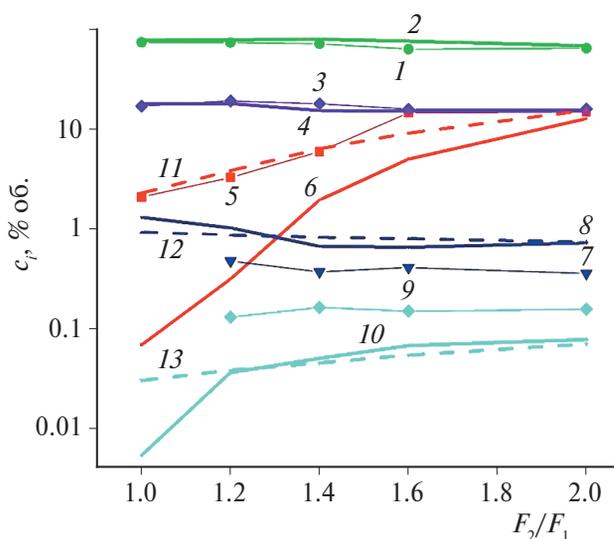
Результаты расчетов основных продуктов разложения метана (водорода и ацетилена) хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех значений  $F_2/F_1$  (рис. 4). Концентрация метана хорошо совпадает для больших значений  $F_2/F_1$  и плохо – для значений  $F_2/F_1$ , равным примерно единице. Мы допускаем, что это различие может быть связано с нашим предположением о мгновенном смешении потока плазмы и холодного метана. Характерное время перемешивания двух потоков можно оценить по соотношению [46]:

$$\tau = \lambda_s^2 / 12D, \quad (23)$$

где  $\lambda_s$  – микромасштаб,  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии.

$$\lambda_s = \frac{3.4\nu L}{u'}, \quad (24)$$

$\nu$  – кинематическая вязкость,  $L$  – характерный размер системы,  $u'$  – пульсация скорости потока. В на-

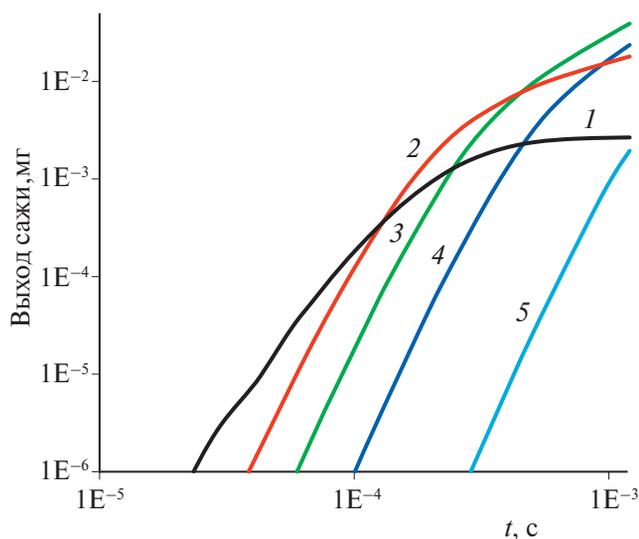


**Рис. 4.** Зависимость экспериментальных [27] (символы и тонкие сплошные линии) и расчетных (толстые сплошные линии) значений концентраций метана и основных продуктов его распада от соотношения величины потоков холодного и горячего метана для случая  $F_1 = 50$  л/мин,  $T_1 = 3500$  К,  $T_2 = 300$  К,  $p = 1$  атм. Толстые пунктирные линии – расчет с учетом перемешивания холодного и горячего потоков. 1, 2 –  $H_2$ ; 3, 4 –  $C_2H_2$ ; 5, 6, 11 –  $CH_4$ ; 7, 8, 12 –  $C_4H_2$ ; 9, 10, 13 –  $C_4H_4$ .

шем случае получаем  $\tau \approx 10^{-7}$  с. Как уже отмечалось выше, основной реакцией диссоциации метана является реакция отрыва атома Н (14). Для ее протекания необходимо перемешивание потоков плазмы и холодного газа. Характерное время диссоциации метана за счет этого процесса зависит от среднемассовой температуры гомогенной смеси и растет с ростом величины холодного потока метана. По нашим оценкам, для случая  $F_2/F_1 = 2$  время перемешивания меньше характерного времени реакции (14) и поэтому перемешивание не является лимитирующей стадией. Для  $F_2/F_1 = 1$  время перемешивания больше времени реакции (14). Для проверки этого предположения мы провели расчеты с уменьшенной в начальный момент концентрацией атома Н. Полученные в этом расчете концентрации метана хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рис. 4).

Кроме газовых продуктов проводился расчет выхода сажи (рис. 5). Наименьший выход сажи получается при  $F_2/F_1 = 1$ .

Во второй серии экспериментов в качестве плазмообразующего газа использовался водород [26]. Варьировались величины расходов плазмообразующего газа и холодного газа метана. Сравнение результатов расчетов и экспериментов приводится на рис. 6.



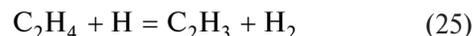
**Рис. 5.** Зависимость выхода сажи от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана  $F_2$  для случая  $M_1 = 50$  л/мин,  $T_1 = 3500$  К,  $T_2 = 300$  К,  $p = 1$  атм.  $F_2/F_1 = 1.0$  (1),  $F_2/F_1 = 1.2$  (2),  $F_2/F_1 = 1.4$  (3),  $F_2/F_1 = 1.6$  (4),  $F_2/F_1 = 2.0$  (5).

В целом наблюдается хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными для основных продуктов реакций: водорода и ацетилена. Так же как в случае плазмообразующего газа метана для продуктов диссоциации метана, количество которых незначительно, и самого метана, наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными результатами при небольшой величине расхода холодного метана (рис. 6а). При уменьшении расхода

водорода согласие с экспериментом для всех компонент улучшается. Скорей всего, это также связано с необходимостью учета процесса смешения при увеличении среднemasсовой температуры гомогенной смеси. Заметим, что и в этом случае основным процессом разложения метана является реакция (14). В табл. 2 мы приводим расчетные и экспериментальные значения концентраций метана и основных продуктов его разложения для разных значений расходов холодного и горячего газа.

Наибольший выход ацетилена и водорода и в эксперименте, и в расчете наблюдается при значении  $F_1 = 30$  л/мин и  $F_2 = 52$  л/мин. Построим для этих значений временные распределения метана и основных продуктов его распада (рис. 7).

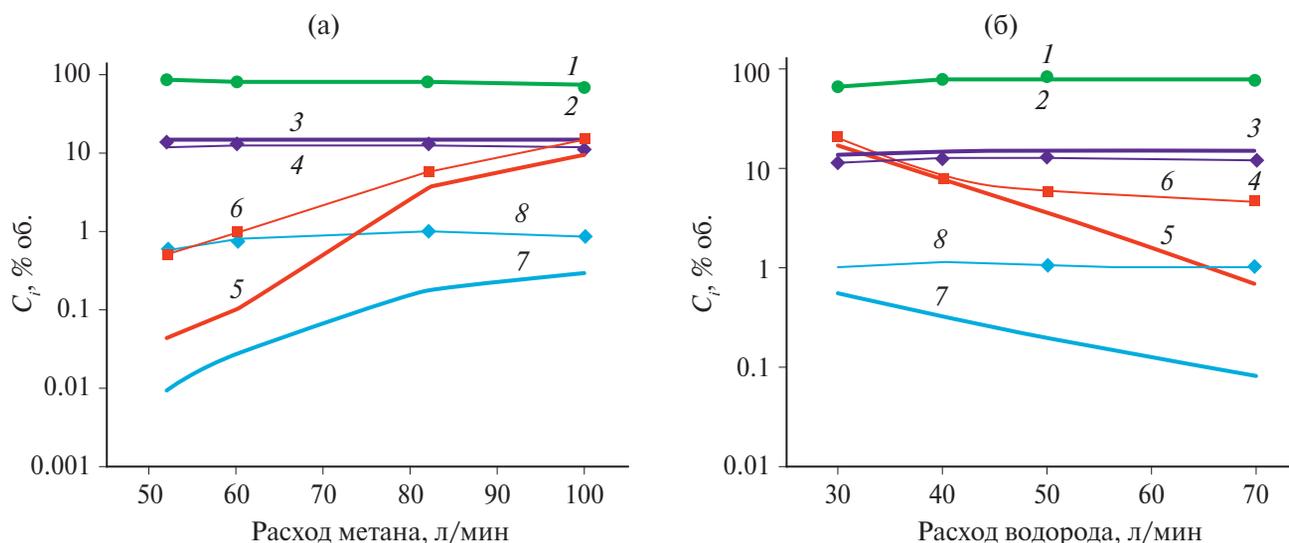
Из рис. 7 видно, что основные особенности, наблюдаемые нами для случая плазменной струи метана (максимум водорода и ацетилена наблюдается на временах порядка  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с, у кривой концентрации метана есть два явно выраженных участка), получены нами и здесь. Максимумы этилена и ацетилена разнесены по времени. Разложение этилена в основном происходит в реакции



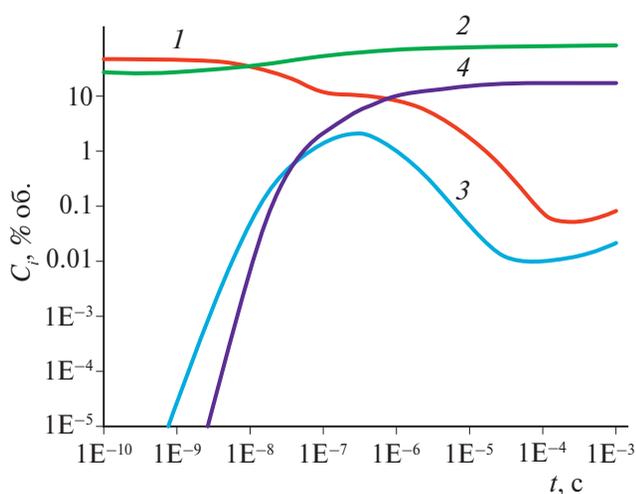
с образованием этиленового радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$ , который превращается в ацетилен в реакции (20). Однако эта реакция не является основным и единственным путем получения ацетилена. Поэтому схема Касселя в данном случае не полностью описывает ситуацию.

**Таблица 2.** Зависимость расчетных и экспериментальных концентраций основных компонент от величины расхода водорода и расхода холодного метана

Расход $\text{H}_2$ , л/мин	Расход $\text{CH}_4$ , л/мин	Расчет				Эксперимент			
		$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$
70	52	0.0358	84.78	0.00741	13.05	0.48	86	0.59	12.1
70	60	0.0593	84.58	0.0130	13.80	0.95	78.7	0.81	12.9
70	80	0.638	83.49	0.0735	14.86	4.6	77.2	0.95	12.4
70	100	6.74	78.39	0.219	13.42	14.6	70.4	0.95	11.4
50	52	0.0441	83.28	0.00996	14.63	0.53	85.6	0.57	13.8
50	60	0.0974	83.25	0.0271	15.34	0.96	80	0.78	13
50	82	3.55	80.46	0.182	14.56	5.7	81.2	1.01	12.9
50	100	9.56	74.90	0.303	13.93	14.2	70	0.88	11.9
40	52	0.0739	82.62	0.0185	15.69	0.57	84.8	0.53	14.4
40	60	0.255	82.59	0.07605	16.04	5.1	74.4	0.66	13.5
40	82	8.20	75.96	0.309	14.19	7.4	78.4	1.1	12.1
40	100	16.8	68.46	0.469	13.20	23.9	59.2	0.68	10.5
30	52	0.109	81.78	0.0338	16.67	0.87	83.2	0.73	14.9
30	60	2.67	81.08	0.223	14.84	7	72.8	0.42	13.5
30	80	16.9	68.18	0.516	13.33	19.6	67.8	0.97	11.7
30	100	29.9	57.27	1.13	10.89	29.2	60	1.07	10.5



**Рис. 6.** Зависимость экспериментальных [26] (символы и тонкие сплошные линии) и расчетных (толстые сплошные линии) выходов основных компонентов: (а) от объемного расхода метана при расходе водорода 50 л/мин, (б) от объемного расхода водорода при расходе метана 80 л/мин. 1, 2 –  $H_2$ ; 3, 4 –  $C_2H_2$ ; 5, 6 –  $CH_4$ ; 7, 8 –  $C_2H_4$ .



**Рис. 7.** Зависимость от времени содержания метана и продуктов его пиролиза для оптимальных условий табл. 2. 1 –  $CH_4$ , 2 –  $H_2$ , 3 –  $C_2H_4$ , 4 –  $C_2H_2$ .

### ВЫВОДЫ

В приближении реактора идеального вытеснения проведено численное моделирование реакции конверсии метана в ацетилен в плазменной струе природного газа и в плазменной струе водорода при атмосферном давлении. Перемешивание струи плазмы и холодного метана считалось мгновенным. Использовалась кинетическая схема, основанная на механизме пиролиза ацетилена Ванга и Френклаха [30]. Для  $C_1$ ,  $C_2$  химии эта схема исходит из механизма GRI-Mech 3.0. Для более высокомолекулярных углеводородов в нем используются данные работы [32]. Кроме того, на основе модели, разра-

ботанной нами в работах [28, 37], учитывалось образование сажи. Проведено сравнение с экспериментальными данными [26, 27]. Показано, что в начальные моменты времени большое значение имеет реакция отрыва (14), которая происходит за счет наличия в плазменной струе, втекающей в реактор, атомов H. Результаты расчетов основных продуктов разложения метана (водорода и ацетилена) хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех значений величины потоков холодного  $F_2$  и горячего  $F_1$  газа. Наибольший выход водорода и ацетилена наблюдается при  $F_2/F_1 = 1.2$  на временах около  $10^{-3}$  с. Наименьший выход сажи получается при соотношении величины весовых потоков холодного и горячего газа, равном единице. Для продуктов диссоциации метана, количество которых незначительно, и самого метана наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными результатами при небольшой величине расхода холодного метана. Наши оценки показывают, что это различие может быть связано с предположением о мгновенном смешении потока плазмы и холодного метана. В дальнейшем мы предполагаем отказаться от этого предположения.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено в рамках госзадания ИНХС РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов В.Н., Ланидус А.С. Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.

2. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Треггер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
3. Pässler P., Hefner W., Buckl K. et al. Acetylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2008.  
<https://doi.org/10.1002/14356007.a01097.pub3>
4. Shlyapin D.A., Afonassenko T.N., Glyzdova D.V. et al. // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. № 3. P. 251.
5. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Maximov A.L. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. № 9. P. 989.
6. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V. // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. № 1. P. 1.
7. Maretina I.A. // Russ. J. Appl. Chem. 1996. V. 69. № 3. P. 311.
8. Maretina I.A., Trofimov B.A. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 7. P. 591.
9. Slovetskii D.I., Mankelevich Yu.A., Slovetskii S.D., Rakhimova T.V. // High Energy Chemistry. 2002. V. 36. № 1. P. 44.
10. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. 255 с.
11. Bilera I.V., Lebedev Y.A. // Petroleum chemistry. 2022. V. 62. № 4. P. 329.
12. Dors M., Nowakowska H., Jasinski M., Mizeraczyk J. // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 2. P. 313.
13. Hughes K.J., Turanyi T., Clague A.R., Pilling M.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. № 9. P. 513.
14. Cheng Y., Li T., Rehmet C., An H. et al. // Chemical Engineering J. 2017. V. 315. P. 324.
15. An H., Cheng Y., Li T., Cheng Y. // Fuel Processing Technology. 2018. V. 172. P. 195.
16. Wang H., You X., Joshi A.V. et al., USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Compounds.  
[http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm), May 2007.
17. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. // Combustion and Flame. 2000. V. 121. P. 122.
18. Ma J., Su B., Wen G., Ren Q. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 48. P. 22689.
19. Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. et al. // Combustion and Flame. 1998. V. 114. № 1–2. P. 192–213.
20. Holmen A., Rokstad O.A., Solbakken A. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1976. V. 15. № 3. P. 439.
21. Zhang H., Wang W., Li X. et al. // Chemical Engineering J. 2018. V. 345. P. 67.
22. Heijkers S., Aghaei M., Bogaerts A. // J. Physical Chemistry C. 2020. V. 124. № 13. P. 7016.
23. Ravasio S., Cavallotti C. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 84. P. 580.
24. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. № 1. P. 625.
25. Shao C., Kukkadapu G., Wagnon S.W. et al. // Comb. Flame. 2020. V. 219. P. 312.
26. Kozlov G.I., Khudyakov G.N., Kobzev Yu.N. // Petroleum Chemistry U.S.S.R. 1967. V. 7. № 1. P. 83.
27. Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 6. С. 519.
28. Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Bilera I.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. 214007.
29. GRI-Mech 3.0.  
<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>
30. Wang H., Frenklach M. // Comb. Flame. 1997. V. 110. P. 173
31. Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 193.
32. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. // Comb. Flame. 1998. V. 114. № 1–2. P. 149.
33. Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 95.
34. Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S., Popov V.T., Pustilnikov V.Yu. // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 105.
35. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 399 с.
36. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
37. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L. // Plasma Chem. Plasma Processing. 2019. V. 39. № 4. P. 787,  
<https://doi.org/10.1007/s11090-019-09975-8>
38. Frenklach M., Wang H. // Proc. Comb. Inst. 1991. V. 23. P. 1559.
39. Shterenberg A.M. // Vestnik Samarsk. Univer. Phys.-Math. Ser. 1998. P. 55 (in Russian).
40. Winters H. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 3462.
41. Cacciatore M., Capitelli M., Dilonardo M. // Chem. Phys. 1978. V. 34. P. 193.
42. Morgan Database (2014). [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net). Retrieved 29 Aug 2014.
43. Janev R., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780–829.
44. Starikovskiy A., Aleksandrov N. // Progr. Energy Combust. Science. 2013. V. 39. P. 61.
45. Wang W., Snoeckx R., Zhang X. et al. // J. Physical Chemistry C. 2018. V. 122. № 16. P. 8704.
46. Овсянников А.А. Химические реакции в турбулентных потоках низкотемпературной плазмы в сб. Низкотемпературная плазма 3. Под ред. Л.С. Полака и Ю.А. Лебедева, Новосибирск: Наука, 1981.

## SIMULATION OF ACETYLENE FORMATION FROM METHANE IN A PLASMA JET

**I. V. Bilera<sup>a</sup>, Yu. A. Lebedev<sup>a\*</sup>, A. Yu. Titov<sup>a</sup>, I. L. Epstein<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia*

<sup>\*</sup>*E-mail: lebedev@ips.ac.ru*

This work is devoted to the numerical modeling of the reaction of methane conversion to acetylene under plasma-jet pyrolysis conditions and a comparison of the obtained results with the available experimental data. The calculations were performed within the framework of the ideal plug-flow reactor model for atmospheric pressure. The analysis of the main processes of methane decomposition and acetylene formation was carried out in cases where either hydrogen or methane was used as a plasma-forming gas. The results of calculations of the main products of methane decomposition (hydrogen and acetylene) agree quite well with the experimental data.

*Keywords:* thermal plasma, simulation, kinetics, methane, acetylene

### REFERENCES

1. Antonov V.N., Lapidus A.S. Acetylene production. M.: Chemistry, 1970. 416 p.
2. Temkin O.N., Shestakov G.K., Treger Yu.A. Acetylene: Chemistry. Mechanisms of reactions. Technology. M.: Chemistry, 1991. 416 p.
3. Pässler P., Hefner W., Buckl K. et al. Acetylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008; <https://doi.org/10.1002/14356007.a01097.pub3>
4. Shlyapin D.A., Afonassenko T.N., Glyzdova D.V. et al. // Catalysis in Industry, 2022. V. 14. № 3. P. 251.
5. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Maximov A.L. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. № 9. P. 989.
6. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V. // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. № 1. P. 1.
7. Maretina I.A. // Russ. J. Appl. Chem. 1996. V. 69. № 3. P. 311.
8. Maretina I.A., Trofimov B.A. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 7. P. 591.
9. Slovetskii D.I., Mankelevich Yu.A., Slovetskii S.D., Rakhimova T.V. // High Energy Chemistry. 2002. V. 36. № 1. P. 44.
10. Kinetics and thermodynamics of chemical reactions in low-temperature plasma. Ed. by L.S. Polak. M.: Nauka, 1965. 255 p.
11. Bilera I.V., Lebedev Y.A. // Petroleum chemistry. 2022. V. 62. № 4. P. 329.
12. Dors M., Nowakowska H., Jasinski M., Mizeraczyk J. // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 2. P. 313.
13. Hughes K.J., Turanyi T., Clague A.R., Pilling M.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. № 9. P. 513.
14. Cheng Y., Li T., Rehmet C. et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 315. P. 324.
15. An H., Cheng Y., Li T., Cheng Y. // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 172. P. 195.
16. Wang H., You X., Joshi A.V. et al. Law, USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Compounds. [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm), May 2007.
17. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. // Comb. Flame. 2000. V. 121. P. 122.
18. Ma J., Su B., Wen G. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 48. P. 22689.
19. Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. et al. // Comb. Flame. 1998. V. 114. № 1–2. P. 192–213.
20. Holmen A., Rokstad O.A., Solbakken A. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1976. V. 15. № 3. P. 439.
21. Zhang H., Wang W., Li X. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 345. P. 67.
22. Heijkers S., Aghaei M., Bogaerts A. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 13. P. 7016.
23. Rvasio S., Cavallotti C. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 84. P. 580.
24. Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. № 1. P. 625.
25. Shao C., Kukkadapu G., Wagnon S.W. et al. // Comb. Flame. 2020. V. 219. P. 312.
26. Kozlov G.I., Khudyakov G.N., Kobzev Yu.N. // Petroleum Chem. U.S.S.R. 1967. V. 7. № 1. P. 83.
27. Kobzev Yu.N., Kozlov G.I., Khudyakov G.N. // High Energy Chem. 1970. T. 4. No. 6. P. 519.
28. Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Bilera I.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. 214007.
29. GRI-Mech 3.0. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>
30. Wang H., Frenklach M. // Comb. Flame. 1997. V. 110. P. 173
31. Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 193.
32. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. // Comb. Flame. 1998. V. 114. № 1–2. P. 149.
33. Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 95.
34. Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 105.
35. Emanuel N.M., Knorre D.G. Course of chemical kinetics. M.: Vysshaya shkola, 1974, 399 p.
36. Frank-Kamenetsky D.A. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. M.: Nauka, 1987.

37. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L.* // Plasma Chem. Plasma Processing. 2019. V. 39. № 4. P. 787.
38. *Frenklach M., Wang H.* // Proc. Comb. Inst. 1991. V. 23. P. 1559.
39. *Shterenberg A.M.* // Vestnik Samarsk. Univer. Phys.-Math. Ser. 1998. P. 55 (in Russian).
40. *Winters H.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 3462.
41. *Cacciatore M., Capitelli M., Dilonardo M.* // Chem. Phys. 1978. V. 34. P. 193.
42. Morgan Database (2014). [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net). Retrieved 29 Aug 2014
43. *Janev R., Reiter D.* // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780–829.
44. *Starikovskiy A., Aleksandrov N.* // Progr. Energy Combust. Science. 2013. V. 39. P. 61.
45. *Wang W., Snoeckx R., Zhang X. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2018. V. 122. № 16. P. 8704.
46. *Ovsyannikov A.A.* Chemical reactions in turbulent flows of low-temperature plasma in the collected papers “Low-temperature plasma 3”. Ed. by L.S. Polak and Yu.A. Lebedev. Novosibirsk: Nauka, 1981.

УДК 544.52

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СТИРИЛИЗОКСАЗОЛОВОГО  
КРАСИТЕЛЯ С АЛЬБУМИНОМ© 2024 г. И. Д. Бурцев<sup>1, \*</sup>, Д. А. Василенко<sup>2</sup>, Н. Е. Астахова<sup>2</sup>,  
Е. Б. Аверина<sup>2</sup>, А. В. Трофимов<sup>1, 3</sup>, В. А. Кузьмин<sup>1, 4</sup><sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный, Россия<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*Email: burtsevid@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

DOI: 10.31857/S0023119324030082 EDN: UUATPW

## ВВЕДЕНИЕ

Производные изоксазола представляют собой соединения, обладающие перспективными фотохимическими характеристиками. Различные модификации молекул данного класса позволяют варьировать их свойства [1, 2]. Так, введение ароматических заместителей и нитрогруппы приводит к bathochromному смещению поглощения и флуоресценции, а также обуславливает повышение фотоактивности [3]. Включение в структуру молекул таких лигандов, как краун-эфир способствует образованию комплексов с ионами металлов и повышению флуоресценции [4]. Таким образом, данные соединения находят применение в качестве флуоресцентных меток и сенсоров на различные ионы металлов в клеточной среде [5, 6].

Альбумин является основным компонентом плазмы крови и способен осуществлять доставку лекарственных соединений, в частности фотовизуализаторов в клетки [7]. Определение констант связывания новых синтетических красителей с альбу-

мином позволяет охарактеризовать их возможный путь внутриклеточного транспорта [8].

Целью настоящей работы было получение спектрально-кинетических характеристик комплексов нитроизоксазола 16-({5-[(E)-2-нафто[2,1-b]фуран-2-илвинил]-4-нитроизоксазол-3-ил}карбонил)-1,4,7,10,13-пентаокса-16-азациклооктадекана, далее – флуорофор, с альбумином. Флуорофор был получен с использованием разработанного нами ранее метода, основанного на реакции конденсации 5-метил-4-нитроизоксазолов с ароматическими альдегидами [2]. Исходный краунсодержащий 5-метил-4-нитроизоксазол был синтезирован реакцией ацилирования 18-азакраун-6 хлорангидридом 4-нитро-5-метилизоксазол-3-карбоновой кислоты.

Флуорофор был охарактеризован методом ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, его состав подтвержден масс-спектром высокого разрешения (HRMS-ESI). <sup>1</sup>H NMR (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.55–3.75 (м, 20H, 10CH<sub>2</sub>), 3.80–3.94 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 7.51–7.56 (м, 1H, CH), 7.57 (с, 1H, CH), 7.61–7.66 (м, 1H, CH), 7.68 (д, <sup>3</sup>J = 16.0 Гц, 1H, CH=), 7.65–7.70 (м, 1H, CH),



7.73 (д,  $^3J = 16.0$  Гц, 1H, CH=), 7.88–7.84 (м, 1H, CH), 7.92–7.97 (м, 1H, CH), 8.10–8.16 (м, 1H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  46.7 ( $\text{CH}_2$ ), 50.0 ( $\text{CH}_2$ ), 69.35 ( $\text{CH}_2$ ), 69.43 ( $\text{CH}_2$ ), 70.60 ( $2\text{CH}_2$ ), 70.62 ( $\text{CH}_2$ ), 70.70 ( $\text{CH}_2$ ), 70.74 ( $\text{CH}_2$ ), 70.8 ( $2\text{CH}_2$ ), 70.9 ( $\text{CH}_2$ ), 109.1 (CH), 112.3 (CH), 112.9 (CH), 123.5 (CH), 124.5 (C), 125.6 (CH), 126.6 ( $\text{CNO}_2$ ), 127.5 (CH), 127.6 (C), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (C), 151.7 (C), 154.2 (C), 154.7 (C), 158.9 (C), 166.2 (C). HRMS-ESI ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ): Найдено: 618.2051. Вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Na}^+$ : 618.2058.

В качестве модели для изучения фотохимических свойств красителя в биологических средах рассматривается его взаимодействие с бычьим сывороточным альбумином (БСА).

Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV3101PC (Япония) в кварцевых кюветах  $1 \times 1$  см. Флуоресценцию и кинетику гибели флуоресценции комплексов исследовали методом коррелированного по времени счета единичных фотонов (TCSPC) с помощью спектрофлуорометра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Для регистрации флуоресценции использовался фотоумножитель HCP 14-3500 NEG (FuG Electronic GmbH, Германия). Возбуждение флуоресценции нитроизоксазола проводили светодиодом  $\lambda_{\text{возб}} = 430$  нм. Времена жизни флуоресценции рассчитывались по мультиэкспоненциальной модели в соответствии с уравнением [9]:

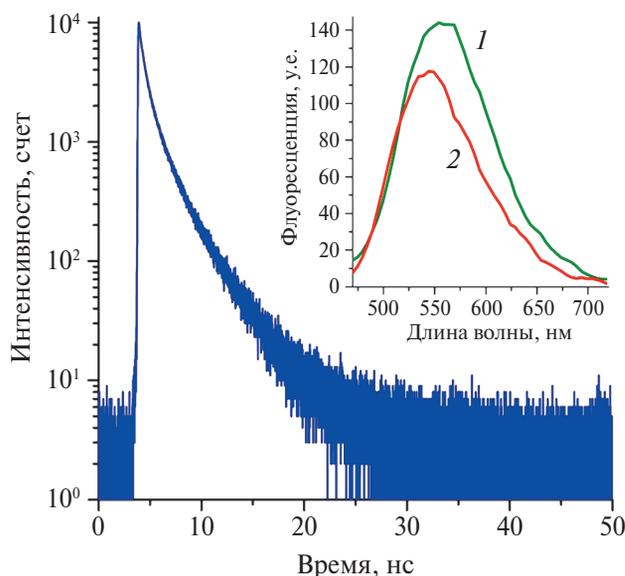
$$I = \sum A_i \exp(-t/\tau_i),$$

где  $A_i$  – амплитуда,  $\tau_i$  – время жизни  $i$ -й компоненты,  $n$  – количество компонент. Качество аппроксимации оценивали по критерию  $\chi^2$  (близкий к 1 для наилучшей аппроксимации).

Константа связывания красителя с бычьим сывороточным альбумином (БСА) определялась методами разгорания флуоресценции и изменения оптической плотности поглощения. Флуоресценция регистрировалась в растворе БСА в фосфатном буфере (рН 7.4) при возбуждении на 430 нм. Спектры поглощения регистрировались в области 350–600 нм, спектры флуоресценции регистрировались в диапазоне 450–830 нм. Полученные данные были обработаны в соответствии с уравнением:

$$P - P_0 = P_{\text{max}} \times [\text{БСА}] / (K_d + [\text{БСА}]),$$

где  $P_0$  – поглощение при 450 нм или интенсивность флуоресценции красителя ( $1 \times 10^{-6}$  М) при 550 нм (фотовозбуждение при 430 нм) в отсутствие БСА,  $P$  – поглощение или интенсивность флуоресценции в присутствии БСА ( $0 - 2 \times 10^{-4}$  М),  $P_{\text{max}}$  – погло-



**Рис.** Кинетика гибели флуоресценции комплекса при 550 нм (возбуждение 450 нм) флуорофора ( $1 \times 10^{-6}$  М) и БСА ( $1 \times 10^{-4}$  М) в фосфатном буфере. На врезке спектры флуоресценции двух комплексов краситель-БСА (1 и 2 соответственно), которым соответствуют времена жизни флуоресценции  $\tau_1 = 3.2$  нс и  $\tau_2 = 1.2$  нс.

щение или интенсивность флуоресценции пробы с максимальным количеством БСА,  $[\text{БСА}]$  – концентрация альбумина,  $K_d$  – константа диссоциации комплекса краситель-альбумин ( $K_b$  – константа связывания,  $K_b = 1/K_d$ ).

При добавлении БСА в раствор красителя в водной среде наблюдается последовательное увеличение интенсивности основной полосы поглощения красителя при 450 нм, а также уменьшение полосы поглощения при 380 нм, соответствующей поглощению димера красителя, образующегося в водной среде. Спектры флуоресценции, зарегистрированные для аналогичных проб, характеризуются значительным ростом интенсивности флуоресценции красителя при 550 нм.

Константы связывания, рассчитанные по спектрам поглощения и флуоресценции, близки по значению и составили  $K_b = (1.7 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ , что свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии флуорофора с молекулой альбумина. Увеличение флуоресценции при комплексообразовании указывает на повышение жесткости структуры молекулы красителя в комплексе с альбумином, что уменьшает вклад колебательной релаксации в механизм гибели синглетновозбужденной молекулы флуорофора в комплексе. Кинетика гибели флуоресценции комплекса при 550 нм флуорофора ( $1 \times 10^{-6}$  М) и БСА ( $2 \times 10^{-4}$  М) в растворе характери-

зается двумя временами жизни  $\tau_1 = 3.2$  нс и  $\tau_2 = 1.2$  нс (рис. 1), что указывает на образование двух флуоресцирующих комплексов, образованных между флуорофором и двумя различными сайтами связывания в молекуле альбумина. Спектрально-кинетический расчет времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии (TRES), выполненный в программе EasyTau 2 (PicoQuant), указывает на примерно равный вклад этих двух сайтов в комплексообразование флуорофора с альбумином.

Таким образом показано, что увеличение флуоресценции флуорофора обусловлено образованием двух комплексов с молекулой альбумина. Флуорофоры на основе исследованного стирилового красителя могут быть использованы для флуоресцентного анализа биомакромолекул.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Синтез флуорофора был выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-00058. Спектральные измерения выполнены на базе коллективного научного центра

ИБХФ РАН “Новые материалы и технологии” государственная программа РФ №122041400114-2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadchikova E., Safronov N., Beliaev N. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 7. P. 3192.*
2. *Sadovnikov K., Vasilenko D., Gracheva Yu. et al. // ChemistrySelect. 2023. V. 8. № 20. e202300830.*
3. *Chen M.-C., Chen D.-G., Chou P.-T. // ChemPlus-Chem. 2021. V. 86. № 1. P. 11.*
4. *Lebedeva A., Fedorova O., Tsvetkov V. et al. // Dyes and Pigments. 2018. V. 157 P. 80.*
5. *Moiola M., Bova A., Crespi S. et al. // Chemistry Open. 2019. V. 8. № 6. P. 770.*
6. *Sato K., Kawasaki A., Karuo Y. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. V. 16. P. 1411.*
7. *Larsen M., Kuhlmann M., Hvam M. et al. // Mol. Cell. Ther. 2016. V.4. P. 3.*
8. *Sedov I., Nikiforova A., Khaibrakhmanova D. // Biophysica. 2021. V. 1. № 3. P. 344.*
9. *Burtsev I., Dubinina T., Egorov A. et al. // Dyes and Pigments. 2022. V. 207. P. 110690.*

**COMPLEXATION OF STYRYL ISOXAZOLE DYE WITH ALBUMIN****I. D. Burtsev<sup>1</sup>, D. A. Vasilenko<sup>2</sup>, N. E. Astakhova<sup>2</sup>, E. B. Averina<sup>2</sup>,  
A. V. Trofimov<sup>1,3</sup>, V. A. Kuzmin<sup>1,4</sup>**<sup>1</sup>*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS (IBCP RAS), Moscow, Russia*<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*<sup>3</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia*<sup>4</sup>*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia**\*Email: burtsevid@gmail.com*

## REFERENCES

1. *Sadchikova E., Safronov N., Beliaev N. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 7. P. 3192.*
2. *Sadovnikov K., Vasilenko D., Gracheva Yu. et al. // ChemistrySelect. 2023. V. 8. № 20. e202300830.*
3. *Chen M.-C., Chen D.-G., Chou P.-T. // ChemPlus-Chem. 2021. V. 86. № 1. P. 11.*
4. *Lebedeva A., Fedorova O., Tsvetkov V. et al. // Dyes and Pigments. 2018. V. 157 P. 80.*
5. *Moiola M., Bova A., Crespi S. et al. // Chemistry Open. 2019. V. 8. № 6. P. 770.*
6. *Sato K., Kawasaki A., Karuo Y. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. V. 16. P. 1411.*
7. *Larsen M., Kuhlmann M., Hvam M. et al. // Mol. Cell. Ther. 2016. V.4. P. 3.*
8. *Sedov I., Nikiforova A., Khaibrakhmanova D. // Biophysica. 2021. V. 1. № 3. P. 344.*
9. *Burtsev I., Dubinina T., Egorov A. et al. // Dyes and Pigments. 2022. V. 207. P. 110690.*